



# Rôle des contacts adhésifs et frottants dans la rhéologie des suspensions non-browniennes

Duncan Gilbert

## ► To cite this version:

Duncan Gilbert. Rôle des contacts adhésifs et frottants dans la rhéologie des suspensions non-browniennes. Mécanique [physics]. Université Côte d'Azur, 2021. Français. NNT : 2021COAZ4078 . tel-03438938

HAL Id: tel-03438938

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03438938>

Submitted on 22 Nov 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} + \mathbf{f}$$

$$e^{i\pi} + 1 = 0$$

# THÈSE DE DOCTORAT

Rôle des contacts adhésifs et frottants  
dans la rhéologie des suspensions  
non-browniennes

**Duncan GILBERT**

Institut de Physique de Nice (INPHYNI)

**Présentée en vue de l'obtention  
du grade de docteur en Physique  
d'Université Côte d'Azur**

**Dirigée par :** Élisabeth LEMAIRE

**Co-dirigée par :** Rudy VALETTE

**Soutenue le :** 21 octobre 2021

**Devant le jury, composé de :**

Marguerite BIENIA,  
Maitre de conférences, ENSIL-ENSCI  
Guillaume OVARLEZ,

Directeur de recherches, LOF

Philippe COUSSOT,

Professeur, Ecole des Ponts

Arnaud POULESQUEN,

Ingénieur de recherche, CEA Marcoule

Romain MARI,

Chargé de recherche, LIPhy Grenoble



# Rôle des contacts adhésifs et frottants dans la rhéologie des suspensions non-browniennes

**Jury :**

## **Rapporteurs**

Marguerite BIENIA, Maitre de conférences, ENSIL-ENSCI, UMR 7315

Guillaume OVARLEZ, Directeur de recherches, LOF, UMR 5258

## **Examinateurs**

Philippe COUSSOT, Professeur, Ecole des Ponts, UMR 8205

Romain MARI, Chargé de recherche, LIPhy, Grenoble

Arnaud POULESQUEN, Ingénieur de recherche, LCBC, CEA Marcoule

## **Directrice de thèse**

Elisabeth LEMAIRE, Directeur de recherches, INPHYNI, UMR 7010

## **Co-Directeur de thèse**

Rudy VALETTE, Professeur, CEMEF, Mines de Paris, UMR 7635



# Rôle des contacts adhésifs et frottants dans la rhéologie des suspensions non-browniennes

La rhéologie des suspensions est un domaine qui a connu une petite révolution il y a une dizaine d'années. La mise en évidence de contacts solides entre les particules a permis d'ouvrir la voie à de nombreux travaux mêlant notamment rhéologie et tribologie. La présence de rhéofluidification dans les suspensions non-browniennes concentrées est un phénomène qui est souvent observé. L'origine de ce phénomène peut être double, soit il provient de la friction entre les particules qui varie avec la contrainte soit il provient de la présence d'adhésion. A ce jour, aucune étude n'a permis de mettre en évidence l'impact de l'élasticité des particules sur la rhéofluidification de ces systèmes. Dans ce contexte, je propose dans cette thèse une étude expérimentale de l'impact de l'élasticité et de la forme des particules sur la rhéofluidification de suspensions non-browniennes frictionnelles et frictionnelles-adhésives. Je montre ainsi que le comportement des suspensions de particules molles en absence d'adhésion est comparable à celui des suspensions de sphères rigides frictionnelles dans la limite où la déformation des particules ne peut pas contribuer à l'écoulement. Si c'est le cas, il semble que le comportement soit piloté par le module d'élasticité et la fraction volumique. Pour des suspensions de particules cubiques non-adhésives, je montre que la rhéologie est très différente de celle de suspensions de sphères, notamment avec l'apparition à basse fraction volumique d'une forte contribution des contacts. De plus, les fractions volumiques de Jamming sont très inférieures à celles de suspensions de sphères rigides. Dans un second temps j'étudie l'impact de la présence d'élasticité sur des suspensions adhésives de particules molles. Je retrouve expérimentalement une contrainte caractéristique d'adhésion qui semble cohérente avec la théorie JKR. De plus, il semble qu'une fois le régime adhésif passé, les suspensions montrent un comportement frictionnel. Enfin, pour chacun des systèmes précédents j'effectue des protocoles d'inversion de cisaillement afin de dissocier la contribution des forces de contact de la contribution des forces hydrodynamiques. Je confirme ainsi les observations effectuées en protocoles stationnaires. Je finis ce manuscrit en présentant la première observation expérimentale de la relaxation des forces de contact élastique entre les particules au moment d'une inversion. Cette contribution est positive du point de vue de l'écoulement et la viscosité présente un appendice au moment de l'inversion. Celui-ci nous donne accès à certaines grandeurs matériau comme le module d'élasticité de nos particules.

Mots clés : rhéologie, suspensions non-browniennes, suspensions concentrées, rhéofluidification, particules molles, friction, adhésion, inversion de cisaillement, particules cubiques

# Role of frictional and adhesive contact on non-Brownian suspension rheology

The rheology of suspensions is an area that underwent a small revolution ten years ago. The demonstration of solid contacts between the particles has paved the way for numerous studies combining rheology and tribology in particular. The presence of shear-thinning in concentrated non-Brownian suspensions is a phenomenon that is often observed. The origin of this phenomenon can be twofold, either it comes from the friction between the particles which varies with the stress, or it comes from the presence of adhesion. To date, no study has demonstrated the impact of particle elasticity on the shear-thinning of these systems. In this context, I propose in this thesis an experimental study of the impact of elasticity and particle shape on the shear-thinning of non-Brownian frictional and frictional-adhesive suspensions. I thus show that soft particles suspension behaviour in the absence of adhesion is comparable to frictional hard-sphere suspension behaviour in the limit where the deformation of the particles cannot contribute to the flow. If so, it seems that the behaviour is driven by the modulus of elasticity and the volume fraction. For suspensions of non-adhesive cubic particles, I show that the rheology is very different from that of spheres suspensions. Particularly with the appearance at low volume fraction of a strong contribution from contacts. In addition, the jamming volume fractions are much lower than those of hard spheres suspensions. Secondly, I study the impact of elasticity on adhesive suspensions of soft particles. I experimentally find a characteristic adhesion constraint that seems consistent with JKR's theory. In addition, it appears that once the adhesive regime has passed, the suspensions show frictional behaviour. Finally, for each of the previous systems, I perform shear inversion protocols to dissociate the contribution of contact forces from the contribution of hydrodynamic forces. I thus confirm the observations made in stationary. I finish this manuscript by presenting the first experimental observation of the relaxation of the elastic contact forces between particles upon shear reversal. This contribution is positive from the point of view of flow and the viscosity shows a relaxation at very short time following the shear reversal. This gives us access to certain material quantities such as the modulus of elastic particles.

Key words : rheology, non-Brownian suspension, concentrated suspension, shear-thinning, soft particles, friction, adhesion, shear reversal, cubic particles

## Remerciements

Je souhaite commencer par remercier Elisabeth LEMAIRE, la cheffe, la patronne, le moteur, celle qui m'a accompagné pendant toute ma thèse. Un manageur hors pair et surtout une scientifique incroyablement forte. Elle est 'dure, mais juste' et c'est surtout une scientifique intègre comme on aimerait en voir partout. Tu m'as tout appris, j'espère pouvoir un jour te rendre un centième de ce que tu m'as donné.

Merci à mon Co-directeur Rudy VALETTE qui a su nous accompagner au maximum pendant ces trois ans. Ta classe et ton charisme n'ont d'égale que ta qualité relationnelle et ton talent de scientifique.

Je pense avoir eu le meilleur encadrement que j'aurais pu espérer, merci à vous deux.

Un grand merci aux rapporteurs ainsi qu'aux membres du jury d'avoir accepté de lire et de critiquer mon travail de thèse.

Je souhaite aussi remercier,

Christophe d'Angelo, le 'bro', le râleur, le ronchon, le gaucho de droite. On a vécu nos galères et nos joies ensembles, une sorte de mariage en CDD. Profite, j'écris ça le premier jeudi du mois.

Enzo d'Ambrosio, petit ange parti trop tôt. On aura bien rigolé mais toutes les bonnes choses ont une fin et si on voulait que notre thèse en ait une, il fallait se séparer.... \*Je t'attends comme si t'allais rentrer.... Tu vas me manquer.... Tu vas me manqueeeeer...\*,

Michel Ours et Greta Boubi, petits anges arrivés trop tard, merci pour tous les bons moments et les petits plats incroyables,

Jordy Queiros Campos Bate forte o tambor, Eu quero é tic, tic, tic, tac. Arrivé portugais reparti compatriote,

Guillaume Giombini, mon pote,

Lorenzo Betti, mon voisin de cellule, qui m'entendait chanter et faisait semblant de rien,

Tous les doctorants, post-docs et stagiaires qui font la vie du laboratoire et avec qui on a passé des supers moments,

François Peters, pour ton temps, ta patience et ta pédagogie,

Lolo Lobry, pour ton papier que je cite 107 fois dans cette thèse et pour ton humour,

Fred Blanc, pour m'avoir convaincu (merci seigneur) d'utiliser python et pour ton aide à Bordeaux,

Sandra Bosio, la cheffe de l'atelier, pour ton efficacité et ta bonne humeur,  
Celine Cohen, pour ton aide pendant la fabrication de nos particules et tes conseils,  
Franck Celestini, pour le soutien moral et en outillage,

Nicolas Sbirrazzuoli et Emilie Forestier pour les manipes de DMA et DSC,  
Madalena et Illona pour l'aide administrative dans ce monde impitoyable qu'est le  
CNRS/UCA,  
Cyril, pour ton aide et ta bonne humeur,  
Guillaume Huyet, le directeur de l'InPhyNi pour son accueil dans son laboratoire,  
Marianne Peters, pour les petites discussions au coin du feu quand tu attendais le pa-  
triarche,  
Leonard, Mattéo et Louis, partis argents pour finir diamants, pour les moments de dé-  
tente,  
Tout le laboratoire InPhyNi, pour la bonne ambiance et le soutien,  
Pour finir, Je voudrais remercier,  
Nico, mon frère d'une autre mère, d'aussi loin que je me rappelle tu as toujours été là,  
Hervé, pour ton accueil et ton soutien depuis toujours,  
Matthieu, Guillaume et Mathis avec qui j'ai passé mes soirées geek et mes soirées pas  
geek,  
Lucas, Dylan, Ben, Pasquini, Flora, Franck et Marion, ma seconde famille de La Crau,  
Titi, mon ami loin des yeux mais pas loin du cœur,  
Mes deux sœurs et mon frère, dont je suis super fier et que j'aime de tout mon cœur,  
Mes trois neveux, dont je suis encore plus fier et que j'aime de tout mon cœur,  
Mon père, pour le soutien et le support qu'il a pu être tout au long de ma vie,  
Ma mère, la meilleure mère du monde, qui a supporté au mieux quatre enfants et fait  
de notre famille nombreuse une famille unie, merci pour tout,  
Ma future femme, Caroline, avec qui j'ai tout vécu, et avec qui je souhaite tout vivre,  
je t'aime.

A mamie T., tu me manques,

# Sommaire

Glossaire ..... XIII

Introduction ..... XVII

## Chapitre I, Généralités :

1	Généralités sur la rhéologie .....	3
1.1	Généralités pour un cisaillement simple .....	3
1.2	Glissement aux parois.....	6
1.3	Ecoulement plan-plan rotatif.....	7
1.4	Fluides non-newtoniens .....	9
1.4.1	Variation en fonction du taux de cisaillement.....	9
1.4.2	Variation en fonction du temps (thixotropie).....	10
1.4.3	Fluide à seuil.....	10
1.4.4	Contraintes normales .....	11
2	Généralités sur la rhéologie des suspensions non-browniennes.....	13
2.1	La viscosité et la fraction volumique .....	13
2.2	Le mouvement brownien .....	18
2.3	L'inertie dans un système .....	19
2.4	Forces hydrodynamiques .....	20
2.5	Forces de friction .....	21
2.6	Forces colloïdales .....	22
2.7	La sédimentation .....	23
2.8	Structuration et glissement aux parois.....	24
2.9	Effets non-newtoniens dans les suspensions.....	25
2.9.1	Rhéofluidification: Origine frictionnelle .....	29
2.9.2	Rhéofluidification: Origine adhésive .....	32
2.10	Inversion de cisaillement et effets instationnaires .....	34
3	Généralités sur la fabrication de particules .....	37
3.1	Choix du matériau.....	38

3.2	Système de fabrication microfluidique.....	40
3.2.1	Les gouttes satellites.....	42
3.2.2	Les gouttes principales.....	42
3.2.3	La fabrication de particules de PDMS par voie microfluidique.....	43
3.3	Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques.....	44
3.3.1	Contact de Hertz .....	44
3.3.2	Théorie JKR pour l'adhésion.....	45
3.3.3	Notions de friction .....	46

## Chapitre II, Suspensions frictionnelles :

1	Particules semi-rigides frictionnelles non adhésives .....	51
1.1	Caractérisation des particules et du fluide suspendant .....	52
1.2	Rhéologie à 30°C et modèle de friction.....	57
1.3	Rhéologie de 30°C à 100°C ( $T_g - 5^\circ C$ ) .....	61
1.4	Rhéologie proche de la transition vitreuse.....	67
2	Suspension de particules molles frictionnelles .....	73
2.1	Introduction .....	73
2.2	Suspension de particules d'hydrogel (Aquakeep).....	74
2.2.1	Protocole de fabrication des suspensions .....	74
2.2.2	Protocole de test répétable .....	77
2.2.3	Rhéologie de la suspension.....	79
2.2.4	Origine de la rhéofluidification sous le Jamming.....	85
2.3	Conclusions générales .....	90
3	Rhéologie de suspensions de particules cubiques.....	91

## Chapitre III, Suspensions frictionnelles-adhésives :

1	Fabrication et caractérisation de sphères de PDMS .....	101
1.1	Introduction .....	101
1.2	Déstabilisation de jet de silicone .....	102
1.3	Système millifluidique.....	104
1.3.1	Création de gouttes.....	105

1.3.2	Dispositif initial .....	106
1.3.3	Dispositif modifié .....	107
1.4	Stabilisation et réticulation de gouttes.....	109
1.4.1	Où ajouter le tensioactif et lequel choisir ?.....	111
1.5	Calibration complète du système.....	115
1.6	Propriétés Physico-Chimiques .....	118
1.6.1	Adhésion, densité et polydispersité.....	118
1.6.2	Indentation .....	120
1.7	Résumé du protocole de fabrication des sphères de PDMS.....	124
2	Suspensions frictionnelles-adhésives de particules molles.....	125
2.1	Introduction .....	125
2.2	Pré-print .....	128
 <b>Chapitre IV, Inversion de cisaillement (Shear reversal) :</b>		
1	Etude des inversions de cisaillement .....	147
1.1	Introduction aux inversions de cisaillement .....	147
1.2	Suspensions de sphères rigides et modèle de viscosité .....	152
1.2.1	Suspensions modèles de sphères rigides : Billes de Verre .....	152
1.2.2	Suspensions frictionnelles de TS80.....	157
1.2.3	Un modèle de viscosité dissociant Contact/Hydrodynamique? .....	164
1.3	Suspensions frictionnelles adhésives de PDMS .....	170
1.4	Cas des particules cubiques .....	178
1.5	Etude de la relaxation des forces de contact .....	185
1.6	Conclusions .....	197
 <b>Conclusion .....</b>		207
 <b>Bibliographie .....</b>		213



# Glossaire

JKR : théorie sur le contact adhésif proposée par Johnson, Kendall et Roberts [1]

PDMS : PolyDimethylSiloxane

DST : Discountinuous Shear Thickening

PMMA : Polymethylmethacrylate

DSC : Differential scanning calorimetry

DMA : Dynamic Mechanical Analysis

SDS: Sodium Dodecyl Sulfate

## Grandeurs matériau :

$\sigma$  : contrainte de cisaillement

$E$  : module d'élasticité / module d'Young

$G$  : module de cisaillement

$\mu$  : coefficient de friction

$\mu_r$  : coefficient de friction de roulement

$\mu_{glissement}$  : coefficient de friction de glissement

$\nu$  : coefficient de Poisson

$Y_o$  : contrainte limite de plastification

Tg : température de transition vitreuse

$T_\alpha$  : température de transition vitreuse trouvée par DMA

$Q_{eq}$  : quantité de solvant absorbée à l'équilibre par un hydrogel

$w_{12}$  : énergie d'adhésion

$F_{JKR}$  : force d'adhésion

$C_v$  : coefficient de dilatation

R : rayon de la géométrie plan du rhéomètre ou de la particule ou de la rugosité

$a$  : rayon de la particule

$\rho_p, \rho_f$  : densité des particules, densité du fluide suspendant

$\mu_{inf}$  : coefficient de friction à force normale infinie

## Variables :

$\eta$  : viscosité

$\dot{\gamma}$  : taux de cisaillement

$\gamma$  : déformation

$\phi_V$  : fraction volumique de solide/particules

$h, H$  : entrefer / gap

$\tau$  : tenseur des contraintes dû à la partie visqueuse du fluide

$\epsilon$  : déformation

N1, N2 : différences de contraintes normales

$p$  : pression isostatique  
 $\Gamma$  : couple de cisaillement  
 $F^{lub}$  : force de lubrification  
 $\tau_{cinetique}$  : temps propagation de la quantité de mouvement  
 $\tau_{mvt}$  : temps propagation de la quantité de mouvement  
 $\eta_s$  : viscosité normalisée par la viscosité du fluide suspendant  
 $\eta_0$  : viscosité du fluide suspendant  
 $\eta^s(0^-), \eta^s(0^+)$  : viscosité directement avant et après l'inversion  
 $\eta_{min}^s, \eta_{min}$  : viscosité au minimum lors d'une inversion de cisaillement  
 $\eta_{init}^s, \eta_{init}$  : viscosité directement après l'appendice lors d'une inversion de cisaillement  
 $[\eta]$  : viscosité intrinsèque ( $[\eta] = 5/2$  pour des sphères dures)  
 $\eta_{hydr}^s, \eta_H$  : composante hydrodynamique de la viscosité  
 $\eta_{contact}^s, \eta_C$  : composante de contact de la viscosité  
 $\Delta\eta : \eta_s - \eta_{min}$ , amplitude d'une inversion  
 $Q$  : débit  
 $V$  : volume  
 $\lambda$  : rapport des viscosité (Tomotika, [2])  
 $a_c$  : aire de contact entre particules  
 $\delta$  : profondeur d'indentation  
 $F_N$  : force normale  
 $F_T$  : force tangentielle  
 $Di$  : diamètre du capillaire interne  
 $De$  : diamètre du capillaire externe  
 $Le$  : longueur du capillaire externe  
 $\phi_c$  : fraction volumique de Jamming prédite par la position des minimums d'inversion

### Paramètres de fit:

$k$  : consistance  
 $\sigma_o$  : contrainte seuil d'écoulement  
 $\sigma_c$  : fonction des contraintes seuil d'écoulement  
 $\alpha_o$  : paramètre de fit du modèle de Maron-Pierce [3]  
 $K_E, K_H$  : paramètre d'Einstein, de Huggins  
 $\phi_m$  : fraction volumique de Jamming d'une suspension (fonction de  $\sigma$  ou de  $\mu$ )  
 $\phi_m^{\text{Lobry}}$  : fraction volumique de Jamming prédites par L. Lobry et al. [4]  
 $\Delta\phi : \phi_V - \phi_m$   
 $\phi_c$  : fraction volumique critique à partir de laquelle le comportement d'une suspension est différent d'un comportement classique  
 $\mu_{inf}$  : coefficient de friction à force normale infinie  
 $L_c$  : force normale limite de plastification  
 $\sigma_c$  : contrainte caractéristique de plastification  
 $K_{contact}(\sigma)$  : paramètre du modèle de viscosité dissociée

**Nombres sans dimension :**

$R_e$  : nombre de Reynolds

$S_t$  : nombre de Stokes

$P_e$  : nombre de Péclet

$Na$  : nombre d'attraction

$C_a$  : nombre capillaire

$\Theta$  : nombre de Shield



# Introduction

Les suspensions sont des fluides complexes formés par l'ajout de particules solides dans un liquide suspendant. Cette définition très générale engendre une grande diversité de suspensions. Elles sont présentes dans beaucoup de problématiques industrielles (cosmétiques, peintures, béton, etc...), médicales (sang, graisse, etc...), du génie civil (transport de sédiment, éboulement, éruption, etc...) et il est donc nécessaire de bien comprendre leur rhéologie. La présence d'une phase solide dans une phase liquide rend les écoulements de ces systèmes très complexes. Les suspensions peuvent être rhéofluidifiantes, rhéoépaisissantes, thixotropes et éventuellement présenter un seuil d'écoulement. La compréhension de ces phénomènes nécessite une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques des deux constituants (liquide suspendant et particules).

Initialement, les premières descriptions de ces systèmes ont été faites en milieu dilué, là où les interactions entre particules n'apparaissent pas encore. Les travaux d'Einstein [5] ont permis de décrire la variation de la viscosité avec la fraction volumique en milieu très dilué. Ensuite, beaucoup plus tard, Batchelor & Green tiennent compte des interactions hydrodynamiques entre particules pour prédire la viscosité en régime semi-dilué [6]. Depuis, à cause de la complexité de ces systèmes, aucun travail analytique n'a pu être fait dans ce domaine. La viscosité d'une suspension diverge lorsque sa fraction volumique atteint la fraction volumique de Jamming. La suspension se comporte alors comme un solide et aucun écoulement n'est permis. Initialement, on pensait que la rhéologie des suspensions était uniquement contrôlée par les forces d'origine hydrodynamique avec des forces de lubrification qui empêchent le contact solide. Dans ce cas, seule compte la géométrie des particules, la viscosité du fluide suspendant et les interactions de type colloïdal. Cependant, très récemment, de nombreux travaux ont montré la présence de contacts solides entre les particules au sein d'une suspension [7], [8]. La présence de ces contacts augmente l'impact de la fraction volumique sur la viscosité des suspensions et nécessite de tenir compte de nombreux paramètres mécaniques et physico-chimiques comme l'élasticité des particules, leur plasticité et leur adhésion.

La mise en évidence de ces contacts a permis d'ouvrir la voie à de nombreuses recherches notamment sur les effets non-newtoniens dans les suspensions. La contrainte appliquée durant l'écoulement d'une suspension aura un impact sur sa viscosité à cause de la présence de ces contacts. Les forces associées à l'écoulement pourront entrer en compétition avec les forces répulsives que subissent des particules, par exemple stabilisées par des brosses de polymères ou des charges. Ainsi, quand la contrainte de cisaillement sera assez grande pour vaincre les forces répulsives, les particules entreront en contact, ce qui provoquera une forte augmentation de la viscosité [9]. Ce rhéoépaisissement est appelé DST (Discountinuous Shear Thickening) et apparaît pour une contrainte caractéristique qui décroît comme l'inverse du carré du rayon des particules. Dans notre cas,

la taille des particules sera assez grande pour considérer que le régime est toujours post-DST.

Dans ce second régime d'écoulement (post-DST) un phénomène intéressant peut se produire, la rhéofluidification. Elle a été observée pour la première fois dans le cas de suspensions non-adhésives dans l'étude expérimentale d'Acrivos et al. sur des suspensions concentrées de sphères rigides [10]. Plus tard, une étude expérimentale montrera un lien direct entre la variation du coefficient de friction entre les particules et la viscosité de la suspension [11]. Finalement, un modèle de rhéofluidification qui tire son origine d'un modèle de friction d'un contact unique permet de tenir compte de la variation du coefficient de friction avec la force normale pour expliquer la rhéofluidification dans les suspensions non-browniennes de particules frictionnelles rigides [4]. Une seconde origine de la rhéofluidification est possible : l'adhésion. La présence d'une force attractive luttant contre la séparation entre les particules engendre une rhéofluidification avec une contrainte caractéristique d'adhésion qui dépend des propriétés physico-chimiques des particules. Très récemment J.Richards et al. ont proposé un modèle de recrutement des contacts adhésifs selon une contrainte caractéristique d'adhésion [12]. Ce modèle permet d'extraire la contrainte caractéristique d'adhésion.

La compréhension de la rhéologie des suspensions concentrées simples de particules sphériques rigides s'améliore. Cependant, la majorité des systèmes naturels et industriels qui dont la rhéologie demanderait d'être mieux caractérisée sont des systèmes de particules facettées et/ou avec des rigidités variables. Notamment, tout un pan de la rhéologie industrielle consiste en la manipulation de suspensions de particules déformables. Il n'existe que très peu d'études sur l'impact de l'élasticité sur la rhéologie des suspensions. De même, la forme des particules peut très fortement influencer le contact et donc la viscosité. Notamment, F. Blanc et al. ont montré que les suspensions de particules facettées avaient des similarités avec les suspensions de sphères frictionnelles [13]. Mais ils ont aussi mis en évidence des différences notamment sur les fractions volumiques de Jamming, plus faibles pour des suspensions de particules facettées que pour des suspensions de particules sphériques. Dans ce contexte, nous souhaitons ajouter de la complexité aux suspensions frictionnelles et adhésives classiques de sphères rigides. Pour cela, nous souhaitons faire varier le module d'élasticité de particules sphériques frictionnelles et/ou adhésives afin de caractériser l'impact de la rigidité des particules sur les propriétés des suspensions. Nous allons aussi faire varier la forme des particules en étudiant des suspensions de cubes frictionnels.

Dans le **1<sup>er</sup>** chapitre, je propose un résumé de l'état de l'art sur la rhéologie des suspensions non-browniennes que j'accompagne d'un court résumé de l'état de l'art sur la fabrication et la caractérisation de particules. J'oriente cette seconde partie directement sur le type de fabrication et de caractérisation qui ont un intérêt pour notre étude. Dans le **2<sup>ème</sup>** chapitre, je propose trois études sur des suspensions frictionnelles. Je commence par présenter mes résultats sur un système de sphères frictionnelles d'élasticité contrôlée et variable dont les déformations engendrées par le cisaillement sont faibles. Ensuite j'étudie un système très déformable de particules sphériques d'hydrogel gonflées. Enfin je présente mes résultats sur des suspensions de cubes frictionnels. Dans le **3<sup>ème</sup>** chapitre, après avoir montré la méthode de fabrication millifluidique que j'ai mise en place pour fabriquer des particules sphériques de PDMS de module d'Young variable, je présente une étude comparative de trois systèmes frictionnels adhésifs. Des suspensions de billes de PDMS mou, de PDMS plus rigide et de verre afin de pouvoir étudier l'impact du module d'Young sur le contact adhésif et frictionnel. Finalement, dans le chapitre **4**, j'étudie chacun des systèmes présentés précédemment autour d'un protocole commun, les inversions de cisaillement. Je tente alors de montrer l'impact de l'élasticité et de l'adhésion sur la réponse transitoire de la viscosité lors d'une inversion de cisaillement. Dans un second temps, j'étudie plus en détail la présence d'un appendice au début des transitoires des systèmes élastiques qui correspond à la relaxation des forces de contact.



# Chapitre I

## Généralités

1	Généralités sur la rhéologie .....	3
1.1	Généralités pour un cisaillement simple .....	3
1.2	Glissement aux parois.....	6
1.3	Ecoulement plan-plan rotatif.....	7
1.4	Fluides non-newtoniens .....	9
2	Généralité sur la rhéologie des suspensions non-browniennes .....	13
2.1	La viscosité et la fraction volumique.....	13
2.2	Le mouvement brownien .....	18
2.3	L'inertie dans un système.....	19
2.4	Forces hydrodynamiques .....	20
2.5	Forces de friction .....	21
2.6	Forces colloïdales .....	22
2.7	La sédimentation .....	23
2.8	Structuration et glissement aux parois.....	24
2.9	Effets non-newtoniens dans les suspensions.....	25
2.10	Inversion de cisaillement et effet instationnaires .....	34
3	Généralités sur la fabrication de particules .....	37
3.1	Choix du matériau.....	38
3.2	Système de fabrication microfluidique.....	40
3.3	Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques.....	44



# 1 Généralités sur la rhéologie

## 1.1 Généralités pour un cisaillement simple

Par opposition à un solide, un fluide est un corps capable de se déformer à volonté afin d'occuper l'espace en prenant la forme de son contenant. On dit dans ce cas que le fluide s'écoule. Pour définir les propriétés d'un fluide, on peut commencer par comprendre comment se déforme un solide purement élastique via la loi de Hooke (équation 1).

$$\sigma = E \epsilon \quad (1)$$

Avec  $\sigma$  la contrainte,  $\epsilon$  la déformation et  $E$  le module d'Young

Le module d'Young définit la facilité qu'a le solide à se déformer sous contrainte, plus il est faible, plus il est facile à déformer. Dans le cas d'un fluide ce n'est plus la déformation qui est proportionnelle à la contrainte mais le taux de cisaillement. On schématise sur la Figure 1 un écoulement de cisaillement simple.

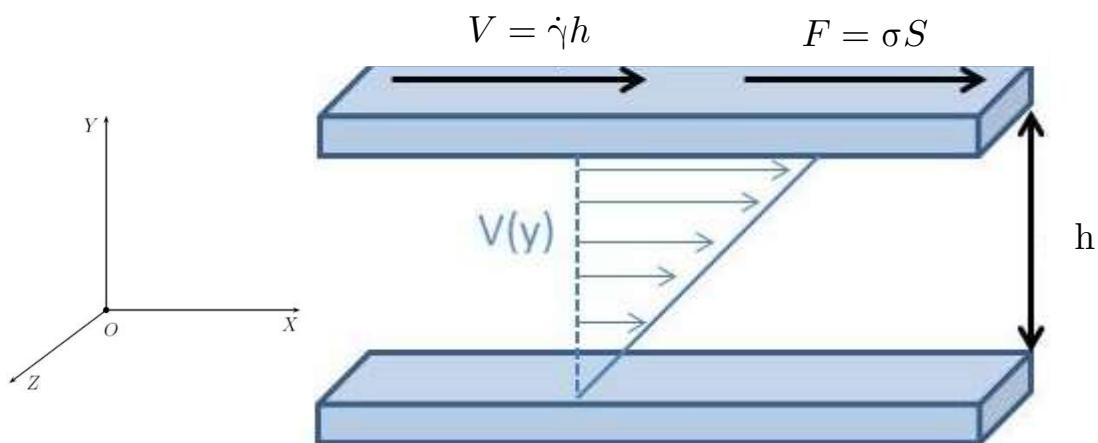


Figure 1 - Schéma d'un cisaillement simple

La paroi supérieure se déplace avec une vitesse  $V$  et entraîne avec elle un fluide. Ceci crée un gradient de vitesse (ou taux de cisaillement) homogène  $\dot{\gamma} = V/h$ . Dans cette configuration on peut utiliser la formule définissant l'écoulement d'un fluide:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2)$$

Avec  $\sigma$  la contrainte,  $\eta$  la viscosité dynamique et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement

Dans le cas où  $\eta$  est constant, le fluide sera appelé fluide newtonien.

Le concept de taux de cisaillement peut être généralisé en définissant un taux de cisaillement local en tout point du fluide que l'on notera  $\dot{\gamma}(y) = \frac{\partial V_x(y)}{\partial y}$ . Celui-ci permet de

définir un tenseur des contraintes  $\sigma$  dont les composantes s'écrivent de la façon suivante.

$$\sigma_{ij} = \eta(\dot{\gamma}) \frac{\partial V_i}{\partial x_j} \quad (3)$$

Dans le cas newtonien,  $\sigma_{xy}$  est proportionnel au taux de cisaillement par opposition au cas non-newtonien où la viscosité est une fonction de celui-ci.

Le tenseur des contraintes ainsi défini,  $\sigma_{ij}$  s'applique en tout élément de surface  $dS_j$  donnant ainsi l'élément de force  $dF_i$  dans la direction  $i$ .

Ce tenseur peut être séparé en introduisant le fait que le fluide subit une pression hydrostatique notée  $p$  telle que le tenseur  $P = -p\mathbf{I}$ , avec  $\mathbf{I}$  la matrice identité. Ainsi on peut généraliser l'écriture du tenseur des contraintes équation 4 :

$$\sigma = \tau - p\mathbf{I} \quad (4)$$

$\tau$  correspondant au tenseur des contraintes dues à la partie visqueuse du fluide.

Expérimentalement lorsque l'on utilise un rhéomètre à contrainte imposée on applique la contrainte  $\sigma$  et on mesure la vitesse de déplacement du fluide permettant de trouver la viscosité  $\eta$ . Cette expérience est à répéter pour plusieurs valeurs de contrainte/taux de cisaillement dans le cas d'un fluide non-newtonien.

Les trois grandeurs  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{zz}$  sont appelées contraintes normales. Afin de faire disparaître des équations la pression isotrope fixée par l'écoulement, on préfère parler de différences de contraintes normales en écrivant :

$$\begin{aligned} N1 &= \sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \tau_{xx} - \tau_{yy} \\ N2 &= \sigma_{yy} - \sigma_{zz} = \tau_{yy} - \tau_{zz} \end{aligned} \quad (5)$$

Prenons le cas d'un fluide newtonien, sous cisaillement simple, la diagonale de son tenseur des contraintes n'est remplie que par la pression isotrope ( $-p$ ).  $N1$  et  $N2$  sont donc nulles dans ce cas de figure. Généralisons maintenant l'écriture du tenseur du gradient de vitesse  $D$  que l'on décompose comme suit :

$$\begin{aligned} D_{ij} &= \frac{\partial V_i}{\partial x_j} = E_{ij} + w_{ij} \\ \text{Avec } E_{ij} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_i}{\partial u_j} + \frac{\partial V_j}{\partial u_i} \right) \text{ et } w_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_i}{\partial u_j} - \frac{\partial V_j}{\partial u_i} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

$E$  est la partie symétrique et représente les déformations du bloc de fluide, sa diagonale est composée des parties représentant les variations de volume. Dans le cas d'un fluide incompressible les éléments de la diagonale sont nuls.  $w$  est la partie antisymétrique du tenseur, elle est le témoin des rotations des blocs.

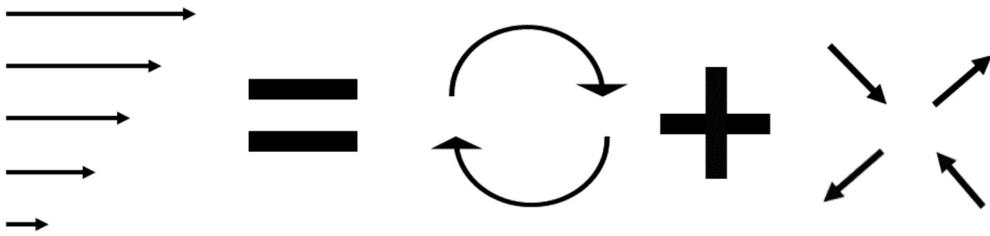
Encore une fois on peut prendre l'exemple d'un fluide newtonien et incompressible, ce qui nous donne l'équation constitutive [14]:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2 \eta \boldsymbol{E} \quad (7)$$

Appliquons-lui un cisaillement simple, c'est-à-dire un gradient de vitesse dans la direction  $y$  par exemple avec  $\mathbf{V}_x = \dot{\gamma} \mathbf{y}$ . Il se définit par la matrice :

$$\mathbf{L}_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ -\dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{E}_{ij} + \mathbf{w}_{ij} \quad (8)$$

Cette séparation en deux matrices nous permet de voir le cisaillement comme la superposition d'un écoulement élongationnel et d'une rotation (ici autour de l'axe  $z$ ). L'écoulement élongationnel crée un axe de compression et un axe de dilatation selon les diagonales du plan  $xy$  (comme montré sur le schéma ci-dessous).



En reprenant l'équation 4 et l'équation 7 on peut en déduire le tenseur des contraintes :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} -p & \eta \dot{\gamma} & 0 \\ \eta \dot{\gamma} & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \quad (9)$$

On voit bien que les grandeurs  $N1$  et  $N2$  dans ce cas sont nulles. Dans le cas plus général d'un fluide non-newtonien, le tenseur des contraintes s'écrit comme suit pour un écoulement de cisaillement simple :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} - p & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} - p & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} - p \end{pmatrix} \quad (10)$$

## 1.2 Glissement aux parois

En rhéologie, une approximation importante qui est faite est le non-glissement aux parois. Si la paroi se déplace à une vitesse  $V$  alors le liquide directement en contact avec elle se déplace aussi à cette vitesse permettant une continuité (Figure 2). C'est le cas pour la majorité des fluides dits « simples » avec des molécules de petite taille. Néanmoins pour des fluides plus complexes comme les suspensions par exemple cette approximation ne peut pas toujours être faite. On dit alors qu'il y a glissement aux parois avec  $U_{slip} = V - V_{fluid}$ , la vitesse de glissement.

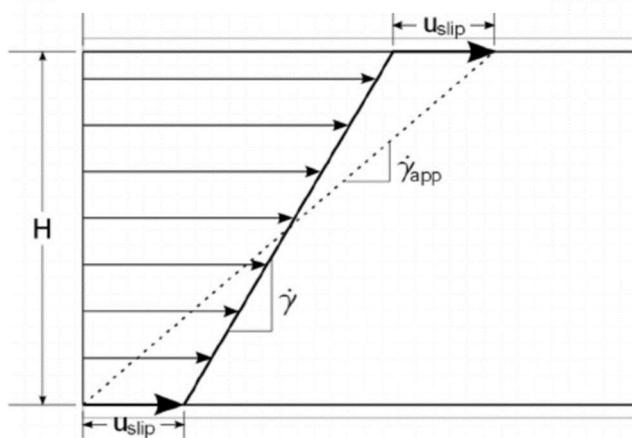


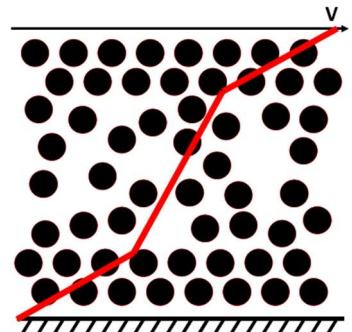
Figure 2 - Schéma du glissement aux parois dans un cisaillement simple

Dans ce cas on peut alors définir le taux de cisaillement réel tel que :

$$\dot{\gamma} = \frac{V - 2U_{slip}}{H} = \dot{\gamma}_{app} - 2U_{slip}/H \quad (11)$$

En faisant varier la taille de l'entrefer de notre expérience, il est ainsi possible de détecter ce glissement et de le caractériser. Les raisons du glissement dans les fluides complexes sont multiples et dépendent du système étudié. Dans le cas des suspensions, le glissement aux parois [15] peut s'expliquer par la structuration des particules (comme montré sur le schéma ci-contre).

En effet, une suspension concentrée de particules assez mono-disperses aura tendance à se structurer en strates au niveau des parois. Cette structuration va créer une diminution notable de la viscosité dans la région structurée qui induit une baisse non négligeable de la viscosité apparente dans cas où l'entrefer n'est pas très grand devant la taille de la partie stratifiée. Le nombre de couche de particules peut varier mais en moyenne il est de 3-4 couches de particules [16], [17]. Il faut donc que l'entrefer soit grand devant ce nombre, on choisit souvent un entrefer d'une taille d'une vingtaine de particules.



### 1.3 Ecoulement plan-plan rotatif

Le but d'un rhéomètre est de faire s'écouler un échantillon sur des durées longues avec des quantités de produit les plus faibles possible. Pour cela on utilise des mouvements circulaires qui permettent de solliciter en continu un même échantillon. Dans le cas d'une géométrie plan-plan, deux paramètres géométriques définissent le système, l'entrefer ( $h$ ) et le rayon de la géométrie ( $R$ ) (Figure 3). Il s'agit de deux disques coaxiaux avec souvent le disque du bas fixe (sauf dans le cas d'un rhéomètre contrarotatif) et le disque du haut mobile. La taille de l'entrefer est facilement modulable et l'ouverture de ce système permet de consulter en continu l'état de notre échantillon. Cependant, la surface libre créée à l'extérieur doit impérativement être maintenue par la capillarité afin d'éviter que l'entrefer ne se vide. Il est donc impossible de travailler à des entrefer trop grands (entrefer typique  $e < 3$  mm).

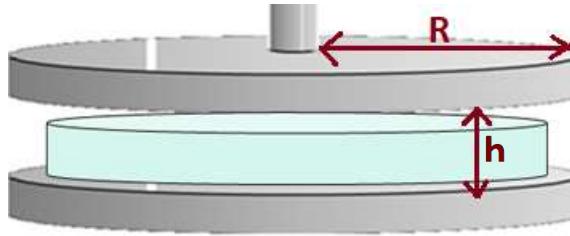


Figure 3 - Schéma d'un rhéomètre plan-plan

Le rhéomètre est capable de fixer un taux de cisaillement ou bien une contrainte (déformation imposée, contrainte imposée) et utilise des outils pour mesurer l'autre. Dans notre cas, le rhéomètre utilisé sera un Mars II [Thermofischer] à contrainte imposée. La contrainte est fixée par un moteur qui applique un couple précis et des capteurs optiques de grande précision mesurent le taux de cisaillement.

Le plan-plan permet d'avoir un entrefer de taille identique partout afin d'éviter les effets de structuration dans les suspensions. Cependant un inconvénient est que dans cette géométrie, le taux de cisaillement est non homogène. En effet :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r\Omega}{h} \quad (12)$$

La plupart des rhéomètres indiquent le taux de cisaillement au bord ( $r=R$ ). Le couple quant à lui est trouvé en intégrant la contrainte sur toute la géométrie et dans le cas d'un fluide newtonien on obtient :

$$\Gamma = \frac{\pi}{2} \sigma_R R^4 \quad (13)$$

En réalité, le rhéomètre applique un couple et il va utiliser la contrainte du cas newtonien pour calculer la viscosité grâce au taux de cisaillement mesuré au bord ( $r=R$ ).

Dans le cas non-newtonien, il faudra donc corriger cette contrainte en tenant compte du taux de cisaillement inhomogène dans l'entrefer. Pour cela on utilise la correction de Mooney-Rabinovitch :

$$\eta_{réel} = \eta_{app} \left( 1 + \frac{1}{4} \frac{d \ln(\eta_{app})}{d \ln(\dot{\gamma}(R))} \right) \quad (14)$$

Un autre problème récurrent en rhéométrie rotative se produit lorsque l'on tente des expériences instationnaires en inversion de cisaillement par exemple. On voit apparaître un effet d'inertie au moment de l'inversion de la contrainte qu'il faudra corriger grâce au théorème du moment cinétique.

$$I \frac{d\omega}{dt} = \Gamma - \alpha \omega \quad (15)$$

Le couple ressenti par le matériau sera égal à  $\Gamma - I \frac{d\omega}{dt}$  et il faudra alors recalculer la contrainte et la viscosité.

## 1.4 Fluides non-newtoniens

Un liquide non-newtonien est un fluide qui ne respecte pas une des règles exposées ci-dessous :

- Viscosité indépendante du temps de sollicitation
- Viscosité indépendante du taux de cisaillement appliqué
- Différences de contraintes normales toujours nulles

### 1.4.1 Variation en fonction du taux de cisaillement

Il existe quatre grands types de fluides du point de vue de la variation de leur viscosité en fonction du taux de cisaillement ou de la contrainte (Figure 4).

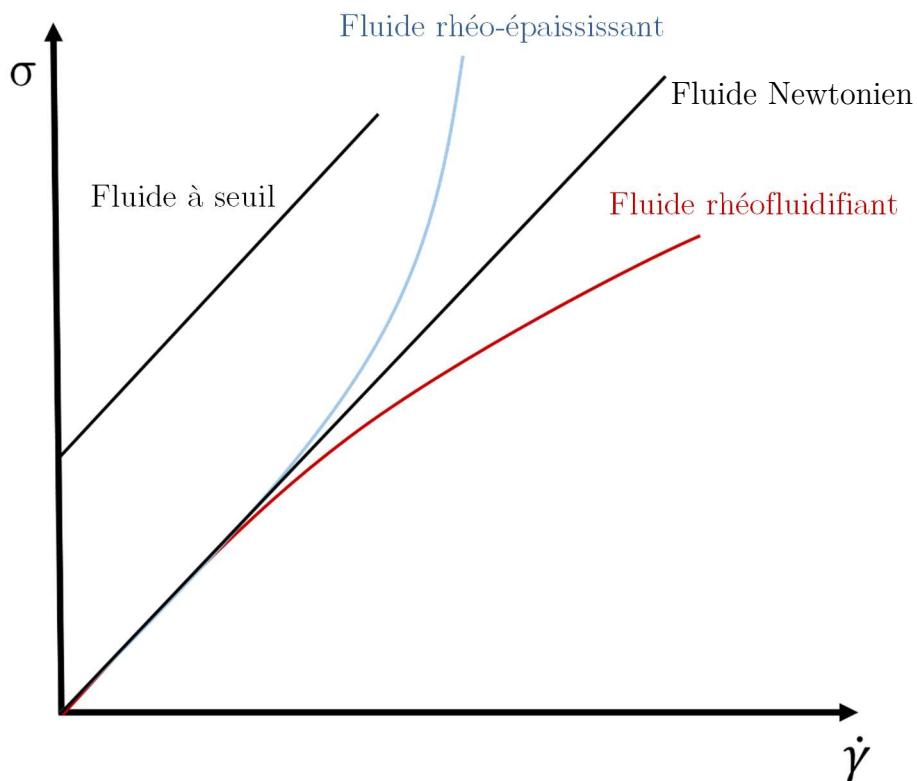


Figure 4 - Les types de fluide

Les fluides newtoniens, comme dit précédemment, ont une viscosité constante. Les rhéoépaisissants sont des fluides dont la viscosité augmente à mesure que le taux de cisaillement augmente par opposition aux rhéofluidifiants dont la viscosité diminue en fonction du taux de cisaillement. Le dernier type de liquide, le fluide à seuil, est défini par une incapacité à s'écouler si la contrainte appliquée ne dépasse pas une valeur critique appelée ‘seuil d’écoulement’.

La plupart du temps, on peut représenter le comportement d'un fluide non-newtonien par une loi de Herschel et Bulkley [18] :

$$\sigma = \sigma_o + k\dot{\gamma}^n \quad (16)$$

Dans le cas le plus simple où  $k = \eta$ ,  $\sigma_o = 0$  et  $n = 1$ , on retrouve le fluide newtonien. Avec  $k = \eta$  et  $n = 1$  le fluide sera appelé un fluide de Bingham.

### 1.4.2 Variation en fonction du temps (thixotropie)

On appelle effet thixotrope (anti thixotrope), le fait de la diminution (augmentation) de la viscosité au cours du temps à une contrainte constante. Cet effet instationnaire se retrouve dans de nombreux liquides complexes et plus généralement dans les suspensions. Il provient souvent d'un réarrangement de la microstructure au cours du temps mais pas seulement. Il peut s'agir aussi de l'effet de la sédimentation des particules ou bien de modification de paramètres physicochimiques comme la création de liaisons entre les grains dans les bétons par exemple. Cette notion très générique ne constitue pas en elle-même une caractéristique, mais est plutôt une conséquence d'un phénomène. Il faut alors réfléchir à son origine.

Beaucoup de phénomènes sont associés à de la thixotropie comme des effets transitoires entre deux contraintes dans les suspensions par exemple. Cependant, il semble bon de définir des limites concrètes à ce phénomène.

Dans la suite, lorsque je parlerai de thixotropie, je parlerai uniquement de la variation des paramètres physiques ou chimiques intrinsèques à la suspension qui engendrent une modification de la viscosité.

### 1.4.3 Fluide à seuil

Un fluide à seuil est un liquide qui ne s'écoule que sous l'application d'une contrainte supérieure à une contrainte critique que l'on appelle contrainte seuil. Par définition pour une contrainte inférieure à celle-ci, la viscosité diverge et tend vers l'infini, le liquide ne s'écoule pas et il est donc considéré comme un solide.

Pour une contrainte supérieure ou égale au seuil d'écoulement, le fluide s'écoule avec une viscosité finie [19]–[22]. Malgré une définition simple, la mesure du seuil fait débat [23]. On peut parler de deux méthodes au moins. La première et la plus simple à comprendre, consiste à effectuer une expérience de fluage à une contrainte donnée pendant un temps long afin de permettre au matériau d'atteindre une viscosité stationnaire. On trace alors la déformation au cours du temps et si celle-ci atteint une valeur constante, le matériau ne s'écoule plus et la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil. Il faut bien sur balayer plusieurs contraintes pour s'approcher au plus près de la valeur du seuil. Une seconde méthode consiste à mesurer  $G'$  et  $G''$  en effectuant une rampe de contrainte lors d'une expérience d'oscillation afin d'observer à quelle contrainte  $G'$  chute ce qui indique la fin d'un régime élastique et le début d'un régime visqueux.

#### 1.4.4 Contraintes normales

On appelle contraintes normales les contraintes orientées directement selon les axes principaux du système. On peut donc en définir trois dans un système en volume,  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{33}$ . Respectivement 1 représente la direction de la vitesse, 2 celle du gradient de vitesse et 3 selon la direction de la vorticité.

Les différences de contraintes normales peuvent avoir des conséquences sur les propriétés d'écoulement. Notamment, dans le cas des polymères cisailés par un barreau rotatif immergé, l'existence d'un  $N_1+2N_2$  (équation 5) positif va engendrer une montée du liquide le long du barreau (effet Weissenberg). La même expérience réalisée sur une suspension va provoquer l'effet inverse c'est-à-dire l'effondrement du liquide le long du barreau à cause de la présence d'un  $N_1+2N_2$  négatif.

Ces contraintes sont beaucoup mieux connues dans le cas des polymères parce qu'elles jouent un rôle très important dans la mise en forme industrielle des matériaux polymères.



## 2 Généralités sur la rhéologie des suspensions non-browniennes

### 2.1 La viscosité et la fraction volumique

Une suspension est un ensemble de particules solides immergées dans un liquide. La somme de ces deux éléments conduit à des propriétés inattendues à l'interface entre solide et liquide.

On peut modifier trois choses au moment de la confection d'une suspension, la première étant le fluide suspendant.

Il peut s'agir d'un fluide newtonien, c'est le plus souvent le cas dans les recherches fondamentales où l'on essaie de limiter le nombre de paramètres libres afin de maximiser la compréhension. Dans ce cas, la viscosité de ce fluide peut être changée sans modifier la viscosité relative de la suspension [24]. Cette proposition n'est vraie que si les deux fluides suspendants engendrent les mêmes propriétés de contact entre les particules. Ainsi on peut définir la viscosité relative de la suspension  $\eta_s$  :

$$\eta_s = \frac{\eta}{\eta_o} \quad (17)$$

Avec  $\eta_o$  la viscosité du fluide suspendant et  $\eta$  la viscosité de la suspension.

Cela permet notamment de travailler avec des suspensions plus visqueuses dans le cas où l'on veut travailler avec un grand entrefer par exemple ou bien à l'inverse avec des viscosités plus faibles pour faciliter le dégazage.

Le second élément est l'ensemble des particules. Il est possible de faire varier un paramètre par exemple comme la taille ou bien la forme. Il est aussi possible en changeant le couple particules/fluide suspendant de changer l'adhésion du système et plus généralement les forces colloïdales.

Le dernier paramètre est la quantité de solide par rapport au liquide c'est ce que l'on appelle la fraction volumique. Elle se note  $\phi_V = \frac{\text{Volume des particules}}{\text{Volume total}}$  et c'est ce paramètre qui gouverne, pour un couple solide/liquide donné, la majorité des propriétés d'écoulement. Notamment, on peut définir une fraction volumique à partir de laquelle la suspension se comporte comme un solide :

$$\lim_{\phi_V \rightarrow \phi_m} \eta_s(\phi_V) = +\infty$$

On l'appellera ( $\phi_m$ ) ou encore fraction volumique de Jamming. Celle-ci est très souvent une fonction de la contrainte et dépend des paramètres physicochimiques de la suspension.

On peut maintenant définir quelques fractions volumiques importantes qui permettent de retracer les différentes avancées de notre domaine :

- $\phi_V \approx 0.03$  C'est la fraction volumique à partir de laquelle on est obligé de tenir compte des interactions entre particules. En dessous de cette valeur, la viscosité peut être modélisée en ne tenant compte que de l'impact de la présence d'une particule dans l'hydrodynamique du système [5]. La viscosité est décrite de façon analytique et elle vaut  $\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi_V)$ .

- $\phi_V \approx 0.1$  Il s'agit de la fraction volumique à partir de laquelle il faut tenir compte des interactions à plus de deux voisins pour bien décrire la viscosité d'une suspension. En dessous de cette fraction volumique on peut utiliser les équations de Batchelor qui résolvent les équations d'interaction hydrodynamique à deux voisins ce qui rajoute des termes d'ordre deux [6], [14]. La viscosité s'écrit alors  $\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi_V + 6,2\phi_V^2)$ . Au-delà de cette fraction volumique, aucune équation analytique n'a permis de décrire l'évolution de la viscosité. On a alors recours soit à des lois empiriques soit à des simulations numériques pour décrire la variation de  $\eta$  avec  $\phi_V$ .

- $\phi_P \approx 0.3 - 0.4$  Aux alentours de ces fractions volumiques apparaissent les premiers amas percolants dans une suspension de sphères rigides non-frictionnelles [25].

- $\phi_f \approx 0.49$  C'est la fraction volumique dite de cristallisation (freezing). C'est pour éviter ce phénomène que les simulations numériques nécessitent une poly/bidispersité.

- $\phi_{rlp} \approx 0.55$  (random loose packing). C'est la plus petite fraction volumique à partir de laquelle on peut former un empilement compact de particules [26].

- $\phi_{rcp} \approx 0.64$  (random close packing) C'est l'arrangement aléatoire le plus compact atteint par des sphères rigides monodisperses [27], [28]. C'est la limite (en  $\phi_V$ ) à partir de laquelle toute suspension est solide (i.e.  $\phi_m < 0.64$ ).

- $\phi_{fcc} \approx 0.74$  C'est l'empilement cristallin le plus compact possible (organisation cubique face centrée ou hexagonale compacte).

La prédiction de la viscosité est au cœur des recherches et les modèles analytiques valables pour de faibles fractions volumiques laissent place à des modèles empiriques à commencer par celui de Eilers [29]:

$$\eta_s = \left(1 + 0.5[\eta] \frac{\phi}{(1 + \phi/\phi_m)}\right)^2 \quad (18)$$

Avec  $[\eta]$  la viscosité intrinsèque qui est définie par la formule :

$$[\eta] = \lim_{\phi_V \rightarrow 0} \frac{\eta_s - 1}{\phi_V} \quad (19)$$

Ce modèle est le premier à prédire la divergence de la viscosité pour des fractions volumiques égales à  $\phi_m$ .

Rapidement par la suite, deux nouveaux modèles empiriques ont été proposés. Le premier, qui est le modèle qui sera le plus utilisé dans cette étude est le modèle de Maron-Pierce [3]:

$$\eta_s = \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi_V}{\phi_m}\right)^2} \quad (20)$$

Finalement, un dernier modèle tenant compte de la rhéofluidification créé sur la base de celui de Maron-Pierce est proposé par L. Lobry et al. [4]:

$$\eta_s(\mu, \phi_V) = \frac{\alpha_o(\mu)}{\left(1 - \frac{\phi_V}{\phi_m(\mu)}\right)^2} \quad (21)$$

Où  $\mu$  est le coefficient de friction interparticulaire.

Avec :

$$\phi_m = \phi_m^\infty + (\phi_m^0 - \phi_m^\infty) \frac{\exp(-X^p \tan(\mu)) - \exp(-\pi X^p / 2)}{1 - \exp(-\pi X^p / 2)}$$

$$\alpha_0 = \alpha_0^\infty + (\alpha_0^0 - \alpha_0^\infty) \frac{\exp(-X^a \tan(\mu)) - \exp(-\pi X^a / 2)}{1 - \exp(-\pi X^a / 2)}$$

En utilisant leurs résultats numériques et en *fittant* leurs données (Figure 5), L. Lobry et al. proposent pour une suspension de particules sphériques frictionnelles :

$\phi_m^0$	$\phi_m^\infty$	$\alpha_0^0$	$\alpha_0^\infty$	$X^p$	$X^a$
0.7	0.546	1	0.64	2.43	1.85

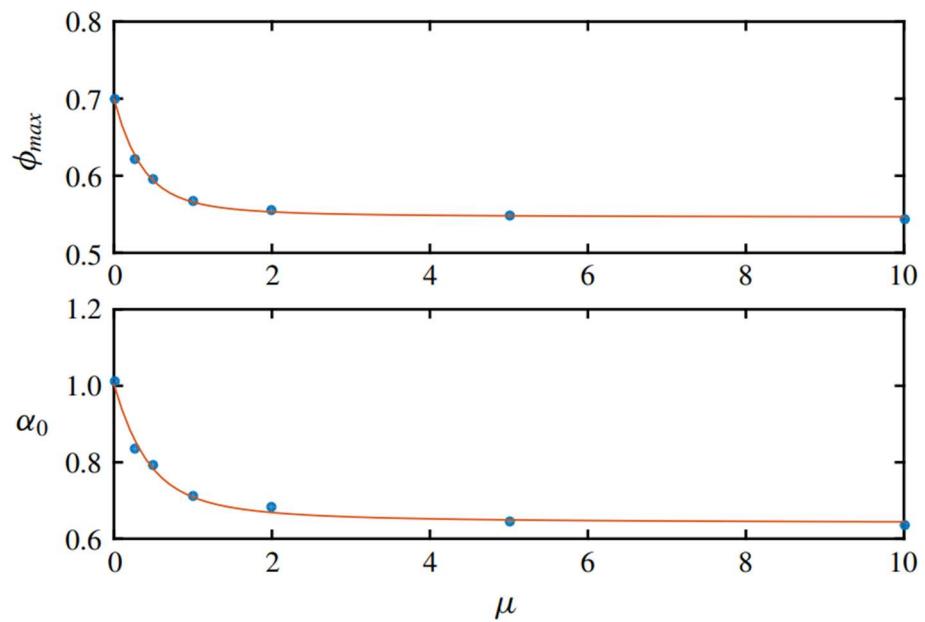


Figure 5 - Fonction de fit de  $\alpha_o(\mu)$  et  $\phi_m(\mu)$  [L.Lobry et al, JFM, 2019] [20]

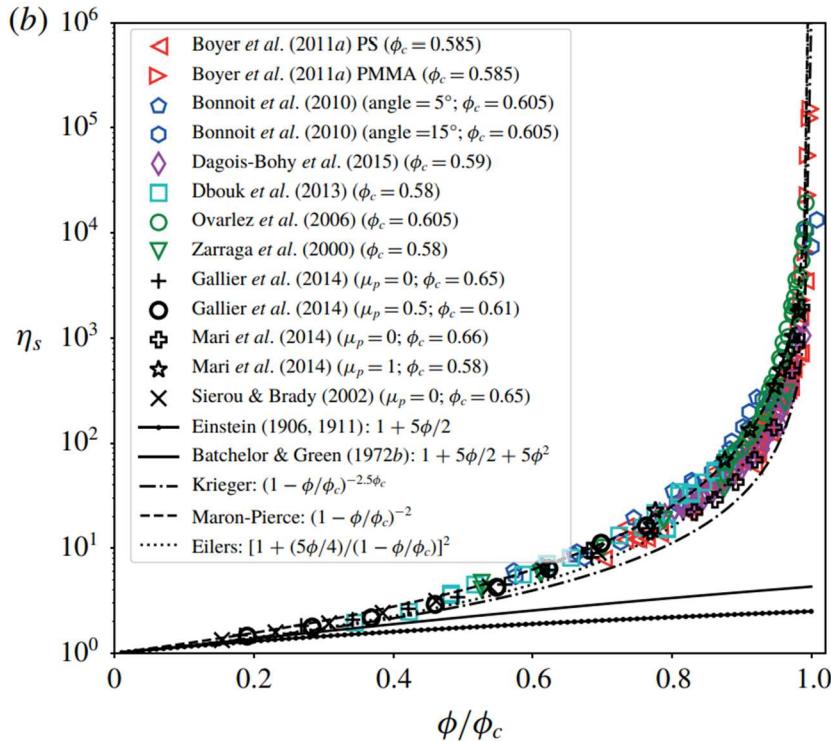


Figure 6 - Variation de la viscosité avec la fraction volumique normalisée

Même si ce modèle ne permet pas de retrouver la théorie d'Einstein quand  $\phi$  tend vers zéro, il permet de trouver facilement  $\phi_m$  et est sensiblement identique aux autres modèles quand  $\phi$  tend vers  $\phi_m$ .

Enfin, un dernier modèle utilisé en rhéologie est le suivant [30] :

$$\eta_s = \left( \frac{1}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}} \right)^{[\eta]\phi_m} \quad (22)$$

Le paramètre dominant dans ces équations est  $\phi_m$  la fraction volumique de blocage. Expérimentalement, il est très difficile d'accéder directement à  $\phi_m$  et sa valeur est généralement obtenue en ajustant des données expérimentales avec un des modèles proposés (équations 18, 20 ou 22).

Finalement, lorsque l'on compare les différents résultats expérimentaux et numériques, il semblerait que le modèle de Maron-Pierce soit un des plus adaptés (Figure 6 tirée de [31]).

## 2.2 Le mouvement brownien

Découvert par le botaniste Robert Brown, le mouvement brownien correspond au déplacement aléatoire que des particules de petite taille subissent lorsqu'elles sont en suspension dans un liquide. Ce mouvement est provoqué par l'agitation thermique des molécules de fluide qui crée une pression sur les particules en suspension. On peut définir un déplacement quadratique moyen non nul qui en résulte. Celui-ci est caractérisé par le coefficient de diffusion ( $D$ ) donné par l'équation d'Einstein :

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta a} \quad (23)$$

Avec  $K_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température du fluide,  $\eta$  la viscosité du fluide et  $a$  le rayon de la particule.

On voit ici que pour des particules de grandes tailles on observe peu de diffusion. Pour classifier les suspensions et séparer celles qui sont browniennes de celles qui ne le sont pas on écrit le nombre de Péclet ( $P_e$ ) qui compare le temps de diffusion thermique ( $a^2/D$ ) à celui engendré par la convection ( $1/\dot{\gamma}$ ) :

$$P_e = \frac{\dot{\gamma}a^2}{D} \quad (24)$$

Si  $P_e \ll 1$  alors le mouvement brownien prédomine, à l'inverse si  $P_e \gg 1$ , il n'y a pas de mouvement brownien dans le système. Dans tous les cas où  $P_e > 1000$  on dira que la suspension est non-brownienne. Par la suite, nos particules ayant des tailles typiques de 100  $\mu\text{m}$  les nombres de Péclet mis en jeu seront de l'ordre de  $Pe = 10^{10}$ . Nous serons donc toujours dans le domaine des suspensions non-browniennes.

L'approximation non-brownienne a des conséquences importantes dans l'étude des suspensions car elle implique qu'un système à l'arrêt (s'il est iso-dense) ne peut ni reconstruire ni détruire sa microstructure.

## 2.3 L'inertie dans un système

Mathématiquement, l'inertie est un concept simple, dans l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho_f \left( \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{V}) \right) = -\operatorname{grad}(\mathbf{P}) + \eta \Delta \mathbf{V} \quad (25)$$

Avec  $\rho_f$  la densité du fluide,  $\mathbf{V}$  la vitesse de l'écoulement et  $\mathbf{P}$  la pression.

Le terme  $\rho_f \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t}$  est le terme instationnaire et il sera nul pour un écoulement stationnaire. Le terme  $\rho_f (\mathbf{V} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{V}))$  est appelé terme inertiel et dans le cas où il est négligeable et que l'écoulement est stationnaire on passe dans un régime dit 'visqueux' (i.e. non inertiel) avec l'équation de Stokes :

$$\operatorname{grad}(\mathbf{P}) = \eta \Delta \mathbf{V} \quad (26)$$

Dans le cas d'un arrêt du cisaillement d'une suspension, les forces visqueuses arrêtent instantanément le système. De ce fait, l'écoulement d'un fluide newtonien est une sorte de film que l'on peut passer plus ou moins rapidement en fonction du taux de cisaillement. Pour caractériser l'inertie d'un système, on définit un nombre sans dimension, le nombre de Reynold (Re), comme suit :

$$R_e = \frac{\dot{\gamma} h^2 \rho_f}{\eta} \quad (27)$$

Avec  $h$  la taille de l'entrefer.

Dans le cas où  $R_e \ll 1$  le système sera considéré non inertiel et il aura les propriétés énumérées ci-dessus. Ce nombre ne définit pas à l'échelle de la particule la présence ou non d'inertie. Pour ce faire on dispose d'un second nombre sans dimension appelé nombre de Stokes :

$$S_t = \frac{\dot{\gamma} a^2 \rho_{particule}}{18 \eta}$$

Malgré leurs différences, ces deux nombres restent proches et comme souvent les deux densités sont très proches, on aura  $R_e > S_t$ . Dans notre cas,  $R_e \approx 10^{-5}$  et  $S_t \approx 10^{-6}$  ce qui nous permet de réaliser nos expériences dans le cadre d'un régime purement non inertiel.

Pour finir, l'écoulement n'est pas instantanément propagé dans la totalité de la suspension au moment de l'application de la contrainte. Afin de connaître ce temps caractéristique il faut calculer le temps de diffusion de la quantité de mouvement  $\tau_{dif} = \frac{\rho h^2}{\eta}$  avec  $h$ , la taille de l'entrefer. Ce temps sera, dans notre cas, toujours inférieur à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ .

## 2.4 Forces hydrodynamiques

Lorsque Einstein a étudié la modification de viscosité liée à la présence de particules dans un système, il a résolu les équations de l'hydrodynamique perturbées par une particule sphérique. Cette présence détourne l'écoulement et a une portée de l'ordre du diamètre d'une particule. Cette présence augmente la dissipation visqueuse au sein du système et donc contribue à faire croître la viscosité.

Une interaction bien connue se produit lorsque deux particules s'approchent fortement et qu'un film mince de fluide les sépare et empêche leur contact, on appelle cela la lubrification. Cette force peut s'écrire, dans le cas du contact entre deux particules [32] :

$$F^{lub} = -6\pi\eta a^2 \frac{\dot{\delta}}{4\delta} \quad (28)$$

Avec  $\delta$  la distance qui sépare les surfaces des deux particules et  $\dot{\delta}$  leur vitesse d'approche. Pendant longtemps, on a cru que la lubrification empêchait tout contact physique entre les particules puisqu'étant proportionnelle à  $\frac{1}{\delta}$ , elles divergent au moment du contact.

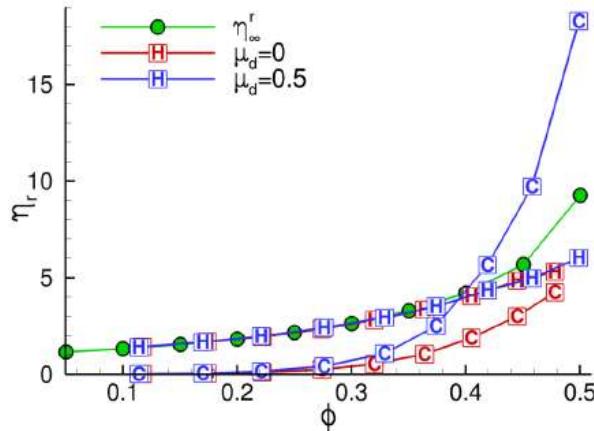
En réalité, celle-ci joue un rôle important mais n'empêche pas le contact notamment en raison de la présence d'aspérités de surface qui permettent le contact tout en maintenant des forces de lubrification finies.

La plupart des études qui comparent les forces hydrodynamiques aux forces de contact tendent à montrer que pour des sphères rigides à une fraction volumique de  $\phi_V = 0.4$ , on a une contribution identique du contact et de l'hydrodynamique.

## 2.5 Forces de friction

La présence de contacts solides a été mise en évidence il y a moins d'une dizaine d'année par les travaux expérimentaux de F. Blanc et al. et P. Pham et al. [33], [34]. Depuis, de nombreux travaux numériques tenant compte de cette interaction ont montré que la rhéologie des suspensions concentrées était régie par la présence de ces contacts [25], [9], [35], [36], [4].

Notamment, sur la figure 9.2 tirée des travaux de S. Gallier on peut voir que la viscosité



**Fig. 9.2** – Contribution hydrodynamique ("H") et de contact ("C") à la viscosité relative  $\eta_r$  en fonction de la fraction volumique et pour des coefficients de frottement  $\mu_d=0$  (en rouge) et  $\mu_d=0.5$  (en bleu). La rugosité réduite vaut  $\xi_{rug}=5.10^{-3}$ . La viscosité à fréquence infinie  $\eta_∞^r$  est également représentée.

dépend fortement du coefficient de friction ( $\mu$ ). Par exemple, pour un système non frictionnel ( $\mu=0$ ) on voit que la viscosité de contact ( $\eta_C$ ) égale la viscosité hydrodynamique ( $\eta_H$ ) pour  $\phi_V \approx 0.5$ . Alors que dans le cas où  $\mu=0.5$ , on a  $\eta_C \approx \eta_H$  pour  $\phi_V \approx 0.4$ . L'existence de cette dépendance en  $\mu$  ouvre la possibilité à une dépendance en contrainte de la viscosité. En effet, si on peut montrer que  $\mu$  varie avec la contrainte, la viscosité devient une fonction de la contrainte.

## 2.6 Forces colloïdales

Les particules en suspension dans un liquide peuvent interagir les unes avec les autres par différents biais, mais les seules interactions à longue portée significativement grandes sont les forces colloïdales.

Un cas typique de ces interactions, les forces de Van der Waals, correspondent aux interactions entre multipôles présents au sein d'une molécule avec d'autres molécules. Celles-ci permettent de maintenir le principe d'exclusion de Pauli et font donc effet à des échelles de tailles nanométriques et subnanométriques. Ces forces sont attractives et dépendent de la constante d'Hamaker des matériaux utilisés et de la distance inter particules.

Un cas particulier d'interactions de Van Der Waals sera présent dans le cas de l'utilisation de sphères de silicium réticulé par exemple. Il s'agira d'adhésion et non d'attraction. Dans certains cas, l'immersion d'un solide dans un solvant polaire peut engendrer l'apparition de charges en surface du solide. Ces charges pourront induire des forces de répulsion entre les particules.

De plus, dans le cas de polymères, en surface il peut exister des chaînes libres appelées chaînes pendantes, celles-ci s'interpénètrent au moment où les surfaces se touchent ce qui provoque encore une fois de l'adhésion entre surfaces. Les ordres de grandeur de tailles se situent autour de quelques nanomètres.

Un amalgame fréquent consiste à dire que les suspensions colloïdales sont forcément browniennes. Ceci est faux dans le cas de suspensions de particules de diamètre  $10\mu\text{m}$  par exemple qui peuvent être colloïdales et pourtant non-browniennes.

## 2.7 La sédimentation

La sédimentation est le phénomène qui se produit lorsque des particules denses (respectivement peu denses) sont en suspension dans un liquide moins dense (respectivement plus dense). Les particules vont alors commencer à sédimer (respectivement crémer) à moins qu'un cisaillement de la suspension ne vienne les re suspendre. On peut caractériser la vitesse de sédimentation en utilisant la formule de la poussée d'Archimède.

$$U_s = \frac{9}{2} \frac{(\rho_p - \rho_f)g a^2}{\eta} \quad (29)$$

Cependant cette vitesse sera fortement modifiée à cause de la présence d'autres particules dans le système ce qui implique une correction de  $U_s$  via la formule [37] :

$$U_d = U_s \left(1 + \frac{3a}{2\delta}\right) \quad (30)$$

Avec  $\delta$  la distance moyenne entre particules. Une prise en compte empirique de l'impact de la fraction volumique sur cette vitesse est proposée par Richardson et Zaki [38] :

$$\langle U \rangle = U_s (1 - \phi_V)^{4.65} \quad (31)$$

On observe ainsi une réduction très importante de la vitesse de sédimentation au sein du système quand la fraction volumique augmente. Néanmoins, la sédimentation a très vite un impact sur la viscosité mesurée et notamment en plan/plan. Il faudra donc tenter de s'approcher au plus près de l'iso-densité dans tous nos systèmes si l'on veut pouvoir négliger pleinement la gravité.

Encore une fois il existe un nombre, le nombre de Shields qui permet de comparer la contrainte appliquée avec la contrainte de la gravité :

$$\Theta = \frac{\sigma}{a(\rho_p - \rho_f)g} \quad (32)$$

Avec  $\sigma$  la contrainte appliquée,  $\rho_p$  la densité des particules,  $\rho_f$  la densité du fluide et  $a$  la taille caractéristique des particules.

Lorsque le nombre de Shields est très grand devant 1 on peut considérer que la gravité n'a aucun impact sur notre système.

## 2.8 Structuration et glissement aux parois

Les suspensions de particules sphériques lorsqu'elles sont très monodisperses ont tendance à se structurer en réseau cristallin ce qui provoque une chute de la viscosité ressentie par le rhéomètre [39], [40]. Pour lutter contre ce problème, il est préférable de mélanger deux populations de particules de tailles proches ou d'avoir une distribution de taille gaussienne dans le cas d'une fabrication directement en laboratoire.

Malgré cela, une structuration aux parois reste présente lorsque la suspension est confinée

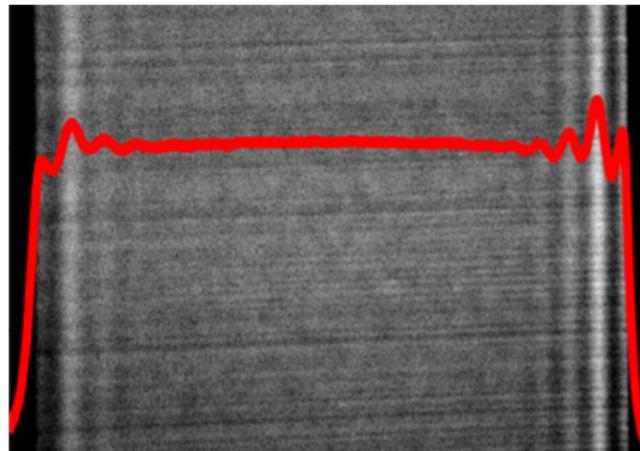


Figure 7 - Image de la structuration aux parois d'un couette cylindrique

dans l'entrefer. Aucune analyse précise de cet impact n'a été réalisée expérimentalement mais la structuration a été observée en rhéométrie locale dans une géométrie de Couette [16], [17]. Elle se manifeste par la présence de couches successives au voisinage des parois du rotor et du stator (Figure 7). Celles-ci peuvent être présentes dans un nombre variant de 3 à 6 couches en fonction de la fraction volumique notamment. Néanmoins l'impact de ces couches sur la viscosité a été mis en évidence par des travaux numériques qui montrent une diminution de la viscosité quand la suspension est confinée [41]. Toutes les parties structurées contribuent à une baisse de la viscosité. Dans l'idéal, l'entrefer devrait être infini afin de faire disparaître la contribution des couches. Dans nos études, il faudra donc veiller à ce que la distribution de taille des particules soit assez large et surtout que la taille de l'entrefer soit assez grande devant la taille de nos particules. On estime que la taille de l'entrefer doit être d'au moins 15 ou 20 diamètres de particule si l'on veut pouvoir négliger cet effet. Une méthode pour vérifier la plage d'entrefer sur laquelle on peut travailler consiste en l'étude de la variation de la viscosité mesurée avec l'entrefer. Lorsque celui-ci devient trop faible, on observe une chute de la viscosité.

## 2.9 Effets non-newtoniens dans les suspensions

Les effets non-newtoniens présentés précédemment (Thixotropie, Rhéofluidification, Seuil, Différences de contraintes normales) sont présents dans la rhéologie des suspensions non-browniennes. Le phénomène le plus important pour nous est la rhéofluidification. C'est cette propriété que je chercherai à expliquer tout au long de mes travaux. Je commencerai donc cette partie en décrivant la Thixotropie, les Différences de contraintes normales et l'apparition de Seuil. Puis je détaillerai plus en profondeur le phénomène de rhéofluidification dans les suspensions non-browniennes.

Dans cette étude, nous n'appellerons thixotropie, que les variations de propriétés physico-chimiques avec le temps. Cependant, un effet instationnaire parfois appelé thixotropie apparaît dans la majorité des suspensions lorsque l'on applique une contrainte. La viscosité stationnaire n'est atteinte qu'à partir d'une déformation caractéristique permettant le réarrangement de la microstructure [33], [42], [43]. Du point de vue de l'opérateur ce réarrangement prend un certain temps (proportionnel à la viscosité et inversement proportionnel à la contrainte) qui peut lui aussi s'apparenter à de la thixotropie. Cet effet mal connu et surtout mal défini, oblige à appliquer des créneaux de contrainte plutôt qu'à travailler en balayage continu de contrainte. Le plateau de contrainte permet d'être sûr d'avoir atteint l'état stationnaire au moment de la prise de mesure ou de la réalisation d'une expérience d'inversion par exemple. La thixotropie, comme tous les effets de microstructure, est mal connue.

Dans le cas des suspensions, il existe une anisotropie de la fonction de distribution de paire [44]. Celle-ci est due à un alignement des particules selon l'axe de compression (par opposition, un délaissage des axes de dilatation est observé). Dans ce cas, N1 et N2 (les différences de contraintes normales) sont possiblement non nulles et on peut ainsi observer des effets physiques inattendus comme l'effet Weissenberg. Les signes des différences de contraintes normales ont un aspect important dans ces effets et malgré beaucoup d'études sur le sujet, certains résultats ne font pas l'unanimité (Figure 8 tirée de Guazelli et al, Reviews, 2018). N1 est considérée positive pour les polymères mais pour les suspensions le débat fait rage et la communauté même si elle s'accorde à dire que N1 est proche de zéro, ne s'harmonise pas sur le signe exact de celle-ci. Certains la mesurent négative [45]–[47], d'autres positive [48] et d'autres la voient nulle ou proche de zéro [49], [50].

Quant à N2, elle est négative pour les suspensions [48], [25]. C'est ce signe négatif qui explique que dans les suspensions on observe un effet anti-Weissenberg (le liquide plonge au contact du barreau).

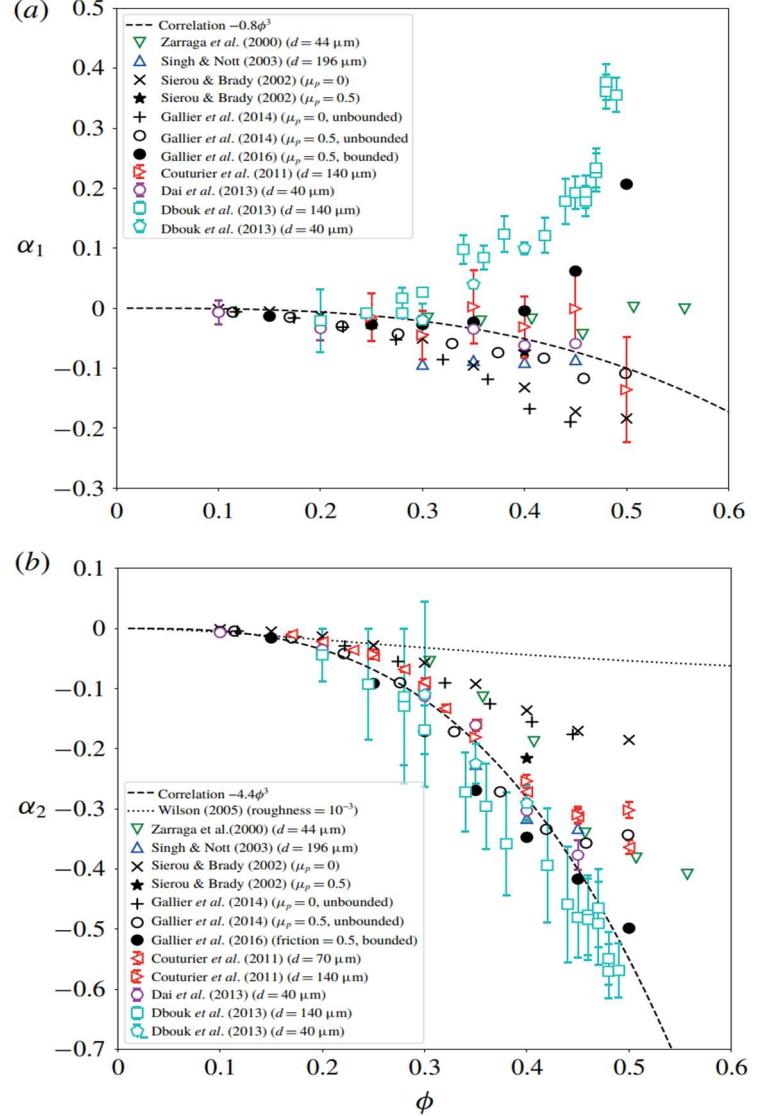


Figure 8 - Différence de contrainte normale

Un autre point très important est à noter. Les seuils d'écoulement ont de multiples définitions et sont parfois considérés comme une particularité unique des systèmes colloïdaux (attractifs par exemple) [51], [52] ou comme une variable dépendante de l'histoire du matériau [53], [22], [21], [54].

Dans notre étude on définit le seuil d'écoulement en définissant la fraction volumique de Jamming en fonction de la contrainte  $\phi_m(\sigma)$  [35].

Si  $\phi_m(\sigma)$  est une constante, on ne peut pas définir de seuil de contrainte dans la suspension : soit elle s'écoule toujours si  $\phi < \phi_m$  soit elle ne s'écoule jamais si  $\phi > \phi_m$ . En revanche, pour les suspensions qui présentent une variation de  $\phi_m$  avec la contrainte, il existe des valeurs de  $\phi$  qui correspondent à un état bloqué de la suspension pour certaines valeurs de la contrainte et à un état non bloqué pour d'autres valeurs. Ainsi en inversant la courbe  $\phi_m(\sigma)$ , il est possible d'obtenir la variation de la contrainte seuil avec la fraction volumique :  $\sigma_c(\phi)$ . Nous détaillons cette idée dans la suite en prenant comme exemple une suspension rhéofluidifiante. Pour observer la rhéofluidification, on peut tracer un rhéogramme et observer la variation de la viscosité avec la contrainte. Une autre possibilité est de tracer la fonction  $\phi_m(\sigma)$  qui peut être considérée comme la carte d'identité d'une suspension.

Pour tenir compte de ces variations avec  $\sigma$ , il faut donc induire une dépendance en contrainte dans le modèle empirique de Maron-Pierce (24). On redéfinira alors cette formule de la façon la plus générale possible :

$$\eta_s(\sigma, \phi_V) = \frac{\alpha(\sigma)}{\left(1 - \frac{\phi_V}{\phi_m(\sigma)}\right)^2} \quad (33)$$

Si cette fonction est constante (absence de rhéofluidification ou rhéoépaississement) les suspensions pour lesquelles  $\phi_V < \phi_m$  présentent un écoulement newtonien et ne s'écoulent pas quand  $\phi_V > \phi_m$ .

En revanche dans le cas où la fonction  $\phi_m(\sigma)$  varie, il y aura trois cas à distinguer dont des exemples sont présentés Figure 9.

- Le cas où  $\forall \sigma \mid \phi_V < \phi_m(\sigma)$ , alors la suspension s'écoulera toujours ( $\phi_1$ ).
- Le cas où  $\forall \sigma \mid \phi_V > \phi_m(\sigma)$ , alors la suspension ne s'écoulera jamais ( $\phi_3$ ).

-Et enfin le cas intermédiaire ( $\phi_2$ ) où  $\exists \sigma_c \mid \phi_m(\sigma_c) = \phi_V$ , alors, il faudra considérer la contrainte à laquelle on cisaille la suspension. Si la contrainte est choisie tel que  $\sigma \leq \sigma_c$  alors la suspension ne s'écoulera pas. En revanche si  $\sigma > \sigma_c$ , la suspension s'écoulera avec une viscosité variable en fonction de la contrainte ( $\eta_s(\sigma)$ ). La valeur  $\sigma_c$  sera alors considérée comme la contrainte seuil d'écoulement de la suspension.

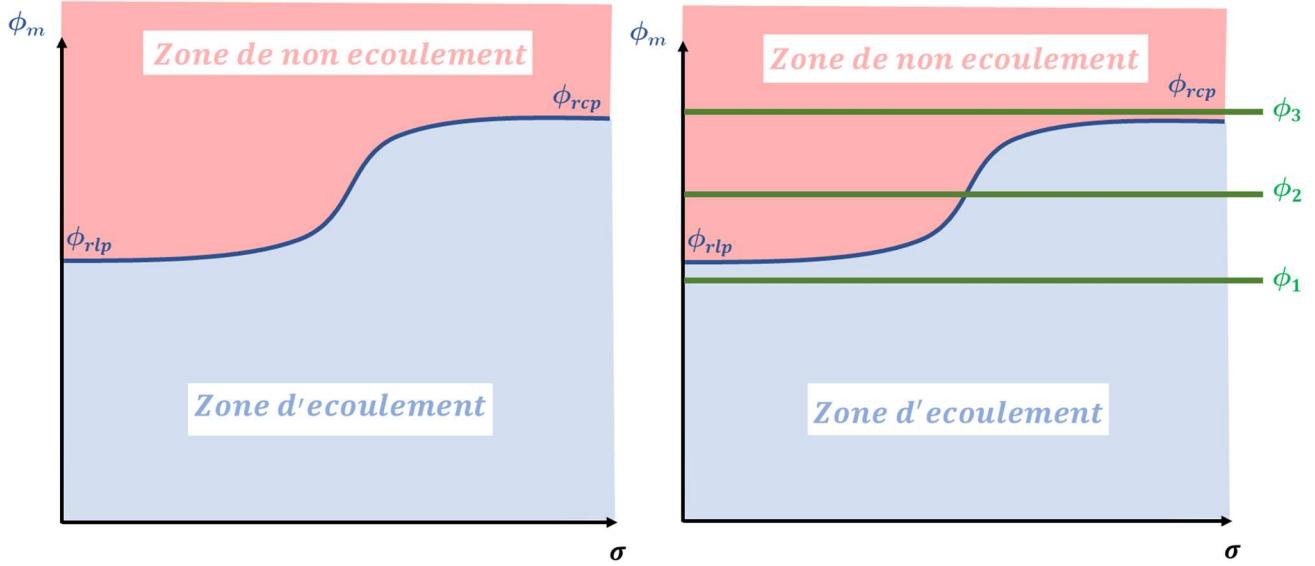


Figure 9 - Exemple de l'impact de  $\phi_m(\sigma)$  sur l'écoulement

Cette définition implique une correspondance entre la fonction  $\phi_m(\sigma)$  définissant les fractions volumiques de Jamming à une contrainte donnée et la fonction  $\sigma_c(\phi)$  définissant les contraintes seuil d'écoulement d'une suspension à une fraction volumique donnée. On pourra écrire cette correspondance de la façon suivante :

$$\phi_m(\sigma) = \sigma_c^{-1}(\phi) \quad (34)$$

Maintenant que nous avons défini les conséquences de la présence de rhéofluidification dans les suspensions non-browniennes concentrées, il faut désormais discuter des origines physiques de ce phénomène. Elles peuvent être doubles, soit ce phénomène provient de la variation du coefficient de friction interparticulaire avec la contrainte. Soit il provient de la présence d'adhésion qui va engendrer une contrainte caractéristique d'adhésion qui régira le passage d'un régime adhésif (présence de clusters, etc...) vers un régime non adhésif.

Souvent, les deux phénomènes sont présents dans les systèmes mais si un des deux est prépondérant, il masquera l'autre.

### 2.9.1 Rhéofluidification: Origine frictionnelle

Dans les suspensions de sphères rigides non-adhésives et non-colloïdales la rhéofluidification est encore un sujet de débat pour une grande partie de la communauté qui considère celles-ci comme newtoniennes et donc ne s'intéresse pas à faire varier la contrainte. En utilisant en parallèle des mesures de viscosité leur permettant d'obtenir  $\phi_m(\sigma)$  et des mesures AFM de friction qui permettent l'accès à  $\mu(\sigma)$ , Chatté et al., montrent un lien direct entre rhéofluidification et diminution du coefficient de friction [11].

Afin de caractériser l'évolution de la viscosité avec la contrainte, il est nécessaire de comprendre d'abord comment  $\mu$  varie avec celle-ci. On peut pour cela commencer par décrire simplement l'évolution de  $\mu$  en fonction du régime du contact. Dans un régime élastique la théorie du contact de Hertz (equ. 35) prédit que l'aire de contact ( $a_c$ ) entre deux particules sera dépendante de la force normale appliquée ( $F_N$ ) telle que  $a_c \propto F_N^{2/3}$  :

$$a_c = (3\pi/8 * (1 - \nu^2)/E * R * F_N)^{(2/3)} \quad (35)$$

Avec  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $E$  le module d'Young,  $R$  le rayon des sphères et  $F_N$  la force normale. Or la force tangentielle est telle que  $F_T \propto a_c$  on peut donc écrire  $\mu = F_T/F_N \propto F_N^{-1/3}$ . Donc, dans un mono-contact élastique, le coefficient de friction décroît avec la force normale.

Lorsque la force normale dépasse une certaine valeur (appelée  $L_c$  ou force normale limite de plastification), le contact devient plastique et on a alors  $a_c \propto F_N$  ce qui implique que  $\mu$  devient constant.

Dans un régime élastique on a donc  $\mu \propto F_N^{-1/3}$  et dans un régime plastique on a  $\mu$  constant.

Un modèle de friction qui tient compte de ces deux régimes est proposé par V.Brizmer [55]:

$$\mu = \mu_{inf} \coth \left( \mu_{inf} \frac{F_N}{L_c} \right)^{0.35} \quad (36)$$

Avec  $\mu_{inf}$  le coefficient de friction macroscopique atteint lorsque la force normale est grande. L'évolution de cette fonction avec  $\frac{F_N}{L_c}$  pour  $\mu_{inf} = 0.27$  est tracée en Figure 10.

On peut voir que pour  $F_N \ll L_c$  (i.e. régime élastique),  $\mu \propto F_N^{-0.35}$  ce qui s'approche de ce qui est attendu par le contact de Hertz.

De plus dans le cas où  $F_N \gg L_c$ ,  $\mu$  tend vers  $\mu_{inf}$  comme attendu dans un régime plastique.

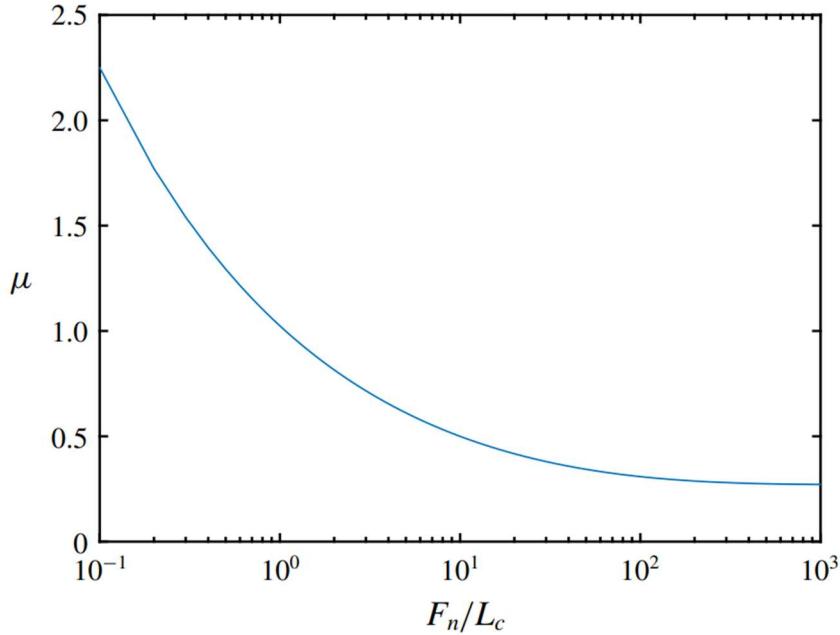


Figure 10 - Coefficient de friction en fonction de la force normale de contact

Récemment dans leur étude numérique L. Lobry et al. réalisent des simulations avec la loi constitutive de friction de Brizmer et proposent un modèle expliquant la rhéofluidification par la variation du coefficient de friction microscopique entre les particules. Ils réalisent une étude expérimentale et font ensuite un parallèle entre leurs résultats numériques et expérimentaux en injectant dans la loi de friction les données matériau de leurs suspensions [4].

Afin de relier contrainte et force normale, les auteurs réalisent des simulations à  $\mu$  constant afin de mesurer  $\eta_s(\mu, \phi_V)$ . Ensuite ils réalisent des simulations à contrainte imposée pour plusieurs contraintes. Ils mesurent grâce à cela le coefficient de friction moyen de l'ensemble des contacts pour plusieurs valeurs de la contrainte. Ils comparent ces données avec la fonction  $\mu(\sigma)$  (equ. 37 avec  $\mu_{inf} = 0.27$ ) correspondant au meilleur fit de l'équation (21) avec les données de  $\eta_s(\mu, \phi_V)$  obtenues dans les simulations à  $\mu$  constant. La comparaison montre un bon accord entre la moyenne des coefficients de friction à une contrainte donnée et la fonction (37) qui représente le  $\mu$  effectif ressenti par la suspension.

$$\mu = \mu_{inf} \coth\left(\left(\mu_{inf} \frac{6\pi\sigma a^2}{1.69L_c}\right)^{0.35}\right) \quad (37)$$

A ce stade de l'étude on peut prédire la variation du coefficient de friction avec la force normale comme montré en Figure 10. Cette transition entre régime élastique et plastique se produit selon une force caractéristique  $L_c$  qui dépend des grandeurs physiques du matériau selon la formule (39).

$$L_c = \frac{\overline{L}_c \pi^3 C_v^3}{6} \left(2h_r(1 - \nu^2)\right)^2 \frac{Y_o^3}{E^2} \quad (38)$$

Avec  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $C_\nu = 1.234 + 1.256\nu$ ,  $\overline{L}_c = 8.88\nu - 10.13(\nu^2 + 0.089)$ ,  $h_r$  la hauteur des rugosités et enfin  $Y_o$  la contrainte critique de plasticité et  $E$  le module d'Young.

Donc  $L_c$  donne une échelle de contrainte ( $\sigma_c = L_c/6\pi a^2$ ), si  $\sigma \gg \sigma_c \Rightarrow$ régime newtonien, si  $\sigma \lesssim \sigma_c \Rightarrow$ régime rhéofluidifiant.

Dans ce modèle numérique, la fonction  $\phi_m(\sigma) \in [0.546; 0.7]$ , si le système que l'on étudie a des valeurs de  $\phi_m(\sigma)$  qui sortent de cet intervalle, le modèle de L. Lobry ne pourra pas être appliqué. Cependant, cela veut possiblement dire que les causes de la rhéofluidification du système en question ne sont pas uniquement frictionnelles.

Un second effet de la présence de contacts dans les suspensions a lieu pour des contraintes qui, pour nos tailles de particules, sont très faibles. Il s'agit du Discountinuous Shear Thickening (DST) [9] qui se produit lorsque les contraintes de cisaillement permettent la mise en contact de deux particules. Cela engendre une augmentation de la viscosité.

Cependant dans toutes nos études, nous serons dans des cas où la DST sera passée depuis plusieurs décades de contraintes et nous n'y aurons donc jamais accès.

## 2.9.2 Rhéofluidification: Origine adhésive

Une seconde origine possible à la présence de rhéofluidification dans des suspensions non-browniennes est la présence d'adhésion entre les particules. En effet, la présence d'une force normale qui lutte contre la séparation des particules au moment d'un contact peut engendrer la complexification de la microstructure. Notamment, les interactions peuvent provoquer la création de clusters de tailles variables.

Un cisaillement permet de lutter contre cette force d'adhésion et de détruire les clusters. A l'inverse, une diminution de la contrainte permettra la recréation de nouveaux clusters et engendrera donc l'augmentation de la viscosité.

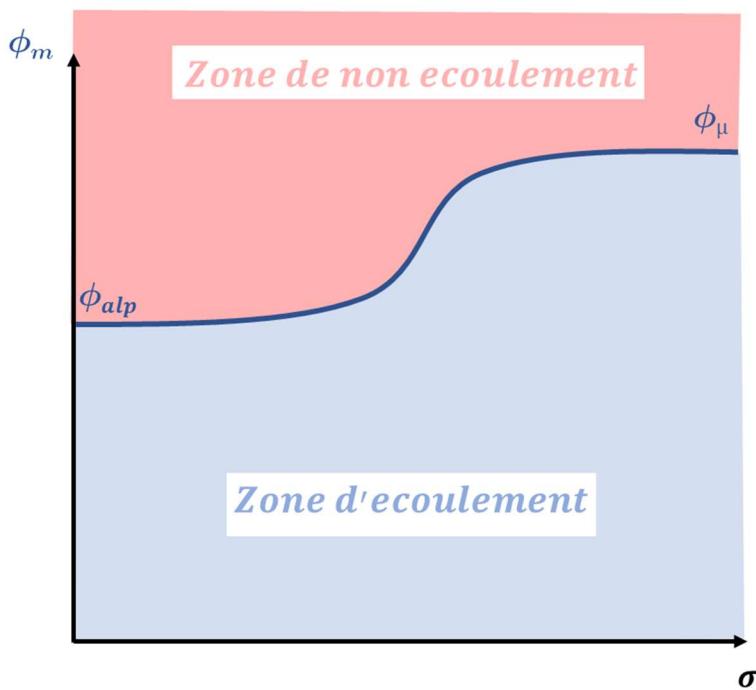


Figure 11 - Exemple de  $\phi_m(\sigma)$  pour une suspension adhésive

La fonction  $\phi_m(\sigma)$  prend une tendance identique au cas frictionnel avec simplement des différences sur les valeurs extrêmes  $\phi_m(0) = \phi_{alp}$  pour adhesion loose packing et  $\phi_m(+\infty) = \phi_{pl}$  pour découler sur un régime frictionnel une fois l'adhésion passée. Une récente étude suggère l'assimilation de l'effet de l'adhésion à de la friction de roulement [12]. Les auteurs de cette étude proposent un modèle rhéologique (équation 39) avec une contrainte caractéristique d'adhésion  $\sigma_a$ .

$$\phi_m(\sigma) = \left(1 - e^{-\left(\frac{\sigma_a}{\sigma}\right)^k}\right) \phi_{alp} + e^{-\left(\frac{\sigma_a}{\sigma}\right)^k} \phi_{pl} \quad (39)$$

Ce modèle donne en quelque sorte la transition de population entre contacts tous adhésifs et contacts tous frictionnels selon une contrainte caractéristique. On peut facilement faire

le parallèle avec le modèle expliquant la DST proposé par Wyart et Cates qui propose un recrutement des contacts autour d'une contrainte caractéristique [56].

Un paramètre important est  $\phi_{alp}$  que l'on peut comparer expérimentalement à la fraction volumique du sédiment obtenu lorsqu'on introduit des particules adhésives dans un bain et qu'on les laisse sédimenter avec une vitesse quasiment nulle [57], [58].

Une forme caractéristique apparaît à basse contrainte, on observe une fraction volumique à partir de laquelle la suspension cesse de s'écouler. Cette forme est identique au cas frictionnel et implique donc un plateau newtonien à basses contraintes pour toute suspension de fraction volumique inférieure à  $\phi_{alp}$ .

En utilisant ce modèle nous sommes capables de remonter à la contrainte caractéristique d'adhésion que nous pourrons comparer à celle prédite par la théorie JKR (voir chapitre I.2).

## 2.10 Inversion de cisaillement et effets instationnaires

Jusqu'à présent, toutes les expériences de mesure présentées étaient des mesures stationnaires de viscosité. Cependant, il est possible d'interroger la microstructure directement par une étude des inversions de cisaillement.

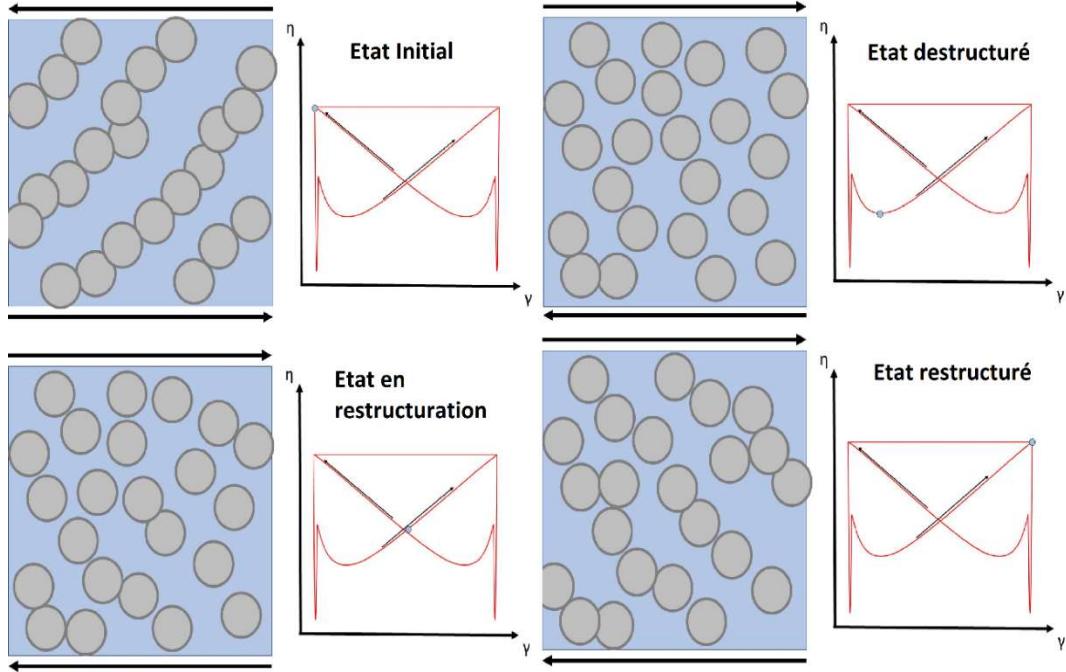


Figure 12 - Schéma de la modification de la microstructure par l'inversion

Dans ce type d'expérience, la suspension est cisaillée avec une certaine contrainte puis la contrainte est inversée (Figure 12). La suspension était jusqu'alors structurée majoritairement selon l'axe de compression du cisaillement qui devient brutalement un axe de dilatation. Les particules commencent donc à se séparer. A cet instant la contribution des forces de contact à la séparation des particules est positive du point de vue de l'écoulement (passage de  $\eta^s(0^-)$  à  $\eta^s(0^+)$ ) formant ainsi ce que l'on appellera l'appendice.

Ensuite les forces élastiques de contact finissent de relaxer ( $\eta_{init}^s$ ) et la viscosité baisse doucement jusqu'à  $\eta_{min}^s$ , qui est le point où la microstructure est la plus isotrope. La viscosité remonte ensuite progressivement au fur et à mesure que se reforme la microstructure (Figure 13)[35]. Grâce à cela on peut séparer la viscosité hydrodynamique et la viscosité de contact et trouver la déformation

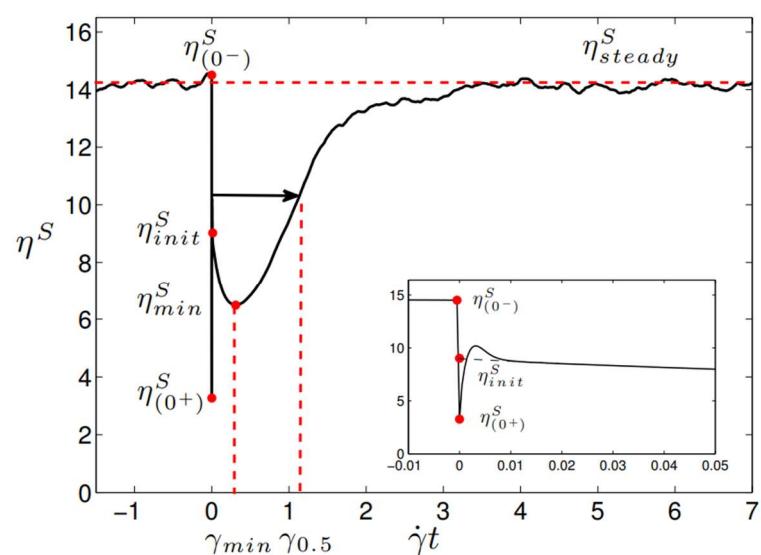


Figure 13 - Détails de l'effet de l'inversion sur la viscosité

caractéristique nécessaire à la destruction et à la reformation du réseau de contact.

En effet, au plus bas de la courbe d'inversion (Figure 13) la microstructure est détruite et en ce point la viscosité perdue ( $\eta^s(0^-) - \eta_{min}^s$ ) représente 85% de la viscosité de contact pour des suspensions frictionnelles [35].

Il semble possible de tracer pour des particules non attractives (interaction à distance), non répulsives et non adhésives (i.e. purement frictionnelles), une courbe universelle de cette contribution lorsque l'on trace la proportion de viscosité de contact en fonction du ratio  $\phi/\phi_m$  (Figure 14) [13]. Cette découverte a son importance puisqu'elle permet de prédire la fonction  $\phi_m(\sigma)$  d'un système en réalisant uniquement des inversions à une fraction volumique donnée. On verra

par la suite que pour des systèmes complexes adhésifs comme nos suspensions de billes de PDMS, la courbe universelle ne sera plus respectée que pour des contraintes assez grandes permettant de négliger l'adhésion.

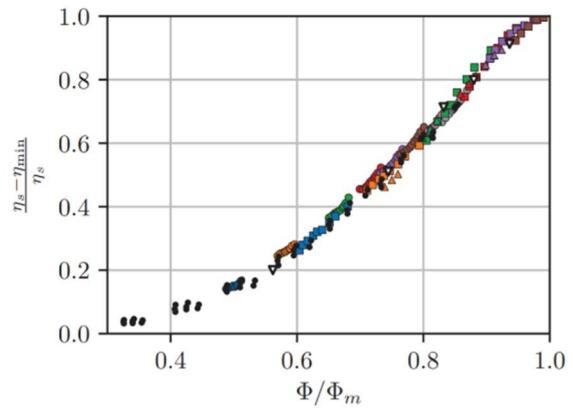


Figure 14 - Courbe universelle pour les suspensions frictionnelles



### 3 Généralités sur la fabrication de particules

Notre projet est de faire varier les propriétés mécaniques des particules utilisées dans nos suspensions afin de comparer l'impact de ces caractéristiques sur la rhéologie. Il nous faudra donc fabriquer nos propres particules pour contrôler leurs propriétés. Cela nécessite la mise en place d'un système de fabrication facile d'utilisation et performant.

En effet, pour réaliser une étude complète il sera nécessaire d'être en possession d'une dizaine de centimètres cube de particules (i.e. une dizaine de grammes). Nous devons donc nous tourner vers un processus micro ou milli fluidique appliqué sur un matériau facilement malléable.

Les matériaux les plus facilement modifiables à notre disposition restent les polymères. Il s'agit d'un assemblage d'un grand nombre de molécules, appelées monomères, formant une longue chaîne. Le processus de raccordement des monomères s'appelle la polymérisation et s'effectue en bulk en reliant les monomères les uns aux autres par un processus de réaction chimique. Ensuite, les polymères créés forment un réseau caractérisé par sa viscosité et/ou élasticité.

Deux possibilités s'offrent à nous si l'on veut solidifier cette solution de polymère. Nous pouvons descendre la température en dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) afin de créer un gel physique qui cesse de bouger par manque d'énergie thermique. Ce processus est réversible et non-destructif mais ce type de matériau est moins résistant dans le temps et plus sensible aux solvants (pour des lavages par exemple). Enfin dans ce cas de figure, les polymères sont libres et forment des brosses en surface ce qui a pour effet de favoriser une adhésion forte entre les particules [59]

Les polymères linéaires ont deux bouts de chaîne à leurs extrémités, par l'ajout d'un composé, il est possible de les lier chimiquement. Ce processus s'appelle la réticulation et permet de créer des réseaux interconnectés de polymères. Ces réseaux sont solides et on peut faire varier le taux de réticulation pour en modifier les propriétés. Cette réaction est souvent catalysée car le contact de deux bouts de chaîne est un événement rare et donc les réactions sont initialement lentes. Finalement, les matériaux créés sont résistants et fiables dans le temps. Leur résistance aux solvants permet de multiples lavages ce qui permet de réutiliser les échantillons.

### 3.1 Choix du matériau

Dans notre étude, l'objectif est la confection de particules sphériques, de faible module d'Young (10-10 000 KPa) et d'un diamètre autour de 100  $\mu\text{m}$ . Pour ce type de système le choix du matériau est une étape essentielle, il doit être fait pour minimiser la difficulté de fabrication tout en permettant d'obtenir les propriétés recherchées.

Les microgels d'Agarose sont des systèmes assez couramment utilisés pour ce type de problématique en rhéologie [60]. Il s'agit du simple mélange de billes d'agarose avec de l'eau. Le polyélectrolyte吸水 jusqu'à plusieurs centaines de fois sa masse. Ensuite il la conserve au sein de son réseau tout en préservant sa taille et sa forme. Leur taille peut être modifiée en changeant la quantité d'eau absorbée par la poudre d'agarose. Néanmoins ce type de système est sujet au « dégonflage » c'est-à-dire au relargage de solvant une fois soumis à des contraintes [61]. Il est très difficile de forcer les polyélectrolytes à conserver leur taille en milieu aqueux, cela oblige à travailler en milieu organique ce qui engendre des forces colloïdales grandes entre les particules. Pour ces deux raisons nous avons choisi de nous détourner de ce système.

Un second système possible est la gélatine. Il s'agit du produit du mélange de collagène (mélange protéïque) avec de l'eau qui provoque son hydrolyse. Ceci crée un gel physique avec une transition vitreuse ( $T_g$ ) autour de 40°C. Comme tel, ce système est donc peu stable car susceptible d'être modifié par un bon solvant et ses modules d'Young sont de l'ordre de quelques kPa. Afin de créer un gel irréversible stable il faut utiliser un réticulant comme la trans-glutamine qui est une enzyme naturelle active à 37°C [62]. Néanmoins les besoins matériels en termes de conservation (-20°C) ainsi que l'obligation de travailler au-dessus de 40°C afin de s'affranchir des liaisons physiques, rendent difficile l'utilisation d'un tel système.

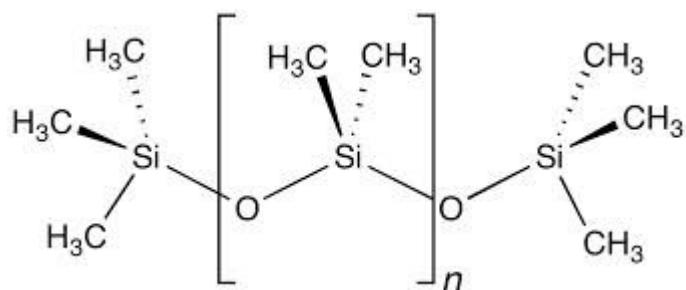


Figure 15 - Formule chimique du Poly-DimethylSilyloxane

Finalement, un troisième système, très connu pour son utilisation en micro fluidique, le poly-dimethylsilyloxane (PDMS, Figure 15), est un polymère facilement transformable en élastomère grâce à un réticulant. Sa  $T_g$  est de -125°C environ nous permet un travail dans des conditions bien au-dessus de la  $T_g$ . De plus en faisant varier la quantité de réticulant ou bien la taille des chaines, on peut faire varier son module d'Young [63] sans pour autant affecter les aspects de surface[64]. L'important pour nous étant d'obtenir

deux systèmes comparables en termes de force colloïdale (i.e. adhésion) et de module d'Young différents. Néanmoins, cette variation peut entraîner des problèmes de chaînes pendantes, il est donc préférable de garder un taux de réticulation grand mais de faire varier les longueurs de chaîne pour modifier la rigidité.

Le PDMS le plus utilisé dans la recherche est le Sylgard 184 (DowFax) bicomposé de sa base (polymère) et de son réticulant catalysé par du platine. Il est transparent, flexible ( $E \approx 1 - 3 \text{ MPa}$ ), inerte chimiquement et stable sous de fortes variations de température [65], [66].

Son module d'Young peut être modifié en changeant la taille des chaînes ou bien en ajoutant un bon solvant du PDMS directement dans la base afin de laisser plus de liberté aux chaînes. Le réseau obtenu sera plus dense et plus complexe avec, par conséquent, un module d'Young plus grand.

La difficulté de l'utilisation de ce produit est due à sa transparence qui empêche l'observation claire de la formation des sphères sans un solvant transparent lui aussi. Afin de remédier à ce problème, il est possible d'ajouter un colorant [67] au système afin de le rendre visible. Ceci n'affecte que très peu la physico-chimie de surface.

Notre choix de système physique se tournera donc vers un polymère, le PDMS, qui par ses propriétés physiques et sa facilité d'utilisation, pourra permettre une conception de particules simplifiées. Une étude récente montre la possibilité d'utiliser différents polymères et de les mélanger afin d'obtenir des modules d'Young à notre guise [68]. En ajoutant des charges, les auteurs réussissent à changer la vitesse de réticulation et l'élasticité finale du matériau.

Enfin, les temps caractéristiques de réticulation de certains PDMS comme le sylgard 184 [Dowfax, DowCornill] sont grands (plusieurs heures). Ils peuvent être variés en fonction de la température de réticulation [69].

### 3.2 Système de fabrication microfluidique

La création de particules sphériques solides passe bien souvent par la fabrication, à l'état liquide, de gouttes qui seront ensuite solidifiées par un processus Physico-Chimique. La production de ces gouttes est un champ de la physique avec beaucoup d'applications. Que ce soit pour la conception de particules solides (exemple des abrasifs) ou pour la fabrication d'émulsions dans le secteur de la cosmétique, la confection de gouttes est une étape essentielle.

Celle-ci peut se faire de multiples façons. On peut créer une émulsion en agitant la solution en jouant sur la quantité et le type de surfactant pour tenter d'obtenir un résultat monodisperse et stable. La taille des gouttes dépendra de la vitesse de mélange et plus particulièrement des taux de cisaillement mis en jeu [70]. Malheureusement ce type de méthode ne permet pas de contrôler totalement la dispersité de l'émulsion. On peut aussi venir créer directement les gouttes au sein d'un liquide afin de laisser la

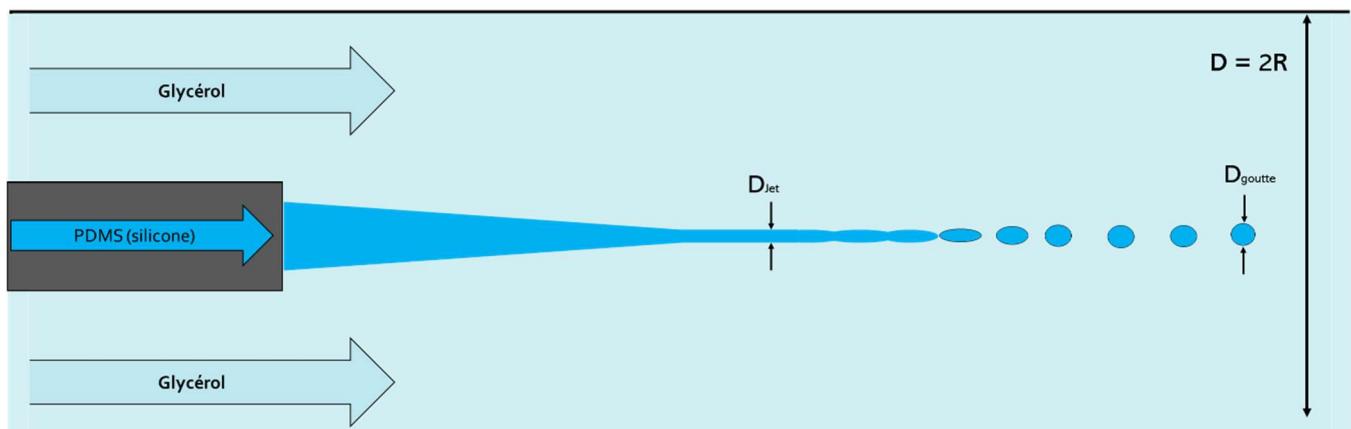


Figure 16 - Schéma du fonctionnement d'un co-flow

tension de surface minimiser le rapport surface sur volume en créant des gouttes sphériques dont la taille dépendra d'aspects physico-chimique et géométrique.

Une des possibilités de mise en œuvre de cette méthode est le 'Co-flow' qui consiste à venir verser le fluide que l'on veut émulsionner via un capillaire de petite taille directement dans un capillaire de taille supérieure contenant un fluide suspendant visqueux (Figure 16).

Il existe deux régimes dans ce type d'écoulement, le dripping et le jetting. Le dripping se situe à bas débit du fluide suspendu ( $Q_i$ ) par rapport au suspendant ( $Q_c$ ). Celui-ci laisse le temps aux gouttes de se former directement en sortie de capillaire et leur taille diminuera à mesure que l'on augmente  $Q_c$ . L'avantage est ici que l'on peut contrôler aisément le système. En revanche les temps de fabrication seront très longs car les  $Q_i$  devront être très faibles [71]. En effet, les auteurs montrent que la gamme de vitesses du fluide suspendant ( $V_i$ ) qui permet le dripping se raccourcit à mesure que  $Q_i$  augmente. De plus quand le ratio des viscosités  $\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_c}$  augmente cela raccourcit de la même façon la gamme

de débits sur laquelle se fait le dripping.

Dans notre cas,  $\lambda$  sera dans une gamme de [1-10] ce qui limitera fortement la gamme du dripping. Le régime privilégié sera donc le jetting. Il s'agit d'un cas où la quantité de fluide suspendu débitée est telle qu'un jet s'échappe du capillaire et se déstabilise par la suite pour créer des gouttes. La taille de ces gouttes est régie par les équations (40) et (41).

Il s'agit plus précisément de jouer sur l'instabilité de Rayleigh-Plateau [72], [73]. Lorsqu'un jet sort d'un capillaire dans un tube plus grand contenant du fluide, il adapte sa vitesse à celle du fluide en se dilatant ou se comprimant (équation 40). Ensuite il se déstabilise sous forme de gouttes.

Néanmoins la théorie précédente ne tient pas compte de la différence de viscosité entre le fluide qui sort sous forme de jet et celui dans lequel il baigne. Pour en tenir compte il faut se référer à la théorie de l'instabilité d'un cylindre de fluide visqueux dans un fluide visqueux [2]. Celle-ci apporte un terme correctif devant la taille des gouttes prédictes par Rayleigh-Plateau qui se minimise lorsque le rapport des viscosités est proche de 1.

$$D_{jet} = \sqrt{\frac{4Q_{interne}}{\pi U_o}} \quad (40)$$

Avec  $D_{jet}$  le diamètre du jet,  $Q_{interne}$  le débit du fluide qui forme le jet et  $U_o$  la vitesse du fluide qui entoure le jet.

$$D_{goutte} = T_o D_{jet} \quad (41)$$

Avec  $D_{goutte}$  la taille des gouttes créées et  $T_o$ , un scalaire qui sera le facteur de Tomotika.

Ainsi, plus le préfacteur est faible, plus nos gouttes seront petites. Dans la limite de  $T_o \sim 2$ .

### 3.2.1 Les gouttes satellites

Une problématique de la déstabilisation de gouttes est la présence de gouttes parasites ou satellites. En effet au moment de la déstabilisation d'un jet, l'interstice entre deux gouttes crée un filament qui se déstabilise lui-même en petites gouttes. La taille et le nombre de ces gouttes parasites sont fortement dépendants du nombre Capillaire ( $C_a = \eta V / \Gamma$  avec  $\eta$  la viscosité du fluide dispersé,  $V$  la vitesse caractéristique et  $\Gamma$  la tension de surface) [74]. Afin d'avoir un système qui permet le décrochage simple de gouttes sphériques il faut minimiser le nombre Capillaire. Plus il sera proche de 1, plus les formes intermédiaires des gouttes seront anguleuses ce qui aidera à favoriser des gouttes parasites. De plus, la viscosité du fluide suspendu aide à la stabilisation de ce filament et rend les gouttes parasites plus volumineuses [75]. Il faudra donc minimiser la viscosité du fluide suspendant et minimiser le nombre capillaire.

### 3.2.2 Les gouttes principales

La taille des gouttes principales créées constitue une seconde problématique. Un premier aspect de ce problème est l'impact de la viscosité. Une analyse théorique [2] mène à la conclusion que la minimisation de la taille des gouttes créées passe par l'utilisation d'un  $\lambda$  entre 0.1 et 1. Ce ratio crée un facteur multiplicateur sur la taille des gouttes obtenues qui peut varier de 1 à 3.

Par une double étude expérimentale et théorique Castro et Hernandez [76] confirment que le diamètre des gouttes dans le cas du jetting est directement proportionnel à la racine du quotient des débits ( $D_{gouttes} \propto \sqrt{Q_i/Q_c}$ ).

En conclusion, le choix d'un Co-flow paraît judicieux puisque c'est une méthode relativement simple à mettre en œuvre. Néanmoins la difficulté majeure dans notre système réside dans la viscosité du PDMS qui est très élevée. Nous devrons donc adapter la viscosité du fluide suspendant afin de minimiser le facteur de Tomotika.

### 3.2.3 La fabrication de particules de PDMS par voie microfluidique

Les particules de PDMS sont au cœur de la recherche en microparticules car elles sont biocompatibles, très résistantes et surtout modulables en termes de propriétés [77], [78]. Certains auteurs utilisent du Dripping pour mieux contrôler la taille des particules [79], [80]. Leurs canaux de fabrication sont en PMMA afin d'éviter tout mouillage des parois avec le PDMS. Ensuite, les gouttes sont cuites dans des bains à 70°C afin de permettre leur réticulation. Une des difficultés les plus recensées est l'impossibilité de faire passer un fluide trop visqueux dans un capillaire de sortie très fin. Pour remédier à cela les auteurs ont dilué le PDMS dans un bon solvant.

Une autre méthode de Co-Flow en dripping est développée [81]. Dans celle-ci le liquide sort d'une seringue montée sur microcontrôleur plongée dans un liquide. La seringue est translatée vers le haut tout en faisant couler le PDMS permettant de créer des gouttes sans consommer de fluide suspendant. Les tailles de gouttes sont petites (10  $\mu\text{m}$ ) et très bien contrôlées. Lors d'une seconde étude sur le même type de système [81], les auteurs semblent observer un rétrécissement de la taille de leurs gouttes au moment de la réticulation. Celui-ci serait de l'ordre de 50% du volume. Par la suite, nous verrons que nous n'observons pas de rétrécissement dans notre étude lors de nos fabrications.

### 3.3 Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques

Dans le cadre de nos études sur la rhéologie des suspensions, il est indispensable de connaître les propriétés physiques et chimiques de nos matériaux. Notamment les paramètres liés au contact comme le module d'Young, le seuil de plasticité et la contrainte d'adhésion. Pour cela, il faut prendre connaissance des différentes théories sur le contact adhésif et frictionnel.

#### 3.3.1 Contact de Hertz

En 1881 Rudolf Hertz publie une mise en équation du contact entre deux solides déformables massifs (i.e. pas de déformations hors de la zone de contact) élastiques (réversibles) fixe et sans frottement de contact (i.e. pas de forces tangrielles) Il est possible de trouver une équation liant la force normale à l'enfoncement du contact.

Dans le cas de l'indentation de deux sphères de rigidité infinie, on obtient, pour le rayon de l'aire de contact :

$$r_c = \sqrt[3]{\frac{3 R * F \left(\frac{1-v}{E}\right)^2}{8}} \quad (42)$$

$$r_c = \sqrt{\delta * R}$$

Avec  $\delta$  l'enfoncement,  $F$  la force,  $E$  le module d'Young,  $v$  le module de Poisson et  $R$  le rayon de la sphère. Dans ces conditions avec une expérience d'indentation il est possible de définir le module d'Young d'un matériau. Afin de vérifier l'homogénéité de ce module, il faudra répéter cette expérience en plusieurs endroits de la surface afin de comparer les valeurs obtenues. Par la suite, nous utiliserons un nanoindenteur pour déterminer le module d'élasticité de nos particules.

### 3.3.2 Théorie JKR pour l'adhésion

En 1971, les physiciens K. L. JOHNSON, K. KENDALL et A. D. ROBERTS [1] publient un complément des équations de Hertz tenant compte de l'adhésion entre les surfaces. La force qu'il est nécessaire d'appliquer pour séparer les deux surfaces est une force normale à la zone de contact. Après analyse du contact entre deux sphères, JKR montrent que cette force est proportionnelle à une énergie d'adhésion intrinsèque aux matériaux étudiés et est inversement proportionnelle au rayon des sphères mais ne dépend en aucun cas de la force d'enfoncement appliquée ni de la surface de contact.

$$F_{JKR} = -\frac{3}{2}\pi R w_{12} \quad (43)$$

Pour les forces très supérieures à celle-ci on peut donc considérer l'adhésion comme faible voire inexistante et on considérera un contact de Hertz simple.

En outre cette relation montre que montre que si l'énergie d'adhésion est similaire, deux particules de taille identique mais de modules d'élasticité différents auront tout de même la même force typique d'adhésion.

### 3.3.3 Notions de friction

Lors d'un contact entre particules, des forces normales sont mises en jeu. Lorsque le contact est frictionnel, en plus de ces forces normales, des forces tangentielles apparaissent dont la valeur dépend du coefficient de friction  $\mu$  selon la formule :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (44)$$

Avec  $F_N$  la force normale et  $F_T$  la force tangentielle qui en résulte.

Dans le cas le plus élémentaire défini par les lois d'Amonton-Coulomb, le coefficient de friction est constant et ne dépend pas de la surface de contact. Il a été montré que dans le cas d'un contact macroscopique dans lequel un grand nombre de rugosités était mis en contact, ces lois étaient globalement vérifiées [83].

Cependant, depuis une trentaine d'années, les nouvelles méthodes de mesure (AFM par exemple) ont permis de mettre en évidence le fait que le coefficient de friction décroît avec la force normale lorsque le contact sollicite un faible nombre d'aspérités [84]–[86]. Dans notre cas, le contact entre particules est très local et il peut s'avérer pertinent de prendre en considération la variation du coefficient de friction avec la force de contact. Dans leur étude, Brizmer et al. proposent la réflexion suivante :

Si l'on considère un contact de Hertz, l'aire de contact entre les particules varie comme  $F_N^{2/3}$ . Or  $F_T$  est proportionnelle à cette aire de contact ce qui engendre  $\mu \propto F_N^{-1/3}$ . Cependant, quand la force normale atteint une certaine valeur, le contact devient plastique et la surface de contact varie désormais comme  $F_N$  engendrant  $\mu = \text{constante}$ . Ainsi les auteurs proposent un modèle pour la variation du coefficient de friction [86].

$$\mu = \mu_{inf} \coth \left( \mu_{inf} \left( \frac{|F_N|}{L_c} \right)^{0.35} \right) \quad (45)$$

Avec  $\mu_{inf}$  le coefficient de friction macroscopique atteint pour un contact plastique et  $L_c$  la force caractéristique de plastification du contact. La variation de cette fonction est tracée à titre d'exemple sur la Figure 17.

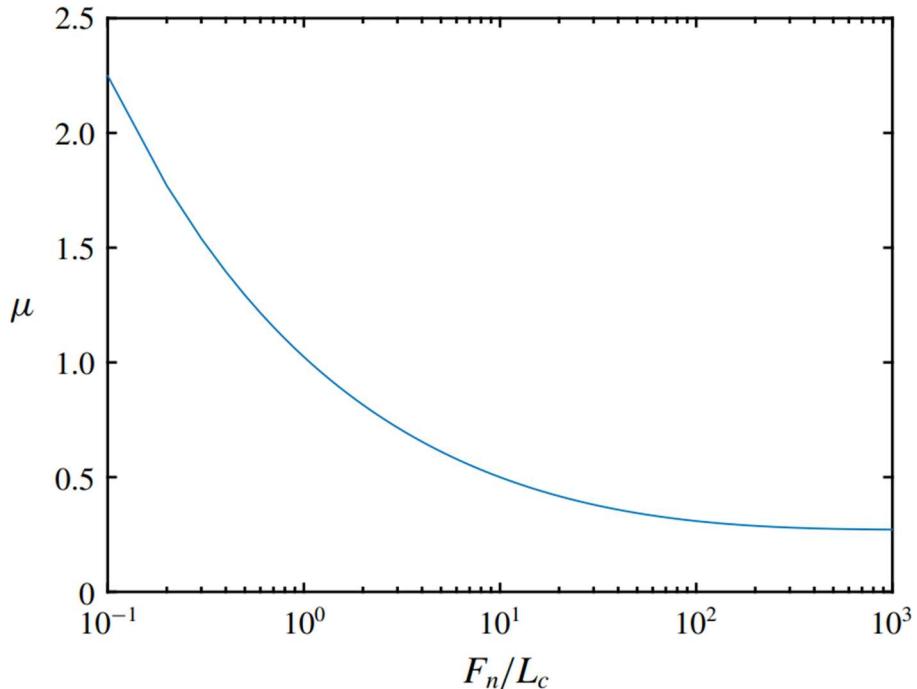


Figure 17 - Variation du coefficient de friction selon Brizmer et al.

On a pu voir dans les généralités de rhéologie que cette variation du coefficient de friction semble être à l'origine de la rhéofluidification dans les suspensions frictionnelles.



# Chapitre II

## Suspensions frictionnelles

1	Particules semi-rigides frictionnelles non adhésives :	51
1.1	Caractérisation des particules et du fluide suspendant	52
1.2	Rhéologie à 30°C et modèle de friction	57
1.3	Rhéologie de 30°C à 100°C ( $T_g - 5^\circ C$ )	61
1.4	Rhéologie proche de la transition vitreuse	67
2	Suspension de particules molles frictionnelles :	73
2.1	Introduction	73
2.2	Suspension de particules d'hydrogel (Aquakeep)	74
2.2.1	Protocole de fabrication des suspensions	74
2.2.2	Protocole de test répétable	77
2.2.3	Rhéologie de la suspension	79
2.2.4	Origine de la rhéofluidification sous le Jamming	85
2.3	Conclusions générales	90
3	Rhéologie de suspensions de particules cubiques	91



## 1 Particules semi-rigides frictionnelles non adhésives :

Les suspensions concentrées présentent parfois une rhéofluidification [12], [44], [87]–[89]. Les travaux numériques de S. Gallier et al. ont permis de mettre en évidence la variation de la viscosité avec le coefficient de friction macroscopique des particules dans une suspension [25]. Ensuite, le travail expérimental de G. Chatté et al. a mis en évidence un lien entre la variation du coefficient de friction et la rhéofluidification, en mesurant avec un AFM le coefficient de friction des particules en fonction de la force normale [11]. Finalement très récemment, L. Lobry et al. ont proposé un modèle permettant de prédire la rhéofluidification d'un système de particules frictionnelles en fonction de leurs caractéristiques mécaniques. Notamment, après avoir mesuré expérimentalement les viscosités de suspensions de particules de polystyrène (TS 40, Dynoseed), ils ont injecté dans leur modèle les paramètres mécaniques des particules et ont vérifié la pertinence de leurs résultats prédits avec leurs résultats expérimentaux [4].

Enfin, dans la continuité de ces travaux, M. Arshad et al. [90] ont combiné des mesures AFM de coefficient de friction avec des mesures rhéologiques de viscosités de suspensions de particules de polystyrène (TS 40, Dynoseed) afin de montrer l'excellente corrélation entre prédictions du modèle de L. Lobry et al. et mesures rhéologiques. Leur résultat est une corrélation quasi parfaite entre le modèle (avec l'injection de la loi de friction mesurée) et leurs rhéogrammes.

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps revérifier la pertinence du modèle de L. Lobry et al. avec nos résultats sur des suspensions de particules de polystyrène (TS 80, Dynoseed). Par la suite nous tenterons de faire varier les propriétés mécaniques de ces particules en changeant la température de la suspension. Enfin, nous essayerons de corrélérer les variations de propriétés mécaniques avec l'évolution de la viscosité de nos suspensions.

## 1.1 Caractérisation des particules et du fluide suspendant

Dans le but de minimiser la présence d'adhésion entre les particules, nous avons choisi de travailler sur des particules de polystyrène (TS 80, Dynoseed) de rayon 40 $\mu\text{m}$  afin d'avoir un système non-brownien et non-colloïdal. Ces particules sont immergées dans une huile silicone (Bluesil, 47V1000) dans laquelle les particules de polystyrène ne subissent en principe pas d'adhésion. Enfin, les TS 80 ont les mêmes propriétés mécaniques (module d'élasticité, coefficient de Poisson et limite plastique) que les TS 40 utilisées par Lobry et al. pour tester leur modèle numérique. La valeur de  $L_c$ , la force normale critique de plastification, doit donc être du même ordre de grandeur pour les deux systèmes. Finalement, la seule différence entre les deux types de particules est leur taille, les TS 80 ayant un rayon deux fois plus grand que les TS 40. Nous pourrons ainsi, comme je le détaillerai plus tard, vérifier que la contrainte caractéristique de friction varie, comme attendu, proportionnellement à l'inverse du carré des rayons des particules.

Toutes les mesures rhéologiques présentées dans ce chapitre ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée (Mars II, Thermofischer) couplé à un four (TM-EL-P et TM-EL-H, Thermofischer) contrôlé par un boîtier de pilotage (UTMC, Thermofischer). Le boîtier régule la température avec l'aide d'un circuit d'eau alimenté par une pompe. La géométrie choisie est un plan-plan de diamètre 60mm en acier inoxydable dont la géométrie supérieure présente un axe en céramique afin de limiter la diffusion thermique (PP60, PP60CSL).

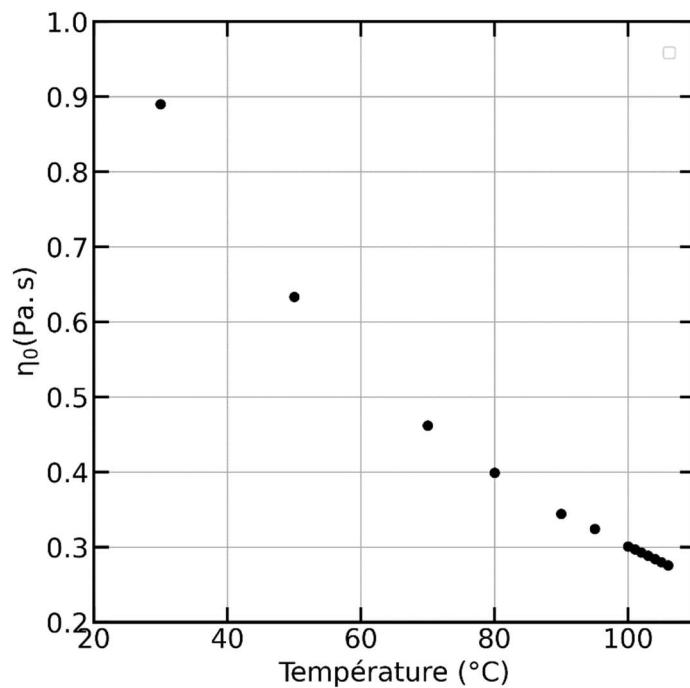


Figure 18 - Viscosité de l'huile silicone 47V1000 en fonction de la température

La viscosité du fluide suspendant varie avec la température. Nous l'avons donc caractérisée avec notre système sur une gamme de températures allant de 30°C à 106°C. La

présence de dilatation thermique dans notre fluide ainsi que dans notre géométrie a été mise en évidence. Afin d'en tenir compte, nous réalisons toutes nos expériences avec la même quantité (masse) de fluide et nous faisons varier l'entrefer pour que l'entrefer soit toujours rempli. Nous commençons avec un entrefer de 2.5mm à 30°C. C'est avec cette méthode que nous mesurons la viscosité de notre fluide suspendant (Figure 18). Le fournisseur de l'huile silicone donne  $\eta(100°C)/\eta(40°C) \approx 0.38$  ce qui est identique à nos résultats et valide notre méthode.

Ce phénomène de dilatation thermique est présent dans le fluide suspendant mais aussi dans les particules. En effet, le polystyrène présente une dilatation thermique  $C_v = 2.34 * 10^{-4} (°C)^{-1}$  indépendante de la température tant que  $T < T_g$  [91]. Cette dilatation est aussi indépendante de la température dans le cas de l'huile silicone  $C_v = 9.45 * 10^{-4} (°C)^{-1}$  [Bluesil, Datasheet]. Grâce à ces données couplées à nos mesures de densité à 20°C des TS80 ( $\rho = 1.045 \pm 0.005$ ) et de l'huile silicone ( $\rho = 0.97 \pm 0.005$ ) nous pouvons calculer la densité de nos deux éléments en fonction de la température (Figure 19).

En connaissant la fraction massique de la suspension nous pourrons donc estimer sa fraction volumique à chacune des températures de travail.

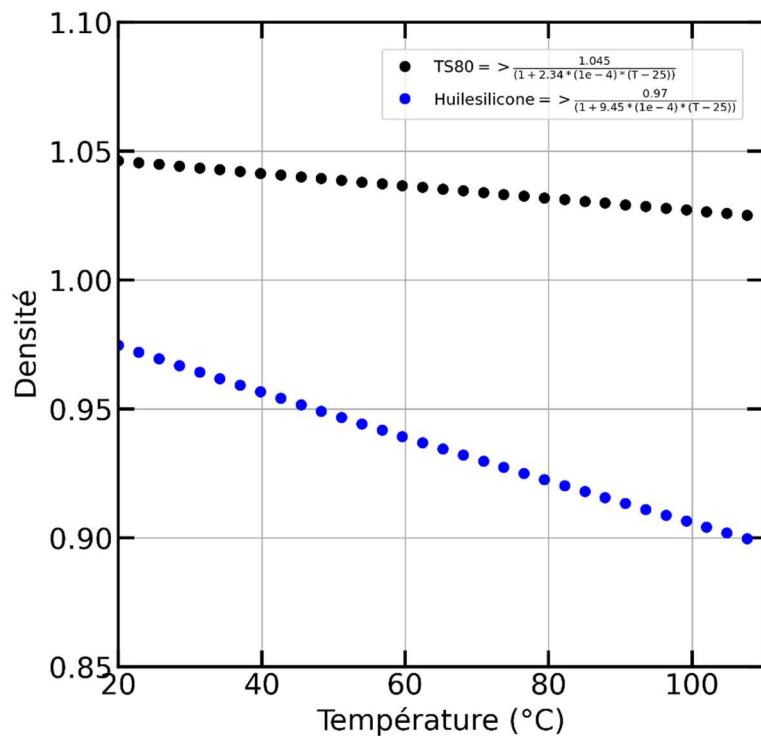


Figure 19 - Densité des TS80 et de l'huile silicone en fonction de la température

Les propriétés mécaniques d'un polymère évoluent beaucoup avec la température. Notamment, les polymères possèdent une température de fusion à partir de laquelle leur état est liquide mais ils possèdent aussi une température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Cette transition entre l'état vitreux (i.e. élastique) et l'état fondu (i.e. écoulement possible) est un phénomène cinétique durant lequel les propriétés mécaniques d'un polymère varient énormément.

La caractérisation du module d'élasticité de nos particules de TS80, notamment sa variation avec la température est nécessaire pour pouvoir l'injecter dans le modèle de friction. Afin d'avoir un échantillon macroscopique de nos particules, on réalise un pressage à 150°C d'une poudre de TS80 dans un emporte-pièce. On obtient ainsi un palet que l'on coupe en plusieurs languettes de dimension (5 x 9 x 2) mm<sup>3</sup>.

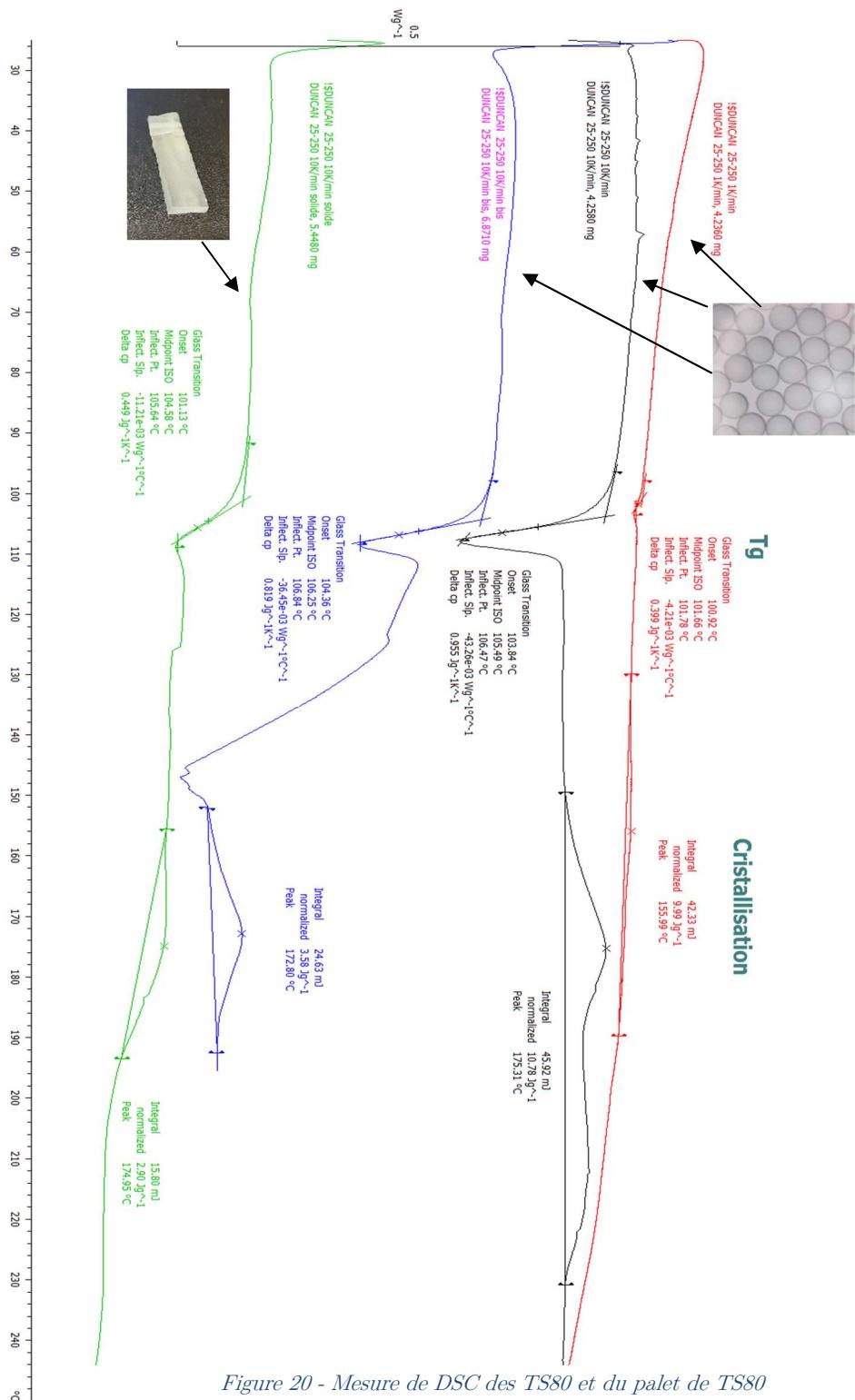


Figure 20 - Mesure de DSC des TS80 et du palet de TS80

Les TS80 sont composés de polystyrène non réticulé, afin de vérifier que la pièce fabriquée a bien les mêmes propriétés que les particules avant frittage, on réalise des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry, DSC). Sur la Figure 20, on voit que le palet (en vert) possède la même température de transition vitreuse ( $T_g$ ) que les TS80 (i.e.  $T_g \approx 105^\circ\text{C}$ ) ainsi que le même pic de cristallisation vers  $175^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, on peut considérer que le palet que l'on vient de fabriquer a les mêmes propriétés que le matériau de départ qui n'a pas été altéré durant le processus de fabrication.

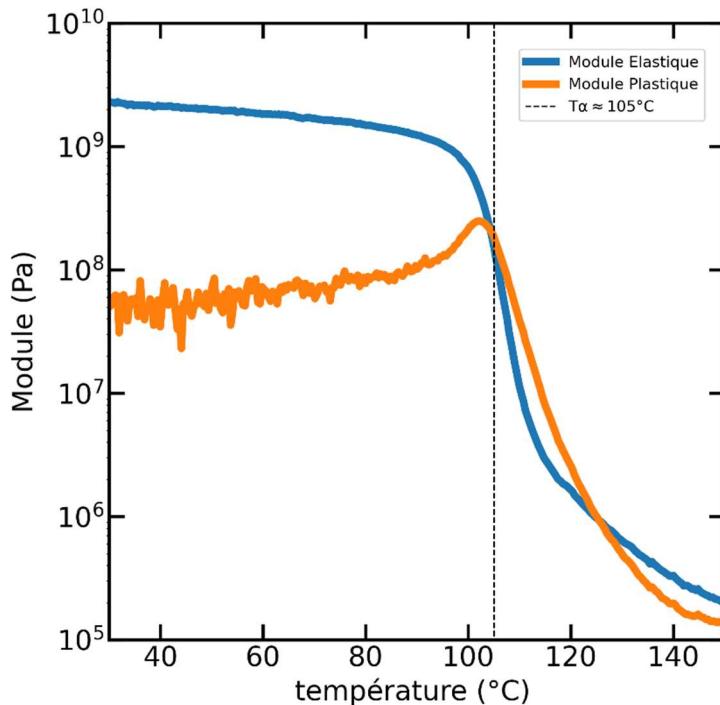


Figure 21 - Mesures en DMA du module d'élasticité des languettes de TS80

La présence de cristallisation après la  $T_g$  nous informe que le polystyrène n'est pas atactique et qu'il n'est pas totalement cristallisé.

On utilise les languettes de TS80 ainsi fabriquées pour réaliser une mesure du module d'élasticité ainsi que du module de plasticité en fonction de la température grâce à une machine d'analyse mécanique dynamique (Dynamic Mechanical Analysis, DMA, fréquence = 1Hz) et avec l'aide de N.Sbirrazzuoli et E.Forestier que je remercie. Sur la Figure 21 on voit que le module d'élasticité (E) diminue quand la température augmente. Notamment, il semble diminuer linéairement avec la température sur la gamme  $T \in [30 - 100]^\circ\text{C}$  puis il chute brutalement autour de  $T = T_\alpha \approx 105^\circ\text{C}$  jusqu'à son plateau caoutchoutique vers  $110 - 120^\circ\text{C}$ . Ce comportement typique des polymères laisse présager que les propriétés de contact entre les particules varieront avec la température.

On présente en Figure 22 des rhéogrammes de suspensions de TS80 à plusieurs températures pour une fraction volumique identique  $\phi_V = 0.475$ . On peut voir que la viscosité varie avec la température notamment pour les températures supérieures à 90°C. De plus, on voit que proche de la  $T_g$  la viscosité augmente fortement avec la température sur la gamme 100 à 106°C.

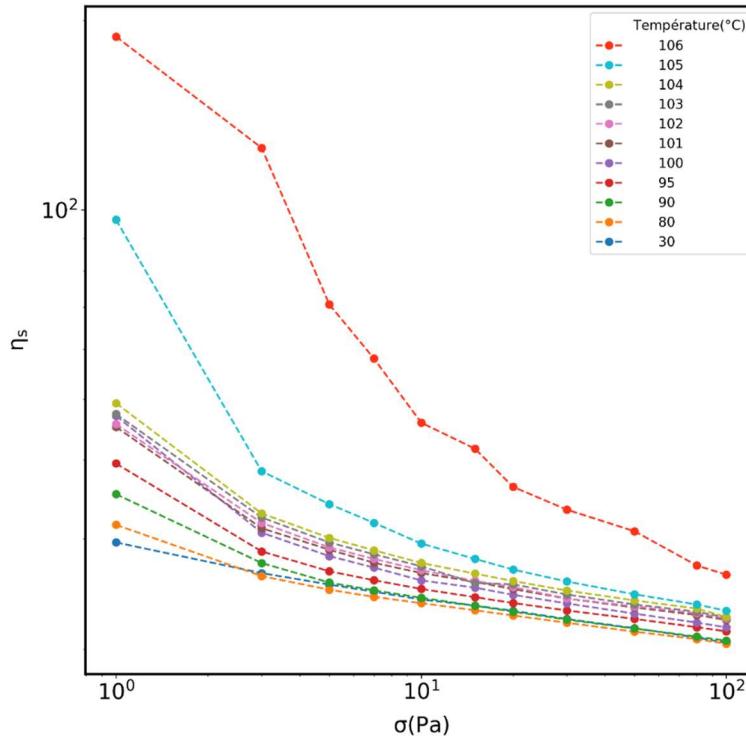


Figure 22 - Rhéogramme de suspension de TS80 dans l'huile silicone pour  $T \in [30 - 106] ^\circ C$  à  $\phi_V = 0.475$

L'augmentation à basses contraintes pourrait être assimilable à de l'adhésion, cependant on observe aussi une augmentation significative de la viscosité à grandes contraintes. Il est donc difficile de présenter l'adhésion comme seul candidat à ce changement.

Nous allons dans un premier temps analyser les résultats obtenus à 30°C avec le modèle proposé par L. Lobry et al. afin d'avoir une référence pour la suite de l'étude.

Ensuite nous élargirons le modèle aux températures allant de 30°C à 100°C afin d'être assez loin de la transition vitreuse ( $T_g \approx 105^\circ C$ ) pour voir si sur cette gamme la rhéofluidification est imputable à la friction des particules.

Enfin, nous étudierons la gamme très proche de la transition vitreuse sur laquelle il semble que la viscosité soit très impactée par la température afin de voir quels phénomènes entrent en jeu et s'il est possible de les caractériser.

## 1.2 Rhéologie à 30°C et modèle de friction

Le modèle rhéologique de L. Lobry et al. (voir chapitre 1.1) propose la variation du coefficient de fiction avec la contrainte de cisaillement comme origine de la rhéofluidification dans les suspensions concentrées non-browniennes non-colloïdales. Cette rhéofluidification serait dépendante de la variation du coefficient de friction ( $\mu$ ) qui peut être modélisé par la formule :

$$\mu = \mu_{inf} \coth((\mu_{inf} \frac{6\pi\sigma a^2}{1.69L_c})^{0.35}) \quad (46)$$

Avec  $\mu_{inf}$  le coefficient de friction macroscopique atteint lorsque la force normale est grande (on prendra  $\mu_{inf} = 0.27$  comme dans l'étude sur les TS40 de L. Lobry et al.),  $\sigma$  la contrainte de cisaillement et  $L_c$  la force normale caractéristique de friction telle que :

$$L_c = \frac{\overline{L}_c \pi^3 C_v^3}{6} (2h_r(1 - \nu^2))^2 \frac{Y_o^3}{E^2}$$

Avec  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $C_v = 1.234 + 1.256\nu$ ,  $\overline{L}_c = 8.88\nu - 10.13(\nu^2 + 0.089)$ ,  $h_r$  la hauteur des rugosités et enfin  $Y_o$  le seuil de contrainte conduisant à la plasticité et  $E$  le module d'Young.

Dans notre cas  $\nu$  sera considéré comme constant et égal à 0.4 [4] car il varie assez peu sur la gamme de températures étudiées (il augmente avec la température de 0.35 à 0.5 [92] et surtout, dans cette gamme il n'a que peu d'impact sur la variation de  $L_c$ ).

La variation des grandeurs matériaux  $Y_o$  et  $E$ , engendre une variation de  $L_c$  qui devrait être visible sur les rhéogrammes car L. Lobry et al. proposent de relier la variation du coefficient avec la viscosité grâce à un fit :

$$\eta_s(\mu, \phi_V) = \frac{\alpha_o(\mu)}{\left(1 - \frac{\phi_V}{\phi_m(\mu)}\right)^2} \quad (47)$$

Avec  $\phi_m$  et  $\alpha_0$  tels que :

$$\phi_m = \phi_m^\infty + (\phi_m^0 - \phi_m^\infty) \frac{\exp(-X^p \tan(\mu)) - \exp(-\pi X^p / 2)}{1 - \exp(-\pi X^p / 2)}$$

$$\alpha_0 = \alpha_0^\infty + (\alpha_0^0 - \alpha_0^\infty) \frac{\exp(-X^a \tan(\mu)) - \exp(-\pi X^a / 2)}{1 - \exp(-\pi X^a / 2)}$$

Une différence cependant est à noter dans notre étude. Afin de fitter au mieux nos résultats sur toute la gamme de contraintes et de températures il a fallu tenir compte de la variation de notre paramètre  $\alpha_0$  qui est parfois supérieur à 1 (contrairement au modèle de L. Lobry et al.). Dans le modèle proposé par Lobry et al.,  $\phi_m^\infty$ ,  $\phi_m^0$ ,  $\alpha_m^0$  et  $\alpha_m^\infty$  sont des paramètres de fits. Nous avons choisi, pour que le modèle de Lobry représente mieux nos résultats de changer les valeurs de deux de ces paramètres :

	$\phi_m^0$	$\phi_m^\infty$	$X^p$	$\alpha_m^0$	$\alpha_m^\infty$	$X^a$
Nos paramètres	<b>0.675</b>	0.546	2.43	<b>1.3</b>	0.64	1.85
L. Lobry et al	<b>0.7</b>	0.546	2.43	<b>1</b>	0.64	1.85

Nous réalisons donc des mesures de viscosité dans un entrefer de 2.5mm à une température de 30°C de plusieurs suspensions concentrées de TS80 (Polystyrène) dans de l'huile

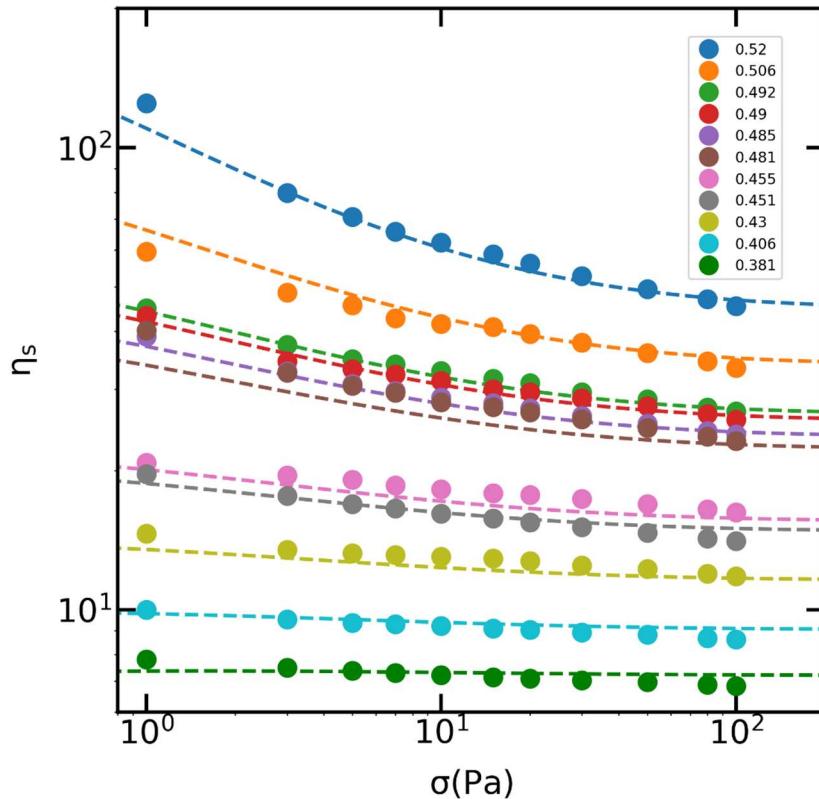


Figure 23 - Rhéogramme de TS80/Huile silicone à  $T=30^\circ\text{C}$  (rond), fittés avec la loi de rhéofluidification de L. Lobry et al. (Pointillé)

silicone. Nous utilisons ensuite le modèle de rhéofluidification de L. Lobry et al. pour fitter nos résultats et ainsi obtenir la contrainte caractéristique de plastification ( $\sigma_c$ ).

Les rhéogrammes ainsi que le fit correspondant à chacun d'entre eux sont présentés Figure 23. Le fit est réalisé sur le set complet de données ( $\eta_s(\phi_V, \sigma)$ ) et n'a comme paramètre libre que  $L_c$  (avec  $L_c = 6\pi a^2 \sigma_c / 1.69$ ). On voit que le fit présenté ( $L_c=5.5\text{nN}$  ;  $\sigma_c=2.1\text{ Pa}$ ) est cohérent pour presque toutes nos fractions volumiques et toute notre gamme de contraintes, sauf à 1Pa où la présence légère d'adhésion est un candidat possible à l'écart au modèle.

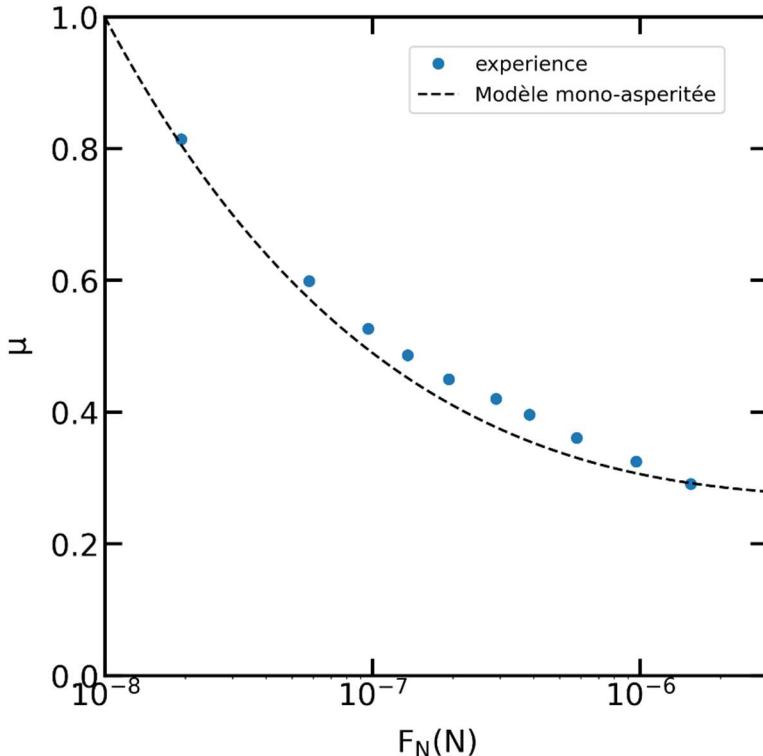


Figure 24 - Comparaison modèle/expérience de l'évolution du coefficient de friction avec la force normale

En inversant l'équation (47) et en utilisant nos données expérimentales de viscosité nous déduisons pour chaque contrainte un coefficient de friction moyen sur l'ensemble des fractions volumiques explorées. Ces valeurs de coefficient de friction sont comparées (Figure 24) à celles prédites par le modèle de friction (équation 37 avec  $L_c=5.5\text{nN}$ ) à force normale équivalente. Ainsi on voit que les résultats expérimentaux sont cohérents avec la prédiction du modèle.

Nous pouvons maintenant discuter du paramètre de fit obtenu. Tout d'abord la valeur de  $\sigma_c=2.1\text{ Pa}$  est à mettre en parallèle avec le résultat du fit de l'étude de L. Lobry et al. de  $\sigma_c=9.5\text{ Pa}$ . En effet, les TS40 utilisées dans leur étude sont composées du même matériau que les TS80 que nous utilisons. De ce fait si l'on regarde l'expression de  $L_c$ ,  $E$  et  $Y_o$  sont intrinsèques au matériau et donc seront identiques dans les deux types de TS. Cependant la taille des rugosités  $h_r$  dépend de la mise en forme des sphères. Il faut donc la mesurer afin de les comparer.

Dans leur travaux L. Lobry et al. prévoient, en injectant E et  $Y_o$  dans la formule de  $L_c$ , un rayon des rugosités  $R_{exp} \in [110; 150]nm$ .

Dans notre cas des mesures AFM présentes dans la littérature sur les TS80 mettent en évidence des rugosités avec un  $R_{RootMeanSquare} \approx 112nm$  [93].

Expérimentalement on peut noter que  $\sigma_c^{\text{Lobry}}/\sigma_c \approx 4.5$ . En considérant que les rugosités sont du même ordre de grandeur pour les TS80 et les TS40, le rapport  $\sigma_c^{\text{Lobry}}/\sigma_c$  devrait être égal au rapport des rayons des particules au carré  $(R_{TS80}/R_{TS40})^2$ . Ce que l'on peut vérifier puisque  $(R_{TS80}/R_{TS40})^2 = 4$  ce qui est similaire à notre résultat. Pour la suite de l'étude la taille des rugosités sera conservée à 112nm pour les fits.

Il semble donc que la rhéofluidification de notre système de TS80 dans l'huile silicone puisse s'expliquer par la variation du coefficient de friction avec la contrainte de cisaillement. De plus, il semble possible de prédire cette rhéofluidification avec une bonne connaissance des données matériau de notre système.

Nous allons maintenant tenter d'étendre cette analyse pour des températures allant de 30°C à 100°C. Le choix de s'arrêter dans un premier temps à 100°C est motivé par le changement brutal de la mécanique d'un polymère très proche de sa  $T_g$ . Comme en témoigne la variation du module d'Young qui est quasi-linéaire dans un premier temps et qui chute ensuite brusquement autour de 100°C. L'analyse fine de la rhéologie à cette température permettra de motiver une étude à des températures supérieures ou non. Pour la suite, nous continuerons de prendre  $\mu_{inf} = 0.27$ , pour au moins deux raisons. La première est que cela limite le nombre de paramètres. La seconde est que même lorsque l'on laisse  $\mu_{inf}$  comme paramètre libre, il reste toujours autour de 0.25-0.33.

### 1.3 Rhéologie de 30°C à 100°C (T<sub>g</sub> - 5°C)

Nous réalisons donc la même analyse pour des températures de 80°C, 90°C, 95°C et 100°C. Les rhéogrammes ainsi que les résultats des fits sont présentés en Figure 25.

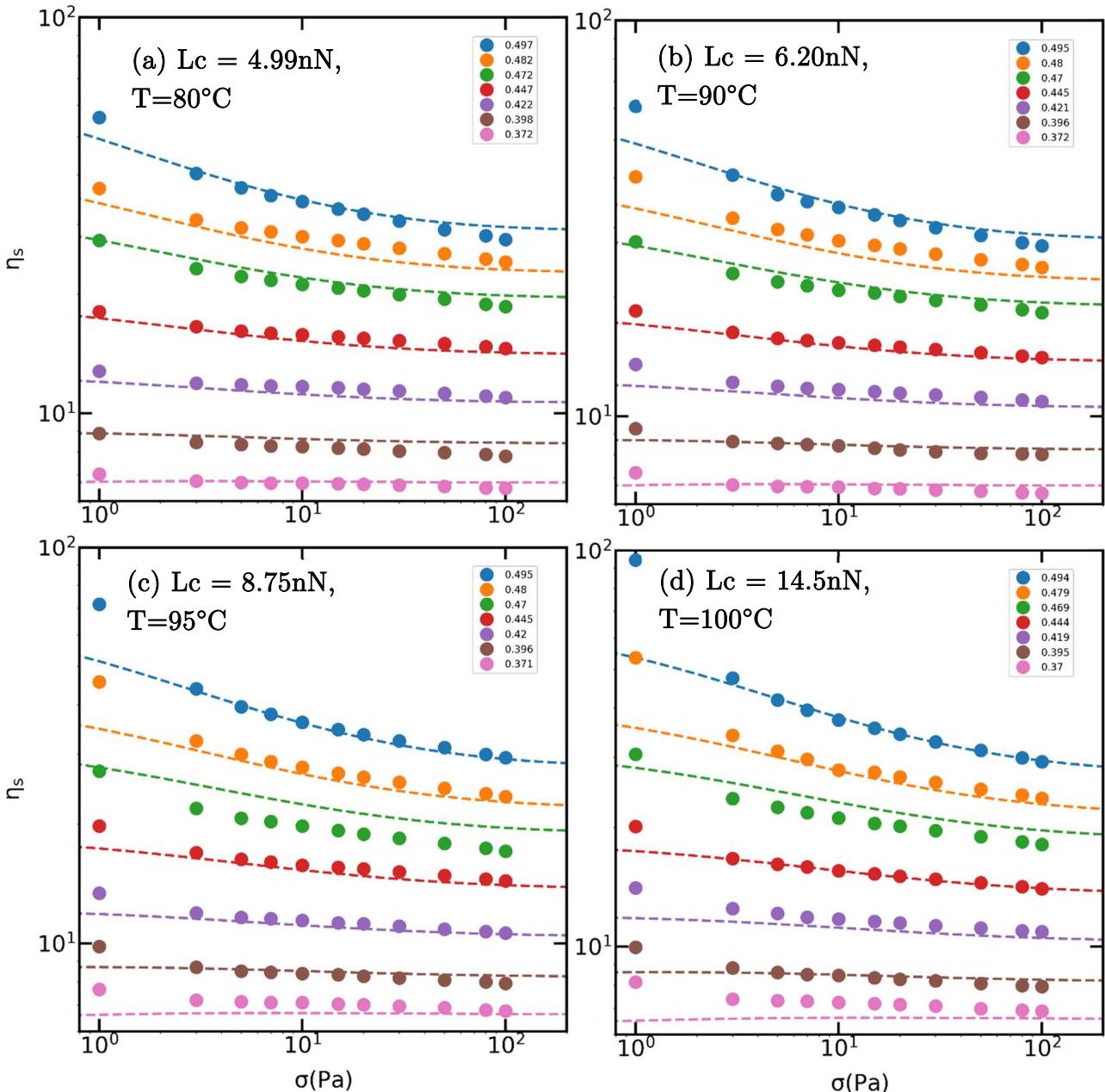


Figure 25 - Rhéogramme et fit des suspensions de TS80 dans l'huile silicone à respectivement (a) 80°C, (b) 90°C, (c) 95°C et (d) 100°C

Sur les rhéogrammes on peut voir que la viscosité relative augmente avec la température. Cet écart est d'autant plus impressionnant que la fraction volumique est grande. A noter que la fraction volumique de chaque suspension (i.e. chaque couleur) varie avec la température.

Comme nous l'avions déjà noté à 30°C, la viscosité mesurée à 1Pa est supérieure à celle qui est prédite probablement en raison de la présence d'adhésion à très basses contraintes.

Les fits de viscosité ont donc été réalisés sans tenir compte de cette valeur. On voit ainsi que la loi de rhéofluidification de L. Lobry et al. colle bien à nos viscosités pour toute la gamme de températures étudiée. De même il semble que notre correction de fraction volumique avec la température soit cohérente avec la rhéologie. On voit aussi qu'au-delà de la contrainte 1 Pa, il ne semble pas que l'adhésion ait un impact trop fort sur la viscosité.

Une méthode plus générale pour comparer des suspensions consiste à fitter l'évolution de la viscosité avec une loi de Maron-Pierce (équation 47). Nous pouvons donc comparer les fonctions  $\phi_m(\sigma)$  et  $\alpha_0(\sigma)$  ainsi trouvées avec les fonctions  $\phi_m^{\text{Lobry}}(\sigma, L_c)$  et  $\alpha_0^{\text{Lobry}}(\sigma, L_c)$  déduites du modèle de rhéofluidification.

Dans la Figure 26 on intègre la variation de  $\phi_m$  et de  $\alpha$  avec la contrainte obtenue à 30°C comme référence (en rouge). Il faut noter que pour la température 30°C nous disposons de 11 fractions volumiques différentes dont seulement 6 ont été étudiées à des températures supérieures. Néanmoins les 11 fractions volumiques ont été utilisées pour fitter les données à 30°C.

On voit Figure 26 que  $\phi_m^{\text{Lobry}}(\sigma, L_c)$  recouvre assez bien la mesure expérimentale de  $\phi_m(\sigma)$  sauf pour  $\sigma = 1$  Pa qui n'a pas servi pour les fits. On voit ainsi que  $\phi_m(\sigma)$  diminue avec la température ce qui montre que la viscosité à fraction volumique donnée augmente avec la température.

La fonction  $\alpha_0^{\text{Lobry}}(\sigma, L_c)$  recouvre moins bien les mesures de  $\alpha_0(\sigma)$  et elle semble être quasiment constante sur toute la gamme de températures. Cependant l'influence de  $\alpha_0(\sigma)$  sur la viscosité est beaucoup moins importante que celle de  $\phi_m(\sigma)$ . On peut donc conclure que le modèle de Lobry et al. permet de rendre compte assez précisément des mesures expérimentales

Lorsque l'on regarde les fonctions  $\phi_m(\sigma)$  évoluer avec la température on a l'impression qu'elles se décalent vers la droite (i.e. les grandes contraintes). Le modèle de friction prévoit ce phénomène. Il s'agit de l'augmentation de  $\sigma_c$  avec la température. En effet, là où l'adhésion aura tendance à faire varier l'amplitude de  $\phi_m(\sigma)$  (voir chapitre III.2) en diminuant notamment  $\phi_m(0)$ , la friction, elle, se fait toujours sensiblement sur la même amplitude de  $\phi_m(\sigma)$  mais sur des contraintes caractéristiques qui peuvent varier d'un système à l'autre. On voit notamment que l'impact de l'adhésion sur  $\phi_m(1 \text{ Pa})$  à toutes nos températures est bien dissociable du phénomène qui se produit pour des plus grandes contraintes.

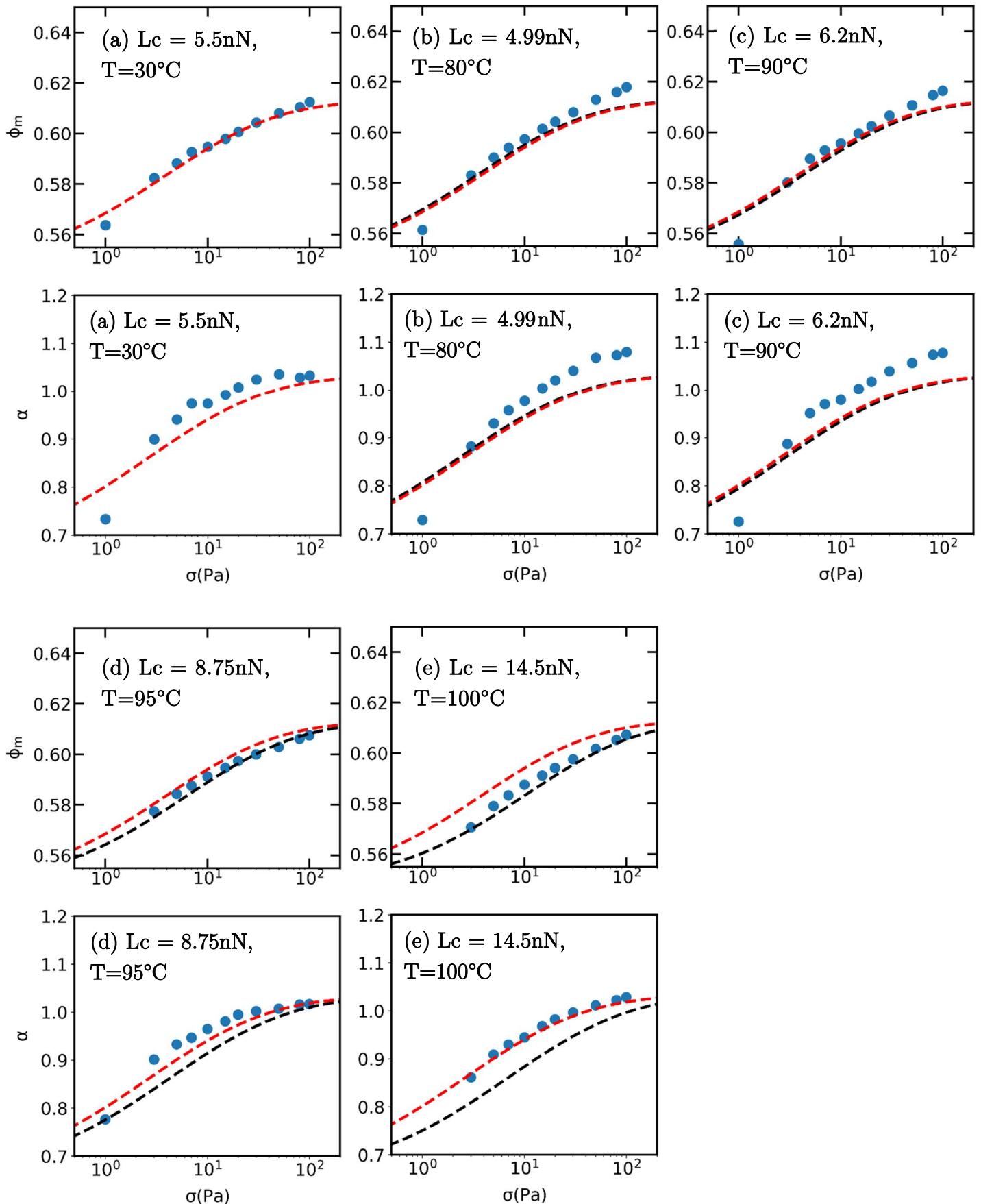


Figure 26 - Fonctions  $\phi_m(\sigma)$  et  $\alpha_0(\sigma)$  issues de Maron-Pierce comparées avec les fonctions  $\phi_m^{Lobry}(\sigma, L_c)$  et  $\alpha_0^{Lobry}(\sigma, L_c)$  issues du modèle de L.Lobry et al. pour plusieurs températures avec le tracé de  $\phi_m^{Lobry}(\sigma, L_c)$  et  $\alpha_0^{Lobry}(\sigma, L_c)$  pour  $T=30^\circ\text{C}$  en rouge sur tous les graphiques afin d'aider à la comparaison

Finalement on peut essayer de comparer sur un même graphique les fonctions  $\phi_m(\sigma)$  et  $\alpha_0(\sigma)$  en fonction de la contrainte ( $\sigma$ ) et de la contrainte normalisée par la contrainte caractéristique de plastification ( $\sigma/\sigma_c$ ). Ainsi Figure 27, on voit que le fait de normaliser la contrainte par la contrainte caractéristique de plastification semble rapprocher les courbes  $\phi_m(\sigma)$  autour de la fonction  $\phi_m^{\text{Lobry}}(\sigma/\sigma_c)$  prévue par le modèle de L. Lobry et al.

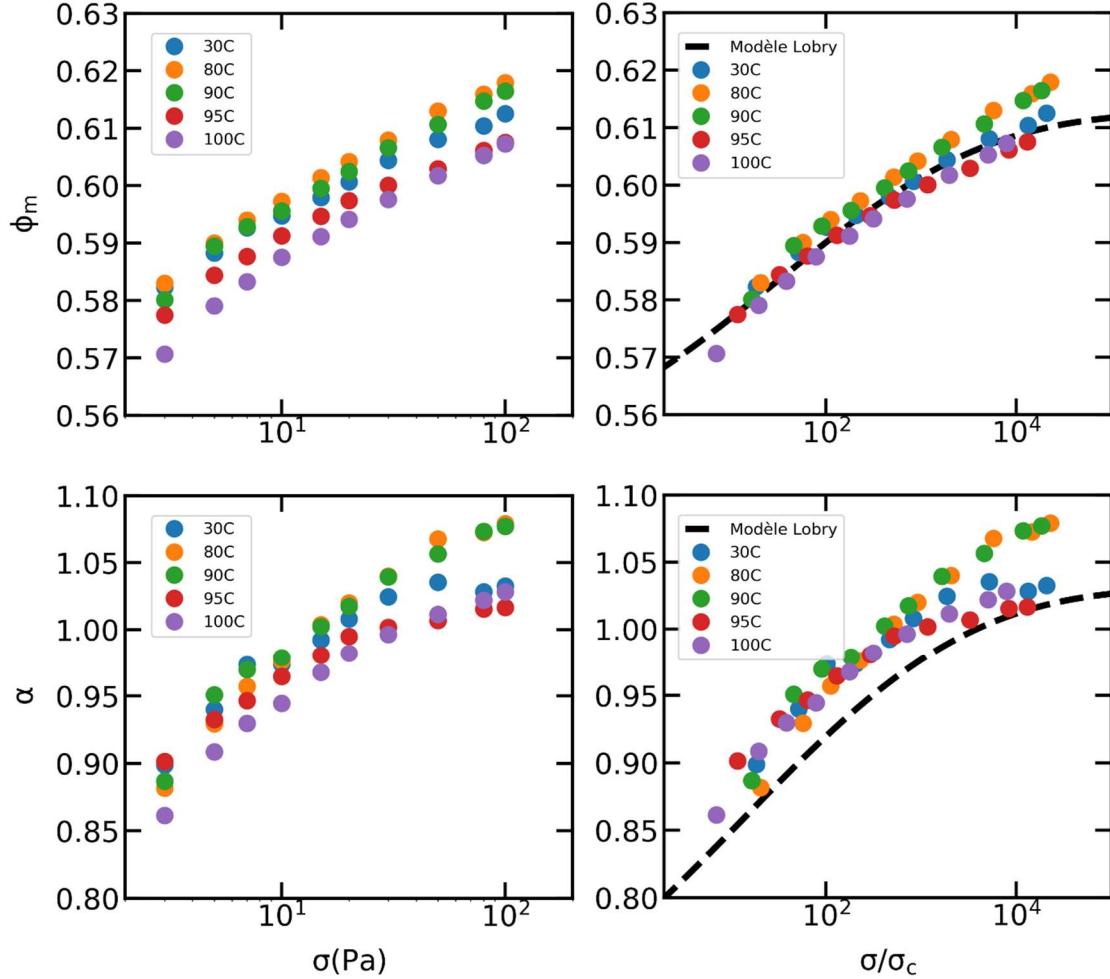


Figure 27 - Fonction  $\phi_m(\sigma)$  et  $\alpha_0(\sigma)$  en fonction de  $\sigma$  et  $\sigma/\sigma_c$

Dans ces conditions il semble possible de conclure que la rhéofluidification soit d'origine frictionnelle et que le modèle de L. Lobry et al. permette de retrouver nos données.

Cependant il reste une étape très importante pour confirmer ce que nous avançons. Il nous faut comparer les différentes valeurs de  $L_c$  afin de voir si la variation de ce paramètre peut être explicable par la variation des propriétés physiques des particules de TS80 avec la température. L'expansion thermique étant relativement faible, la taille des rugosités ne devrait pas varier avec la température. De même le module de Poisson varie peu, entre 0.35 et 0.5 autour de la  $T_g$ . Il ne reste donc que deux paramètres qui peuvent influencer  $L_c$  : le module d'Young (E) et le seuil de contrainte conduisant à la plasticité ( $Y_o$ ).

Etant donné que nous connaissons la variation du module d'Young avec la température grâce à nos mesures de DMA, nous allons tracer la valeur de  $Y_o$  déduite des valeurs de  $L_c$  par toutes nos données en fonction de la température. Sur la Figure 28, on trace donc  $L_c$  mesuré en fonction de la température ainsi que  $Y_o^{prédict}$  déduit de la valeur de  $L_c$  et de E. On voit ainsi que  $Y_o^{prédi}$  a un comportement linéaire sur la gamme de températures 30°C - 100°C. Nous ne sommes pas en possession de données expérimentales de  $Y_o$  des TS80. Il nous faut donc comparer ce résultat avec la littérature.

Avant toute chose il faut savoir que  $Y_o$  est la limite de contrainte à partir de laquelle le contact plastifie. Cependant la plastification d'un contact n'est pas un événement ayant des conséquences brutales et le mesurer n'est pas chose facile.

Il existe beaucoup de littérature sur le sujet et aucun réel consensus n'a pour le moment abouti. La mesure directe de  $L_c$  est très rare et difficile. Cependant la mesure de  $Y_o$  intéresse beaucoup les polyméristes et a donc été réalisée à de nombreuses reprises. Malheureusement la valeur exacte de  $Y_o$  et son évolution avec la température semblent varier grandement d'un polystyrène à l'autre. Cependant, la plupart des études montrent une diminution linéaire de  $Y_o$  avec la température. On peut donc proposer grâce à la littérature un encadrement de la valeur de  $Y_o$  à température ambiante pour le polystyrène entre 25MPa et 180MPa [94]–[105]. Ces valeurs dépendent beaucoup de la méthode utilisée (compression, torsion, élongation) et ne

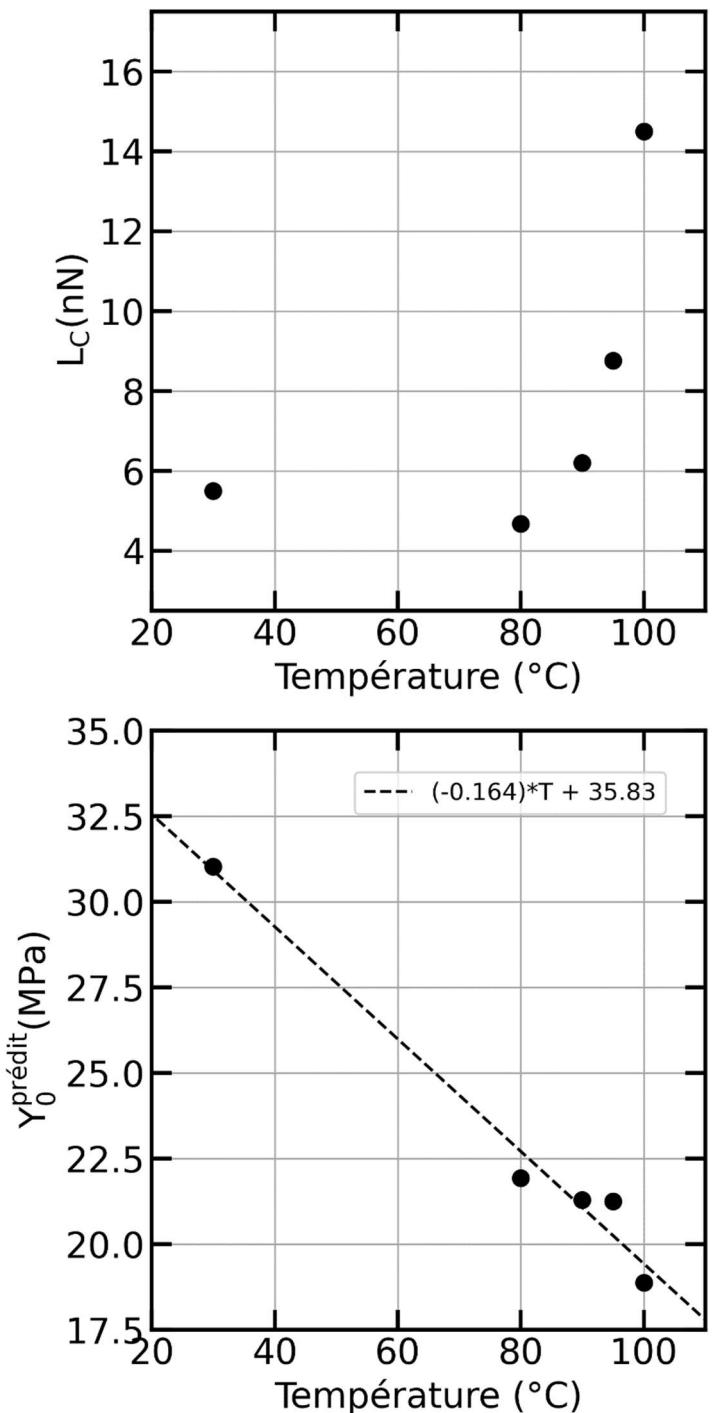


Figure 28 - Evolution de  $L_c$  et de  $Y_o^{prédict}$  avec la température

servent qu'à donner un ordre de grandeur de  $Y_o$ . On voit donc que notre valeur  $Y_o = 32.5 \text{ MPa}$  à  $20^\circ\text{C}$  est contenu dans l'intervalle de valeurs disponibles dans la littérature. Pour la pente de  $Y_o$  avec la température, dans la littérature elle est toujours négative et très souvent constante jusqu'à des températures de quelques degrés avant la  $T_g$  avec une pente moyenne (normalisée par la valeur à  $30^\circ\text{C}$ ) de  $-0.87 \pm 0.38 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ .

Dans notre cas l'évolution de  $Y_o$  jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  est linéaire avec une pente de  $-0.53 \text{ \%}/^\circ\text{C}$  ce qui est contenu dans l'intervalle de pentes de la littérature. On remarquera que J. Momanyi et al. [105] mesurent des  $Y_o$  qui sont quasiment identiques à  $Y_o^{prédict}$  dans leurs valeurs et dans leurs variations avec la température pour leur GPPS 1540 et leur polystyrène isotactique recyclé.

Enfin, Jon A. Hammerschmidt et al. montrent qu'il n'y a pas de variation du caractère adhésif du polystyrène sous la  $T_g$ . Ce qui irait dans le sens d'une origine frictionnelle de la rhéofluidification [106].

Pour confirmer totalement cette proposition, il faudrait mesurer expérimentalement la variation de  $L_c$  avec la température sur un échantillon de TS80. Cependant, cette mesure est difficile mais elle fait partie de nos perspectives

## 1.4 Rhéologie proche de la transition vitreuse

Le comportement mécanique d'un polymère peut varier énormément lorsqu'il s'approche de sa transition vitreuse. Par exemple, d'après de nombreuses études lorsque l'on est à quelques degrés de la  $T_g$  la valeur de  $Y_o$  chute fortement [95], [98], [99], [101], [104]. Nos TS80 n'échappent pas à cette règle. Comme nous l'avons vu en DMA, leur module d'élasticité chute drastiquement lorsque la température s'approche de la  $T_g$ . De même la littérature prédit une forte diminution de  $Y_o$  très proche de cette transition. Il est donc difficile de prédire à priori la valeur et le comportement de  $L_c$  proche de la  $T_g$ .

Afin de caractériser l'évolution du comportement rhéologique dans la gamme  $T \in [100^\circ\text{C}, T_g]$ , nous réalisons des mesures de viscosités sur une unique suspension de fraction massique  $\phi_{masse} = 0.507$  pour des températures de  $95^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $101^\circ\text{C}$ ,  $102^\circ\text{C}$ ,  $103^\circ\text{C}$ ,  $104^\circ\text{C}$ ,  $105^\circ\text{C}$  et  $106^\circ\text{C}$ .

Sur la gamme  $95^\circ\text{C} - 106^\circ\text{C}$  la fraction volumique varie peu, alors qu'entre  $30^\circ\text{C}$  et  $95^\circ\text{C}$  la fraction volumique passe de  $\phi_V = 0.488$  à  $\phi_V = 0.476$  ce qui engendre une différence significative sur la viscosité. Afin d'en tenir compte, nous avons tracé sur la Figure 22 présentée au début de ce chapitre l'évolution de la viscosité de la suspension  $\phi_{masse} = 0.507$  pour les températures de  $95^\circ\text{C}$  à  $106^\circ\text{C}$ . Sur le même graphique nous avons utilisé le modèle de Maron-Pierce pour prédire la viscosité à  $30^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$  d'une suspension théorique pour  $\phi_{masse} = 0.507$  grâce aux fits que nous avons réalisés précédemment. La viscosité à  $T=106^\circ\text{C}$  est présentée à titre d'illustration mais ne sera pas étudiée dans la suite du chapitre. A cette température des processus irréversibles ont été observés sur la rhéologie.

Pour la suite de l'étude, nous allons nous atteler à tenter de savoir si la rhéologie des suspensions de TS80 à des températures très proches de la  $T_g$  est régie par la friction entre les particules.

Pour cela, on commence par fitter  $\eta_s(\sigma, \phi_V)$  avec le modèle de L. Lobry et al. afin d'en tirer un  $L_c(T)$ . De même que précédemment, on utilise ce  $L_c(T)$  et les données matériau en notre possession pour prédire un  $Y_o^{prédict}(T)$ .

Avant de discuter des résultats des fits (Figure 29), il convient de faire plusieurs remarques. La première est que la variation de  $L_c(T)$  avec la température se superpose correctement avec nos résultats précédents et semble montrer une augmentation de  $L_c(T)$  jusqu'à  $T=T_g$ . La seconde est que la valeur prédictive de  $Y_o$  chute fortement très proche de  $T=T_g$  comme l'observent beaucoup d'auteurs [95], [98], [99], [101], [104]. Enfin, il est très important d'essayer de vérifier si la friction est bien à l'origine de la rhéofluidification sur cette gamme de températures. Pour cela, on note que  $L_c$  varie assez peu sur la gamme  $100^\circ\text{C} à  $104^\circ\text{C}$  ( $L_c(104^\circ\text{C})/L_c(100^\circ\text{C}) \approx 1.5$ ).$

En utilisant le modèle de L. Lobry et al. et en inversant la fonction  $\eta_s(\mu)$  nous sommes capable de prédire le coefficient de friction équivalent à chacune de nos viscosités (i.e.  $\eta_s(\sigma, T) \Leftrightarrow \mu(\sigma, T)$ ). L'évolution de ce coefficient de friction est présentée en fonction du module d'Young à la puissance (-2/3) en Figure 31.

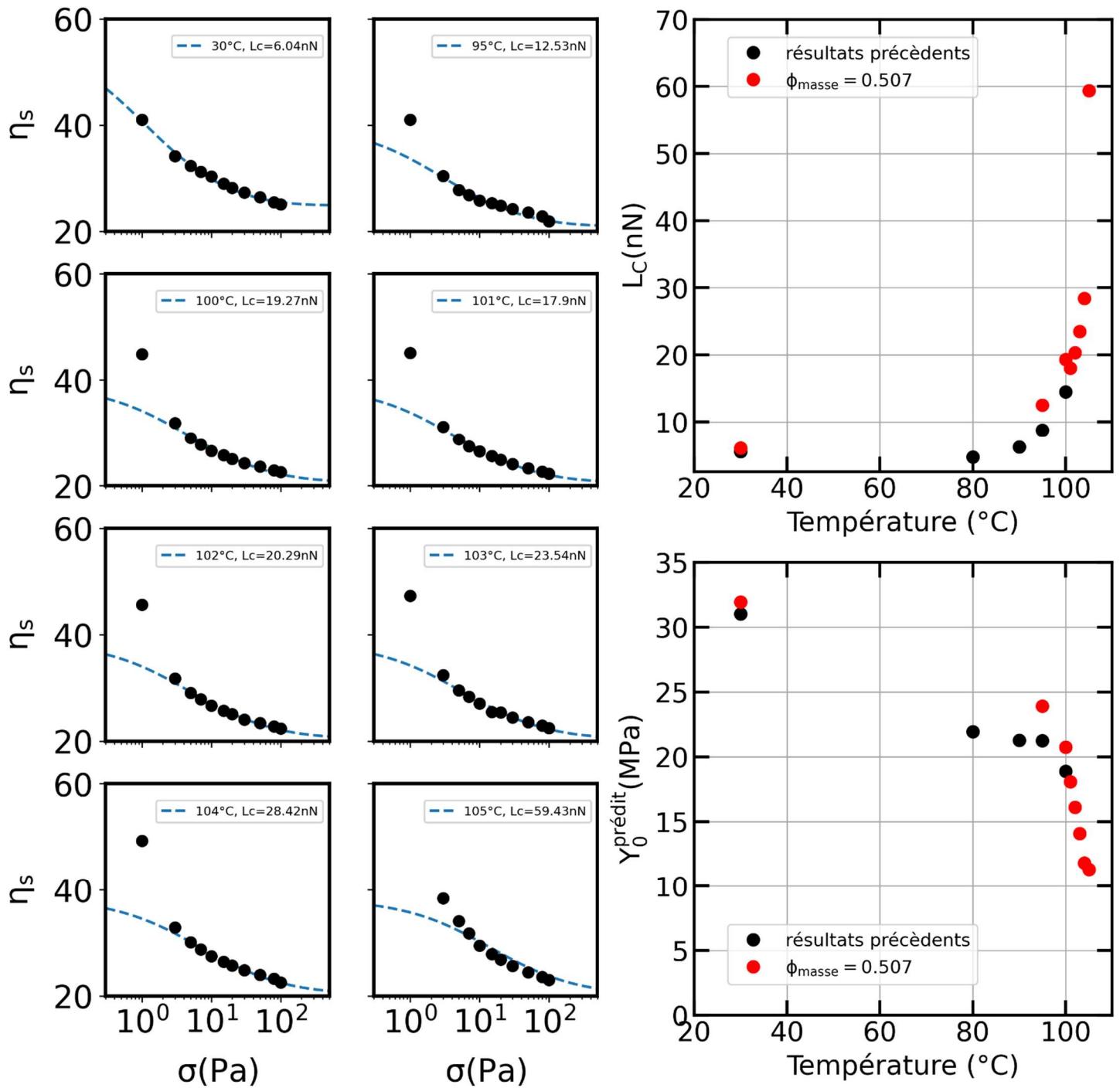


Figure 29 - Fits et paramètres de fit pour des températures de  $30^{\circ}\text{C}$  à  $105^{\circ}\text{C}$  à  $\phi_V = 0.507$

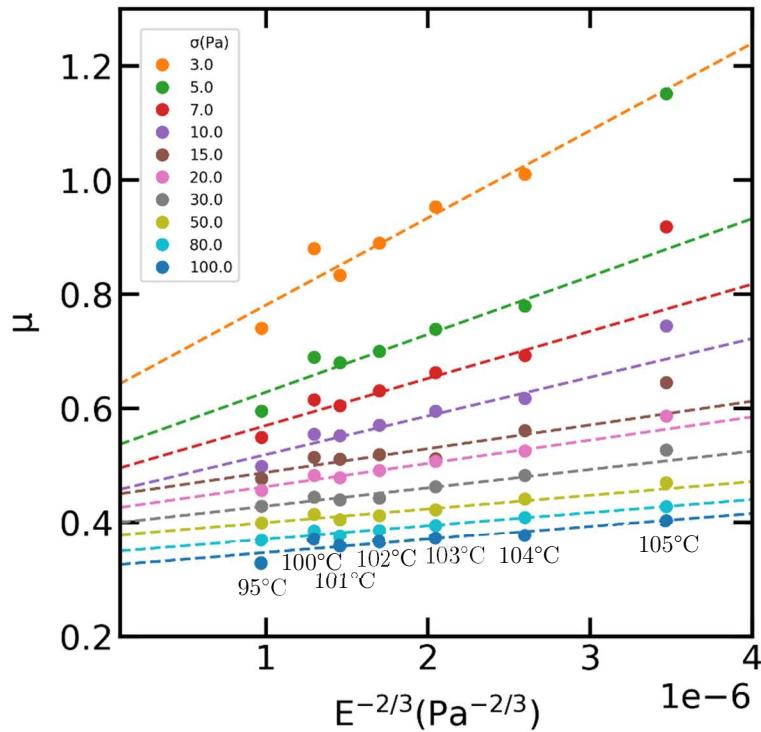


Figure 31 - Coefficients de friction issus du modèle de L.lobry et al. en fonction du module d'élasticité à la puissance (-2/3)

Sur cette figure on peut voir que le coefficient de friction semble linéaire avec  $E^{-2/3}$ . Pour expliquer cette tendance il faut revenir au contact de Hertz et à la définition de  $\mu$ . On rappelle que  $\mu = F_N/F_T \propto \frac{F_N}{\text{Aire de contact}}$ . l'aire de contact dans un régime élastique est prédicta par le modèle du contact de Hertz proportionnelle à  $E^{2/3}$ . De ce fait à contrainte identique (i.e.  $F_N$  identique) le coefficient de friction dans le régime élastique de Hertz doit être proportionnel à  $E^{-2/3}$ .

Cependant, nous ne sommes pas dans un régime uniquement élastique puisque les contraintes que nous appliquons sont supérieures aux contraintes caractéristiques de plastification. Il faut donc comparer le modèle de Hertz avec un modèle tenant compte de la plastification afin de voir si les différences sont importantes ou s'il est possible de considérer Hertz comme une bonne approximation dans notre gamme de déformations. Pour cela on pourra utiliser le modèle de plastification de Brizmer et le comparer au modèle de Hertz [55], [85]. On voit en Figure 30 que pour des  $F_N < 20L_c$  (i.e.  $\sigma < 20\sigma_c$ ) le modèle de plastification de Brizmer donne des prédictions proches du modèle

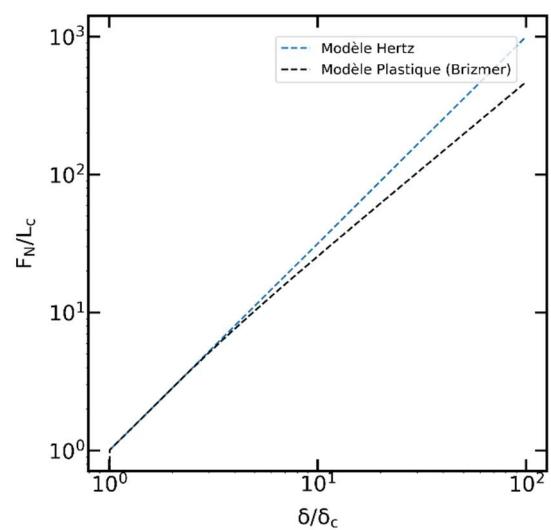


Figure 30 - Modèle de Hertz comparé au modèle de Brizmer

de Hertz. On peut donc considérer le modèle de Hertz comme adapté au traitement de nos données sur notre gamme de forces (contraintes).

Si l'on considère un  $L_c$  constant avec la température (i.e. qu'il est possible de comparer deux coefficients de friction à  $\sigma = \text{constante}$ ), le coefficient de friction d'un système respectant le modèle de Hertz devrait varier (à  $\sigma = \text{constante}$ ) uniquement comme le module d'élasticité en  $E^{-2/3}$ . Ce résultat semble être observé sur la Figure 31 jusqu'à 104°C.

A 105°C, le coefficient de friction mesuré est plus grand que le coefficient de friction prédit par la théorie de Hertz. Cet écart est d'autant plus grand que la contrainte est faible. Cette différence peut s'expliquer de deux façons. La première, la plus simple, le coefficient de friction mesuré est plus grand à cause de la présence d'adhésion. Cette adhésion pourrait apparaître brusquement à cette température car c'est la température de transition vitreuse de notre matériau.

La seconde explication possible est que l'écart entre le  $L_c$  à 105°C et les autres  $L_c$  (de 95°C à 104°C) soit à l'origine de l'écart de coefficient de friction puisqu'il faut que  $L_c$  soit constant entre les températures pour que  $\mu(\sigma = \text{constante}) \propto E^{-2/3}$ . Un bon moyen pour le comprendre est de tracer le coefficient de friction prédit par le modèle de Brizmer pour  $L_c = 20nN$  et  $L_c = 60nN$ , respectivement équivalent à 100°C et 105°C (Figure 32). On voit ainsi que cette différence de  $L_c$  produit des  $\mu$  plus grands (à  $\sigma = \text{constante}$ ) pour  $L_c = 60nN$ . Notamment, le rapport des  $\mu$  à 5Pa par exemple est d'environ 1.4. On peut comparer ce résultat avec le rapport de notre mesure expérimentale à  $\mu(5Pa, 105°C) = 1.15$  avec le  $\mu^{\text{fit}}(5Pa, 105°C) = 0.9$  prédit par Hertz (pointillé vert) qui vaut  $1.15/0.9 = 1.28$ . Cette explication semble elle aussi cohérente avec nos résultats expérimentaux. Cependant, nous n'avons aucun moyen de discrépiter l'adhésion de ce phénomène, c'est pour cela que nous proposons les deux origines comme possibles.

Encore une fois, on rappelle que seule une mesure expérimentale de la variation de  $L_c$  ou de  $Y_o$  avec T pourrait confirmer réellement nos propositions.

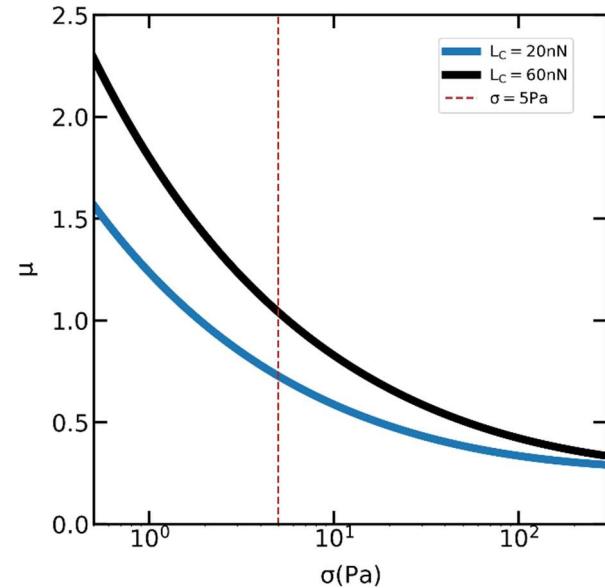


Figure 32 - Comparaison du coefficient de friction prédit par le modèle de Brizmer pour  $L_c=60nN$  et  $L_c=20nN$

Finalement, pour toutes les températures à  $\phi_V = 0.507$ , on peut s'amuser à tracer la viscosité en fonction de la contrainte et la même viscosité en fonction de la contrainte normalisée par la contrainte critique de plastification prédictive par les fits. Ainsi, la Figure 33 montre que le fait de normaliser la contrainte rapproche sensiblement les courbes de viscosité, en particulier pour des contraintes typiquement supérieures à 3 Pa.

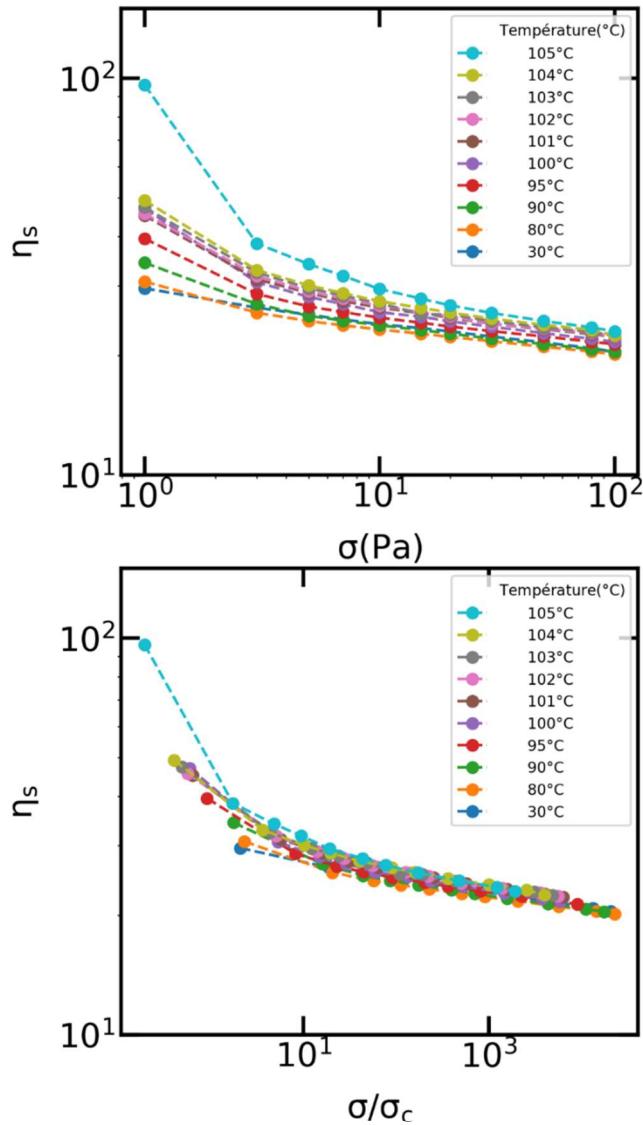


Figure 33 - Viscosité à  $\phi_V = 0.507$  pour des températures allant de  $30^\circ\text{C}$  à  $105^\circ\text{C}$  en fonction de la contrainte et de la contrainte normalisée

En conclusion, les suspensions de particules de polystyrène (TS80) immergées dans une huile silicone se comportent comme une suspension frictionnelle à température ambiante. Le modèle de rhéofluidification de L. Lobry et al. semble permettre de prédire la viscosité en fonction de la contrainte et de la fraction volumique avec une assez bonne précision. Ce modèle frictionnel semble pouvoir être appliqué sur toute la gamme de températures jusqu'à une température proche de la transition vitreuse, ce qui laisse à penser que la rhéofluidification des suspensions de TS80 est due à un coefficient de friction variable avec la contrainte sur toute cette gamme de températures. Cependant, seule une mesure expérimentale de l'évolution de  $Y_o$  avec la température pourrait venir confirmer cette proposition. Ce modèle pourrait permettre à des mesures rhéologiques de venir confirmer des tendances évolutives des paramètres mécaniques de certains matériaux (comme des polymères ou des céramiques) avec la température.

## 2 Suspension de particules molles frictionnelles :

### 2.1 Introduction

La rhéologie des suspensions non adhésives de particules molles est un enjeu important de la rhéologie des suspensions. En effet, un grand nombre de produits industriels sont des mélanges de particules molles dans un fluide, comme les purées, yaourts, sauces Ketchup pour le domaine de l'alimentaire, mais aussi la majorité des crèmes et produits cosmétiques applicables sur la peau pour le domaine de la parapharmacie. Enfin, le sang et beaucoup d'autres fluides corporels sont des suspensions de particules molles de taille supra-micrométrique.

La rhéologie de ce type de suspensions est très mal connue. Une étude expérimentale dans le domaine très concentré de particules de Poly-NiPAM browniennes ( $R \sim 500 \text{ nm}$ ) montre une différence significative de comportement entre des sphères rigides et des sphères molles dans le cas d'expériences de rhéologie dynamique. Notamment, la contrainte seuil ainsi que d'autres propriétés d'écoulement sont dépendantes de la compliance du matériau [107]. Une seconde étude expérimentale utilisant des billes d'hydrogel d'agarose de taille suffisante pour négliger le mouvement brownien ainsi que les interactions entre particules ( $R \sim 5-10 \text{ } \mu\text{m}$ ) montre un comportement comparable entre sphères rigides et sphères molles en rhéologie rotative stationnaire [61]. Cependant, cette étude considère les suspensions de particules molles comme des liquides newtoniens et ne dégage donc pas de tendance de comportement en contrainte. Plus récemment, une étude numérique du comportement de suspensions de particules molles au voisinage au-dessus du Jamming de particules molles [108] prédit un comportement similaire à un fluide de Bingham pour la contrainte de cisaillement et la 1<sup>ère</sup> différence de contraintes normales  $N1$ . Les deux comportements sont des lois affines de  $\dot{\gamma}$ . De plus, les auteurs observent une tendance de ces deux variables à augmenter avec  $\Delta\phi = \phi_V - \phi_m$ . Enfin, cette étude semble montrer une réponse transitoire à une mise en cisaillement d'une suspension de particules molles dépendante des propriétés mécaniques des particules.

Dans notre étude, nous nous intéresserons à des suspensions de particules très déformables  $\sigma \in [0.001 - 0.1] * E$  (avec  $\sigma$  la contrainte appliquée et  $E$  le module d'Young des particules). La taille des particules sera assez grande pour considérer le système comme non-brownien et non colloïdal. De plus, le fluide suspendant et les particules seront choisis de sorte que les particules ne souffrent d'aucune adhésion entre elles. Comme on le verra plus tard, l'impact des forces d'adhésion sur la rhéologie est dépendant de l'élasticité des particules. Il est donc d'autant plus difficile de rendre négligeable l'adhésion dans un système de particules molles. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser des particules commerciales d'hydrogel (Aquakeep), immergées dans de l'eau. Les particules ont ainsi une constitution de 99.7% d'eau empêchant toute adhésion des particules.

## 2.2 Suspension de particules d'hydrogel (Aquakeep)

### 2.2.1 Protocole de fabrication des suspensions

Les particules d'Aquakeep 10SH-NFC [kobo products, Unipex] sont composées d'un copolymère de poly(acrylate de sodium) (NaPA) et poly(acide acrylique) (PAA) chimiquement réticulé. Cette réticulation permet de former un réseau tri-dimensionnel capable de capter un solvant polaire afin de l'intégrer dans son réseau engendrant le gonflement (Figure 34). Ce gonflement est limité par l'élasticité du réseau, de ce fait, plus le gonflement est grand, plus le module d'Young des particules sera petit. Une étude complète des propriétés d'élasticité des Aquakeep 10SH-NF a été réalisée pour caractériser de façon

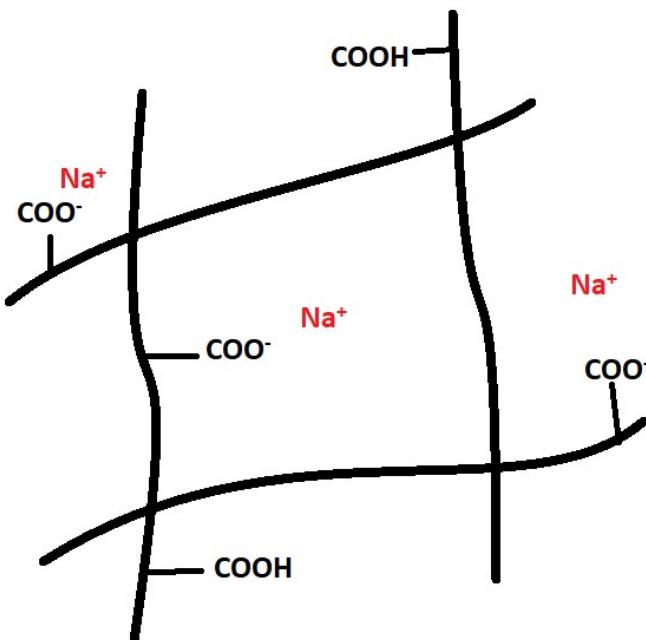


Figure 34 - Schéma du réseau polymérique des Aquakeep

isolée des particules gonflées d'Aquakeep dans l'eau et dans un mélange d'eau et de viscosifiant [109]. L'étude montre que la quantité de solvant absorbée à l'équilibre (equ. 48) vaut 400g/g dans l'eau .

$$Q_{eq} = \frac{M_{solvant}}{M_{bille}} \quad (48)$$

Avec M<sub>bille</sub> la masse des particules et M<sub>solvant</sub> la masse de solvant.

Pour mesurer Q<sub>eq</sub> l'auteure a réalisé un gonflement des particules dans un excès d'eau suivi d'une filtration Büchner. Par la suite elle utilise des mesures de taille de particules gonflées afin de vérifier l'efficacité de cette méthode. L'auteur montre que pour des solvants de très faible viscosité comme l'eau, cette méthode permet une mesure efficace de Q<sub>eq</sub>.

L'isolement d'une seule particule lui permet de mesurer son élasticité ainsi que d'effectuer certains tests comme le relargage de solvant sous contrainte de cisaillement. On peut s'apercevoir que dans les cas  $Q_{eq} = 400\text{g/g}$  et  $Q_{eq} = 280\text{g/g}$  dans l'eau, la contrainte limite à partir de laquelle du solvant est relargué  $\sigma_{release}$  vaut respectivement 150 Pascals et 250 Pascals.

Avant cela, A.Zanina et al. [110] ont utilisé des Aquakeep gonflés dans l'eau ( $Q_{eq} = 280\text{g/g}$ ) et immergés ensuite dans une huile silicone pour mettre en évidence le relargage de solvant sous contrainte. Ils ont montré qu'aucune perte de volume ne peut être associée à des contraintes inférieures à  $\sigma_{release} = 250\text{Pa}$ . De ce fait, nous nous efforcerons de travailler à des contraintes inférieures à cette valeur et nous supposerons donc qu'aucune perte de volume ne pourra être provoquée par notre cisaillement (i.e. coefficient de poisson  $\nu = 0.5$  ).

Dans les hydrogels gonflés pour des contraintes supérieures à  $\sigma_{release}$ , le débat reste présent mais une récente étude expérimentale dans le domaine de la microfluidique ( $\sigma \approx 10\,000 - 100\,000\text{Pa}$ ) montre un coefficient de poisson qui sature entre 0.2 et 0.3 pour un gel de polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) totalement gonflé d'eau [111]. Ces résultats sont en accord avec une étude numérique qui prédit un coefficient de Poisson pour un hydrogel totalement gonflé entre 0.2 et 0.25 [112].

Dans notre cas nous avons réalisé plusieurs expériences de gonflement des Aquakeep 10SH-NFC dans un excès d'eau, à la suite de quoi, nous avons réalisé une filtration Büchner et nous mesurons  $Q_{eq} = 181 \pm 5\text{g/g}$ . Cette valeur de  $Q_{eq}$  cumulée à notre connaissance de la taille moyenne initiale de nos billes aux alentours de  $25\mu\text{m}$  de diamètre, permet de prédire des diamètres de billes gonflées de  $141 \pm 28\mu\text{m}$ .

Dans ces conditions et afin d'éviter tout effet de largage de solvant, les expériences de rhéologie se limiteront à des contraintes de cisaillement inférieures à 150 Pa (et seront dans la majorité des cas inférieures à 20 Pa).

Une expérience de compression permet de mettre en évidence la variation du module de cisaillement  $G$  en fonction de la quantité de solvant absorbée  $Q_{eq}$  [109]. Il est possible d'en déduire que dans notre cas  $G = 1500\text{ Pa}$ . Dans le cas d'un matériau isotrope l'équation (49) permet d'en déduire que  $E = 2500\text{ Pa}$  pour  $\nu = 0.5$ .

$$E = \frac{2G}{1 + \nu} \quad (49)$$

Avec  $E$  le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson.

L'objectif de cette étude est d'étudier la rhéologie pour de multiples fractions volumiques d'Aquakeep gonflées dans l'eau. Pour fabriquer une suspension, la fraction volumique sera toujours définie grâce à la proportion massique (equ. 50) d'hydrogel par rapport à l'eau.

$$C = \frac{M_{aquakeep}}{M_{eau}} \quad (50)$$

Avec  $M_{\text{aquakeep}}$  la masse de particule et  $M_{\text{eau}}$  la masse d'eau.

Pour en déduire la fraction volumique en faisant l'approximation que la densité des billes gonflées est la même que celle de l'eau on utilise l'équation (51).

$$\phi_V = C * Q_{eq} \quad (51)$$

Avec  $\phi_V$  la fraction volumique de la suspension.

Afin de caractériser la viscosité du fluide suspendant, nous avons mesuré la viscosité de plusieurs filtrats de suspension après une filtration Büchner. Pour des fractions volumiques  $\phi_V$  allant de 0.45 à 0.55 on mesure  $\eta_0 = 3 \pm 0.2 \text{ mPa.s}$ . Cette mesure montre qu'une partie des chaînes non réticulées contenues dans les particules d'Aquakeep migre dans le solvant et fait varier sa viscosité. Cependant cette migration semble varier faiblement sur notre gamme de fractions volumiques. On considérera donc  $\eta_0$  comme constant.

$Q_{eq}$ (g/g)	$E$ (Pa)	$\nu$	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	$\eta_0$ (mPa.s)
181	2500	0.25	141	3

Tableau 1 - Récapitulatif des mesures sur les Aquakeep

### 2.2.2 Protocole de test répétable

La mise en place d'un protocole répétable de fabrication et d'analyse de la rhéologie de nos suspensions est une étape nécessaire dans toute mesure rhéologique. Les erreurs peuvent survenir dans la préparation de la suspension, dans la mise en place sous le rhéomètre et enfin dans la mesure en elle-même. Les erreurs induites par la mesure seront dans notre cas négligeables, en effet, nous allons voir que sur ce système, les erreurs induites par la préparation et la charge sous le rhéomètre sont conséquentes.

Toutes les mesures qui suivent ont été réalisées en géométrie plan-plan diamètre de 60mm à une température de 25°C à l'aide d'un rhéomètre Thermo-Fischer Mars II. L'entrefer entre deux mesures peut varier mais sera toujours choisi entre 2.5 et 3mm.

Après quelques essais préliminaires, il apparaît nécessaire de travailler sur des quantités de billes d'Aquakeep supérieures à 0.1 grammes étant donnée la précision de nos outils de pesée.

Le gonflement des particules est un processus cinétique dont la durée est variable et dépend de la viscosité du solvant [109]. Nos tests en rhéométrie à plusieurs intervalles de temps montrent une variabilité forte de la viscosité sur les 4 à 6 premières heures suivie d'un état stationnaire vérifié après 2 semaines. Les mesures de rhéologie seront donc effectuées le lendemain de la préparation des suspensions. L'eau qui est utilisée pour ces expériences est une eau ultrapure de résistivité 18 MΩ.

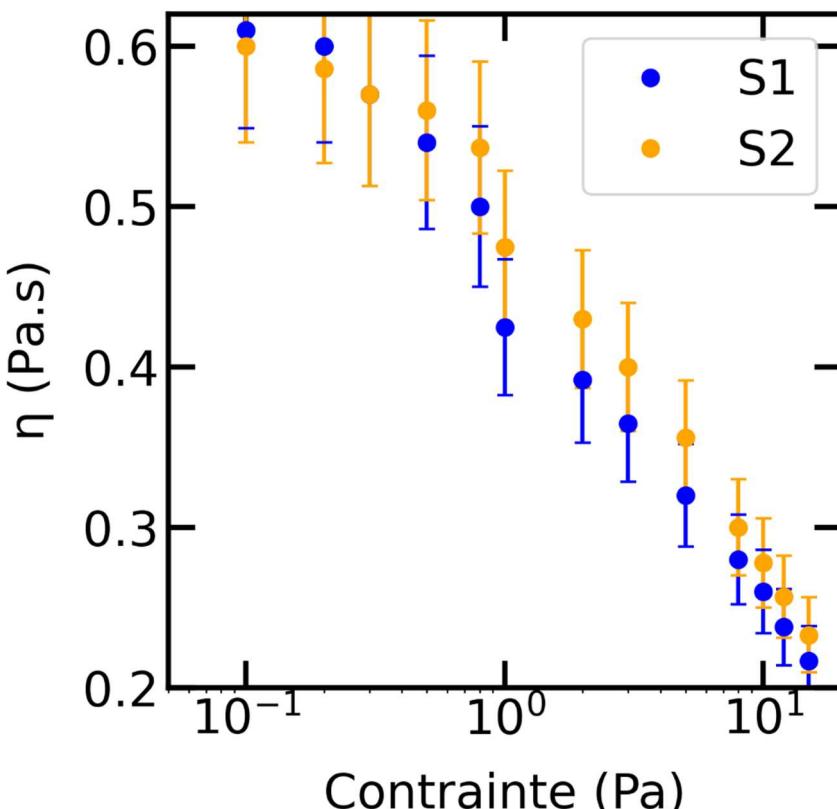


Figure 35 - Viscosités comparées pour deux suspensions à  $\phi_V = 0.51$

Afin d'estimer la précision finale de nos mesures, nous réalisons un balayage en contrainte pour deux suspensions identiques (S1 et S2) à  $\phi_V = 0.51$  en respectant le protocole précédemment établi. Nous pouvons ainsi observer Figure 35 une différence moyenne de 6% entre les deux viscosités avec un maximum de 10%. Nous fixons ainsi la précision de nos mesures en viscosité à 10% près.

Pour finir, afin de prévenir et de quantifier tout effet de glissement / structuration aux parois du rhéomètre, il est en général préférable de vérifier que les résultats sont les mêmes que les parois soient lisses ou rugueuses. Toutefois, nous n'avons pas pu le faire car, sans doute en raison de l'élasticité des particules, un défaut de parallélisme, même très faible, de la géométrie, engendre très rapidement l'éjection de la suspension. Afin de quantifier la présence ou non de structuration aux parois, nous décidons d'effectuer une étude à haute fraction volumique de la viscosité en faisant varier l'entrefer. Pour cela, l'entrefer est rempli avec une suspension très concentrée à  $\phi_V = 0.57$  pour un entrefer de 3mm. Une mesure de viscosité est faite à  $\sigma = 0.5$  Pascal puis l'entrefer est ouvert afin de retirer avec une spatule une certaine quantité de suspension. Enfin l'entrefer est fermé et une nouvelle mesure est faite. Ainsi sur la Figure 36 on voit que la viscosité reste constante sur toute la gamme d'entrefer 1.8 à 3mm. En dessous, il y a un impact certain du confinement sur la viscosité mesurée. Dans notre étude on veillera à travailler avec des entrefers maintenus entre 2.5 et 3mm.

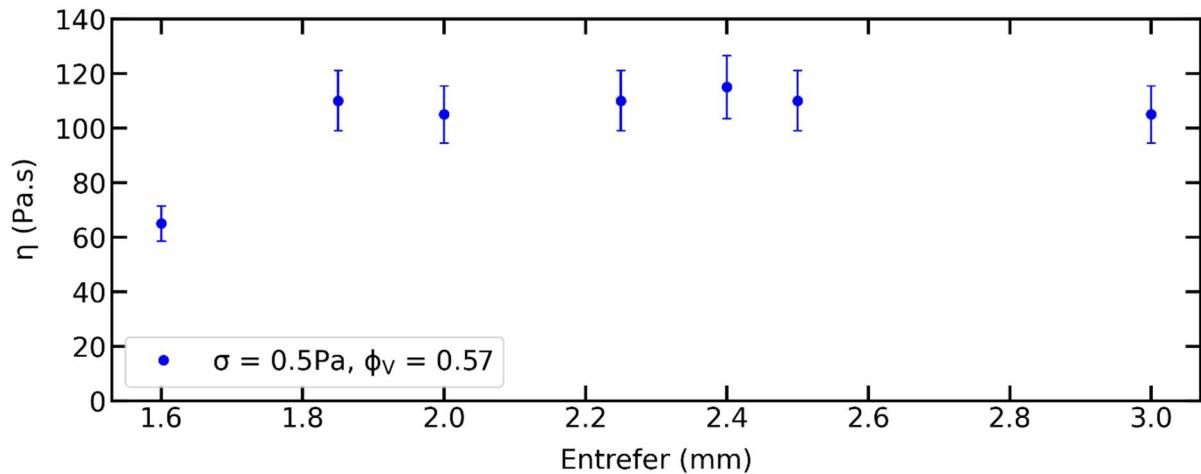


Figure 36 - Impact de l'entrefer sur la viscosité mesurée

Le protocole d'expérience désormais établi, nous allons mesurer la rhéologie des suspensions d'Aquakeep dans l'eau pour une large gamme de contraintes et de fractions volumiques.

Résistivité de l'eau (MΩ)	Température (°C)	Entrefer (mm)	Diamètre du plan-plan (mm)	Précision des mesures
18	25	2.5 - 3	60	10%

Tableau 2 - Récapitulatif des données de répétabilité

### 2.2.3 Rhéologie de la suspension

Une fois gonflées dans un solvant polaire mis en excès (eau  $18M\Omega$ ), les solutions d'Aquakeep deviennent des suspensions de particules sphériques molles non adhésives. Afin de caractériser le comportement rhéologique de celles-ci, nous réalisons sur une large gamme de fractions volumiques des tests de cisaillement à plusieurs contraintes. Ces tests sont réalisés avec une montée suivie d'une descente en contrainte afin de vérifier qu'il n'y a pas d'effet irréversible pouvant altérer les mesures. Dans tous les cas, les allers et les retours présentent des valeurs de viscosité identiques. La valeur maximale de la contrainte est limitée par l'éjection de la suspension lorsque l'on dépasse une vingtaine de Pascals. Cette éjection semble due au parallélisme imparfait entre le plan du haut et le plan du bas. Le résultat de ces tests est présenté Figure 37 sous la forme de rhéogrammes.

On remarque cependant que cette expulsion semble arriver pour des déformations caractéristiques  $\gamma > 100$ . Pour des fractions volumiques induisant des viscosités très grandes (i.e.  $\phi_V = 0.81; 0.9$  et 1), on peut mesurer des viscosités stationnaires pour des contraintes supérieures à 20 Pa. Il faut toutefois faire attention à ne pas dépasser cette limite de déformation et à vérifier constamment l'intégrité de notre échantillon.

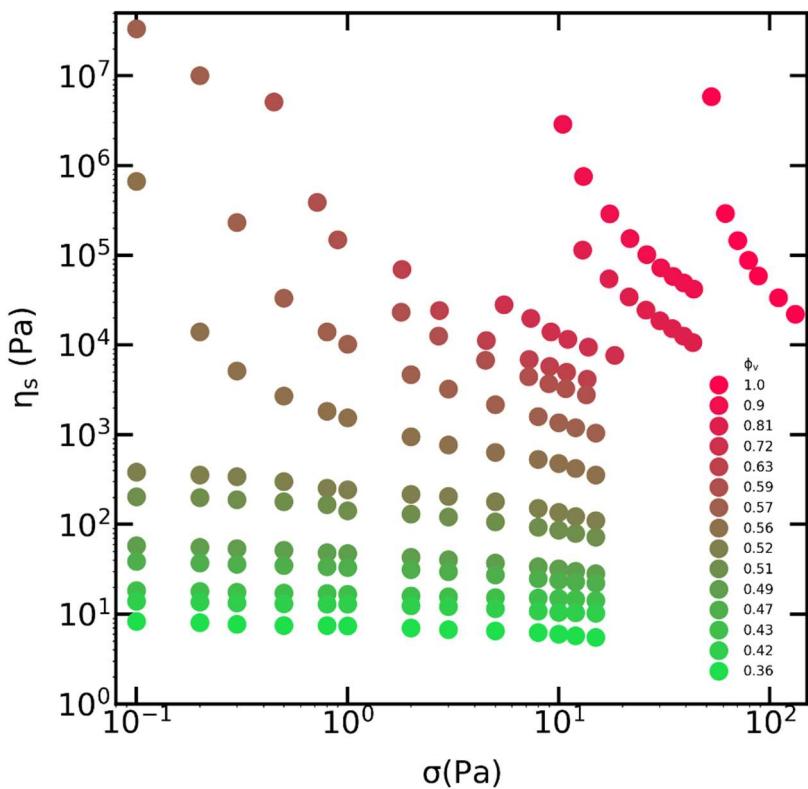


Figure 37 - Rhéogrammes des suspensions de particules d'Aquakeep dans l'eau

Pour les fractions volumiques typiquement inférieures à 0.55, la viscosité montre une rhéofluidification légère à hautes contraintes et semble présenter un plateau newtonien à basse contrainte. Cependant, il est possible de noter que pour des fractions volumiques proches de la fraction volumique de Jamming attendue dans la gamme [0.56 - 0.6], le système a un comportement très rhéofluidifiant pour des contraintes allant de 0.1 Pa à 15 Pa. On observe aussi un écoulement pour toutes les fractions volumiques même celles qui sont au-dessus de la fraction volumique de Jamming attendue pour des sphères rigides.

Ce comportement semble propre aux suspensions de particules très déformables. Ici,  $Ca = \frac{\sigma}{E} = 5 \cdot 10^{-3}$  à 10 Pa, ce qui prédit des déformations faibles à l'échelle de la particule (i.e. pas de relargage de solvant) mais très grandes à l'échelle du contact. Ces déformations semblent permettre l'écoulement d'une suspension même au-dessus du Jamming, dès lors que la contrainte appliquée est supérieure à une contrainte seuil  $\sigma_o$ .

Nous proposons donc de fitter les rhéogrammes avec un modèle de Herschel-Bulkley :

$$\sigma = \sigma_o + k\dot{\gamma}^n \quad (52)$$

Avec  $\sigma_o$  le seuil d'écoulement,  $k$  la consistance et  $n$  l'exposant de rhéofluidification qui sera de 1 pour un fluide newtonien (si  $\sigma_o = 0$ ).

Les résultats de ces fit sont présentés sous forme de rhéogrammes sur la Figure 38. Visuellement, les rhéogrammes montrent une apparition progressive d'un seuil quand  $\phi_V$  approche de 0.52-0.56. Ensuite ce seuil semble augmenter avec  $\phi_V$ . L'exposant de rhéofluidification ( $n$ ) semble diminuer avec  $\phi_V$  (i.e. la suspension est de plus en plus rhéofluidifiante quand  $\phi_V$  augmente).

Les paramètres de ces fits sont tracés en fonction de la fraction volumique sur la Figure 39 et sont présentés dans le Tableau 3 pour  $\phi_V \geq 0.56$ .

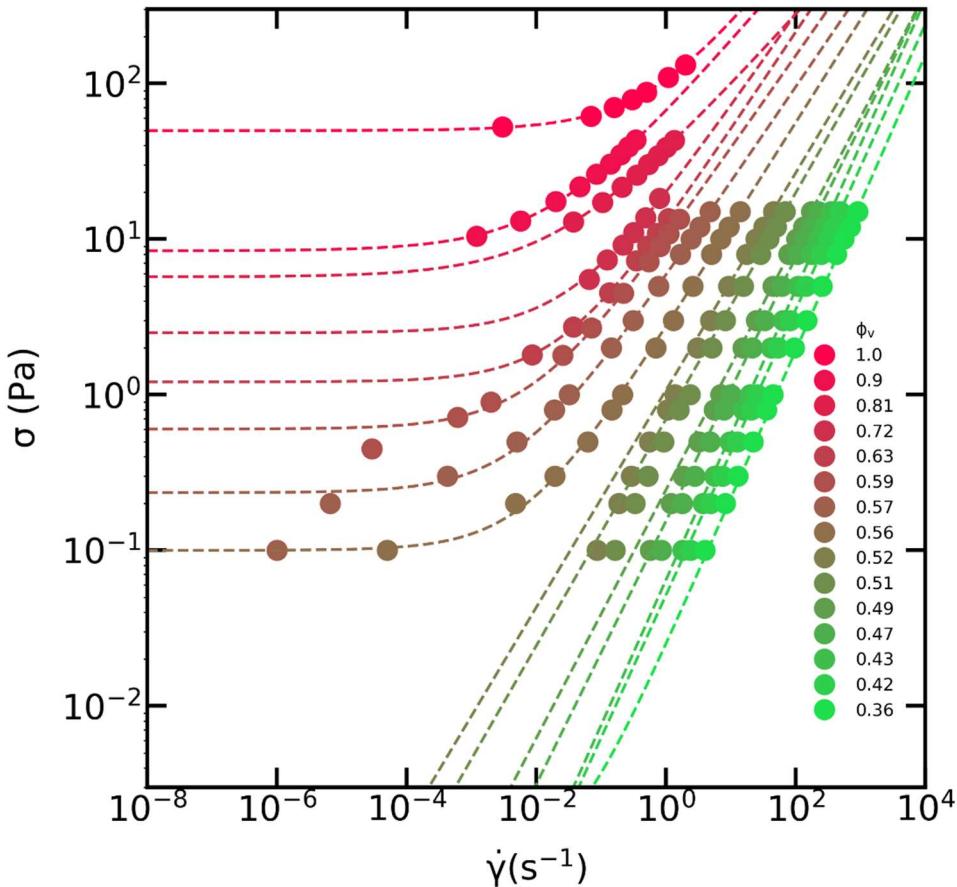


Figure 38 - Application de Herschel-Bulkley sur les suspensions d'Aquakeep (rhéogrammes)

$\sigma_o$ , le paramètre de fit qui représente notre seuil d'écoulement est très dépendant des valeurs de viscosité à basse contrainte. Les valeurs de ce paramètre sont donc assez fiables puisque nous disposons de mesures de viscosité à très basses contraintes. Lorsque l'on regarde la Figure 39, il semble que  $\sigma_o$  soit nul jusqu'à une limite à partir de laquelle il augmente selon une loi de puissance. En fittant nos résultats quand  $\sigma_o > 0$  on obtient la loi de puissance  $\sigma_o = 36.7 * (\phi_V - 0.545)^{1.42}$ . Ce fit nous permet de définir la fraction volumique critique à partir de laquelle la suspension présente un seuil d'écoulement  $\phi_c = 0.545$ . A partir de cette fraction volumique critique, la suspension se comporte différemment d'une suspension classique de sphères rigides. Afin d'aider à la lecture, une droite en pointillé noir est tracée sur la Figure 39 à  $\phi_V = \phi_c = 0.545$ .

Notons que la suspension  $\phi_V = 1$  semble se comporter différemment ( $\sigma_o(\phi_V = 1) \approx 50\text{Pa}$ ), probablement à cause du manque de fiabilité et de contrôle de la fraction volumique, elle ne sera donc pas étudiée dans la suite de cette étude.

Le paramètre de rhéofluidification  $n$  diminue avec  $\phi_V$  sur toute la gamme  $[0.37 - \phi_c]$ . Ensuite sa valeur semble saturer autour de  $[0.5-0.7]$ , même si cette valeur est difficile à mesurer puisque nous ne disposons que de peu de points à grandes contraintes là où le paramètre  $n$  a le plus de poids.

Sur la gamme  $[0.37 - \phi_c]$ ,  $n$  décroît de 1 jusqu'à 0.7 environ. Le cas  $n=1$  induit que le fluide est newtonien. La suspension devient donc de plus en plus rhéofluidifiante. Cette

observation est similaire à celle de F. Blanc et al. pour des particules purement frictionnelles immergées dans un fluide newtonien [13]. Nous tenterons donc dans une seconde partie de découvrir l'origine de cette rhéofluidication.

Pour la gamme  $[\phi_c - 1]$ , la valeur de l'exposant  $n$  entre 0.5 et 0.7 et son absence de variation claire avec la contrainte est en accord avec beaucoup d'études sur la rhéologie des suspensions de particules déformables [113]–[115].

La consistance ( $k$ ) augmente toujours avec  $\phi_v$ . Cependant on observe une différence entre le régime  $\Delta\phi = \phi_v - \phi_c < 0$  et  $\Delta\phi > 0$ .

Quand  $\Delta\phi < 0$ ,  $k$  augmente fortement et semble partir de  $k(0) = \eta_0 = 3 \text{ mPa.s}$ .

Quand  $\Delta\phi > 0$ , on observe une rupture de pente et non pas une divergence comme attendue pour un système classique de sphères rigides.

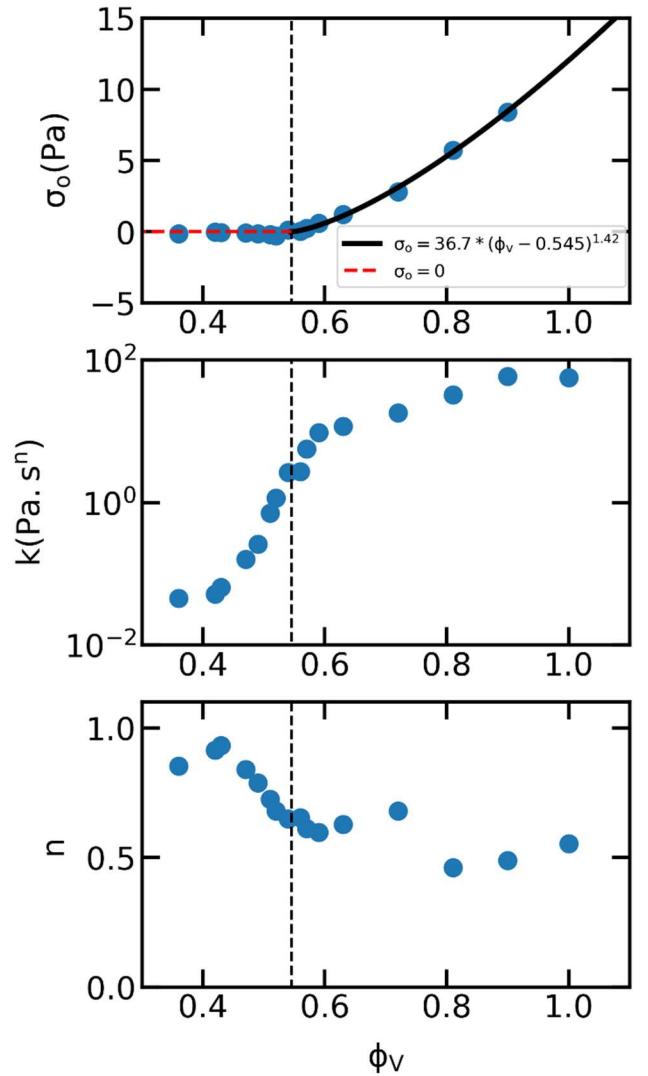


Figure 39 - Paramètres de fit de la loi d'Herschel-Bulkley en fonction de la fraction volumique

$\phi_v$	0.56	0.57	0.59	0.63	0.72	0.81	0.9	1
$\sigma_o$ (Pa)	0.1	0.246	0.602	1.21	2.81	5.72	8.41	49.8
$k$ (Pa.s)	2.7	5.7	9.6	12	18	33	58.9	57
$n$	0.65	0.62	0.60	0.63	0.6	0.46	0.49	0.55

Tableau 3 - Paramètres de fit de Herschel-Bulkley pour les Aquakeep au-dessus du Jamming

L'origine physique de l'écoulement au-dessus du Jamming pourrait être la déformation des particules. En effet il est facile de penser que l'application d'une contrainte assez élevée permettra la modification de la forme des particules et engendrera un écoulement. Pour caractériser cette déformation on utilise le nombre adimensionné  $Ca = \frac{\sigma}{E}$ . Dans le cas classique de sphères rigides de polystyrène ou de PMMA par exemple on obtient  $Ca = \frac{\sigma}{E}$  de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-9}$  à  $\sigma = 10$  Pa. Pour le PDMS,  $Ca$  de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-6}$  à  $\sigma = 10$  Pa. Dans les deux cas, le nombre capillaire  $Ca$  reste très faible et les contacts entre particules peuvent être considérés comme ponctuels et peu déformés. A l'inverse, dans cette étude  $Ca = 5 \cdot 10^{-3}$  à  $\sigma = 10$  Pa ce qui correspond grossièrement à une déformation de 0.5%. Dans ces conditions, une contrainte assez grande pourrait permettre de lutter contre le seuil induit par la friction des particules. Ce mécanisme aura bien-sûr une limite en contrainte et un seuil d'écoulement apparaîtra tout de même.

On a montré précédemment que  $\sigma_0 \propto (\phi_V - \phi_c)^\Delta$  avec  $\Delta = 1.42 \pm 0.1$ . Cette valeur est proche des résultats de l'étude numérique de M.Otsuki et al. [114] qui prévoient pour des particules déformables  $\Delta = 1.2 - 1.8$  et  $n$  constant autour de 0.63 - 0.75 (pour  $\phi_V > \phi_c$ ). Ils montrent aussi que les valeurs des paramètres  $\Delta$  et  $n$  varient en fonction de multiples paramètres et notamment en fonction de la polydispersité. C'est peut-être ce qui explique la différence entre nos résultats et ceux de l'étude de K. N. Nordstrom et al. [113]. Dans cette étude, les auteurs observent un écoulement d'une suspension colloïdale de particules d'hydrogel dans un canal microfluidique. Ils trouvent  $\phi_c \approx 0.635$ ,  $\Delta = 2$  et  $n \approx 0.48$  pour  $\phi_V > \phi_c$  et pour  $\phi_V < \phi_c$ .

Enfin, la saturation du paramètre  $n$  autour de  $\phi_V \approx 0.6 - 0.7$  pourrait s'expliquer par le fait que pour ces valeurs de  $\phi_V$ , seule la déformation des particules permet l'écoulement. En effet, une étude de Brian P. Tighe et al. propose un modèle pour le scaling de  $\Delta$  et le confirme par des simulations numériques [115]. Ils prédisent  $\Delta=3/2$  et  $n=1/2$  dans la limite où la suspension est totalement contrôlée par l'élasticité des particules. Ces deux valeurs sont très proches des nôtres donc l'écoulement uniquement contrôlé par la déformation des particules est un bon candidat à l'explication de la saturation de  $n$  et à la valeur de  $\Delta$ .

En conclusion, le comportement rhéologique des suspensions de particules molles d'hydrogel gonflées dans l'eau est plus complexe que celui des suspensions classiques de sphères rigides et semi-rigides. Il semble que lorsque le nombre capillaire est suffisamment grand, l'écoulement est permis même pour  $\phi_V > \phi_c$ . Dans ce cas, l'écoulement semble prendre la forme d'une loi d'Herschel-Bulkley (equ. 52) dont le seuil d'écoulement croît avec la fraction volumique. Cette croissance commence lorsque  $\phi_V = \phi_c = 0.545$  dans notre cas. La valeur du paramètre de rhéofluidification ( $n$ ) est presque constante quand  $\phi_V > \phi_c$ . Cependant quand  $\phi_V < \phi_c$ , il part de 1 et diminue fortement avec la fraction volumique. Ce comportement est proche de celui de suspensions frictionnelles de sphères rigides. Nous allons donc nous focaliser sur cette rhéofluidification pour tenter d'en comprendre l'origine.

### 2.2.4 Origine de la rhéofluidification sous le Jamming

Nous sommes en présence d'un système de particules déformables rhéofluidifiant et non adhésif. Il convient donc de comprendre quelle est l'origine de la rhéofluidification qui apparaît quand  $\phi_V < \phi_c$ .

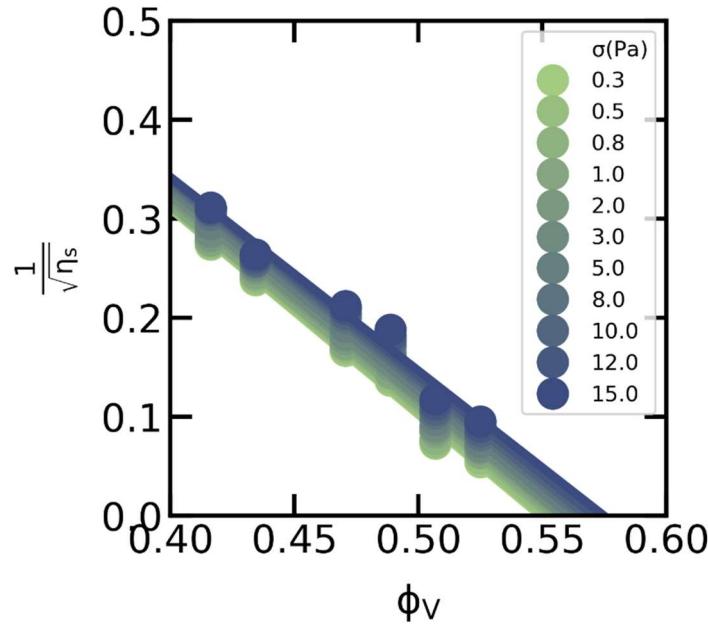


Figure 40 - Application d'une loi de Maron-Pierce pour en déduire la fraction volumique de Jamming à chaque contrainte

Afin de quantifier cette rhéofluidification et de pouvoir la comparer à celle d'autres systèmes connus, nous appliquons sur nos rhéogrammes, une loi de Maron-Pierce (équation 20) (Figure 40). Les valeurs obtenues sont présentées pour les toutes contraintes en Figure 41.

Une remarque importante avant de commencer,  $\phi_c$  la fraction volumique critique à partir de laquelle la suspension se comporte différemment d'une suspension classique est très proche de  $\phi_m(0)$  la plus basse fraction volumique de Jamming observée pour une suspension de sphères rigides frictionnelles (i.e. pour une contrainte nulle). Ce qui laisse à penser qu'un lien existe entre ces deux valeurs. En  $\phi_V = \phi_c = \phi_m(\sigma = 0)$ , la fonction des  $\phi_m(\sigma)$  (trouvée grâce au modèle de Maron-Pierce) est égale à la fonction inverse des contraintes seuil  $\sigma_c^{-1}(\phi_V)$ . Ce résultat pourrait provenir du fait que quand la contrainte est nulle, la déformation des particules est nulle et ne peut donc pas contribuer à l'écoulement. De ce fait, il n'y a pas de raison pour que la viscosité ne commence pas à diverger à contrainte nulle quand  $\phi_V \rightarrow \phi_m(\sigma = 0)$ .

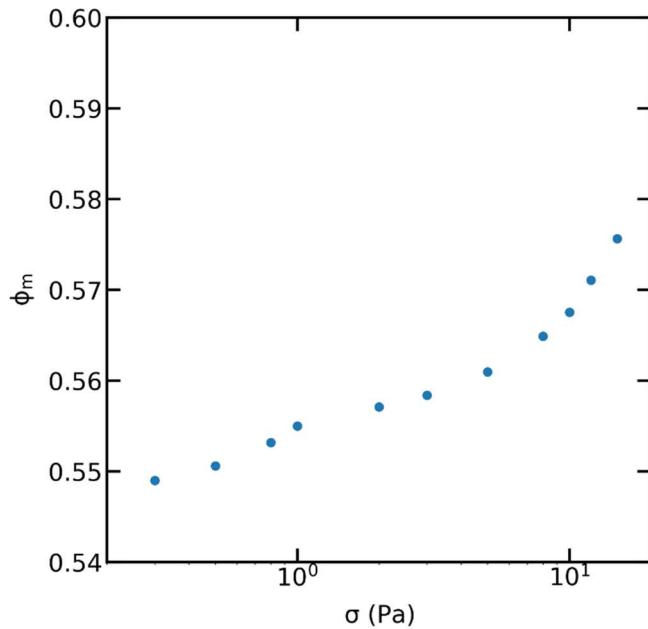


Figure 41 - Fonction Phim ( $\sigma$ ) pour toutes les contraintes, suspensions d'Quakeep

Une particularité physique très rare que l'on trouve chez les hydrogels est que leur contrainte limite de plasticité ( $Y_o$ ) est du même ordre de grandeur que leur module d'Young (E) ce qui fait que la plasticité apparaît très tard dans la compression pour des déformations de compression comprises entre 10% et 100% [116], [117].

Pour calculer la force typique d'entrée dans le régime plastique, ou encore la contrainte associée, il est nécessaire lorsque l'on considère l'expression proposée par Brizmer pour calculer la variation du coefficient de friction avec la force normale de considérer, non plus le rayon de courbure des rugosités (comme nous l'avons fait dans le cas des particules TS 80) mais plutôt, le rayon de la particule elle-même. Dans ces conditions  $\sigma_c \approx 10^6 \text{ Pa}$ , ce qui veut dire que pour toutes les contraintes de cisaillement appliquées (toutes inférieures à 100 Pa), le contact sera purement élastique.

Dans un régime purement élastique, en utilisant la théorie du contact de Hertz, on peut voir que le coefficient de friction varie avec la contrainte tel que  $\mu \propto \sigma^{-1/3}$ . Plus précisément :

$$\mu(\sigma) = \pi \sum_f \left[ \frac{3}{8E} (1 - \nu)^2 \right]^{2/3} [6\pi\sigma]^{-1/3}$$

Avec  $\sum_f$  la contrainte de friction, E le module d'Young,  $\nu$  le module de Poisson et  $\sigma$  la contrainte de cisaillement.

Pour vérifier si cette variation du coefficient de friction peut être à l'origine de la rhéofluidification de notre système, nous allons injecter cette loi de friction dans le modèle de rhéofluidification proposé par Lobry et al. [4].

Nous fittons donc la fonction  $\eta_s(\phi_V, \sigma)$ , avec le modèle de L. Lobry et al. (équation 21). En ne laissant comme paramètre libre que la contrainte de friction  $\Sigma_f$ , les autres paramètres sont fixés et répertoriés dans le Tableau 4.

$\phi_m^0$	$\phi_m^\infty$	$X^P$	$\alpha_m^0$	$\alpha_m^\infty$	$X^a$	$E$ (Pa)	$\nu$
0.675	0.546	2.43	1.3	0.640	1.85	2500	0.25

Tableau 4 - Paramètre de Fit, Loi de rhéofluidification des suspensions d'Aquakeep

On trace Figure 42, les rhéogrammes avec le fit du modèle de Lobry et al. correspondant. Nous pouvons observer une bonne correspondance pour es fractions volumiques allant jusqu'à  $\phi_V = 0.525$ . On évalue ainsi  $\Sigma_f \approx 500$  Pa. Cette valeur peut être comparée avec les contraintes de friction d'hydrogels gonflés mesurées dans la littérature qui se trouvent entre 300 et 1000 Pa [120]–[123]. Ce bon accord avec la littérature semble montrer que le contact entre les billes d'hydrogel se produit bien à l'échelle du rayon de la particule et pas du tout à l'échelle de la rugosité.

La variation du coefficient de friction avec la contrainte est donc un candidat sérieux pour expliquer la rhéofluidification observée pour les suspensions d'hydrogel gonflé.

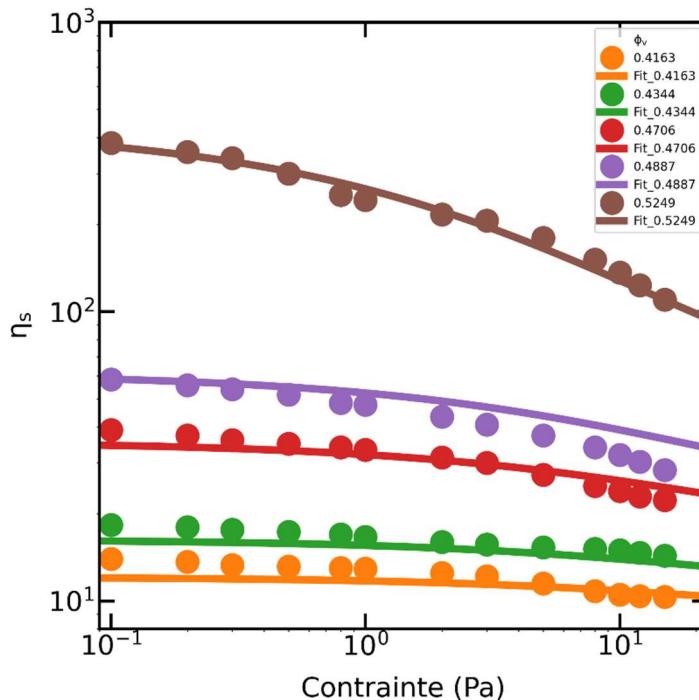


Figure 42 - Fit de la loi de rhéofluidification frictionnelle (Lobry, 2019) sur les rhéogrammes d'Aquakeep

Avec ces données il est possible de tracer une fonction  $\phi_m(\sigma)$  théorique et de comparer cette fonction aux résultats expérimentaux. Cette comparaison est présentée Figure 43 sur laquelle on peut voir un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience.

L'origine frictionnelle de ce phénomène possède plusieurs autres marqueurs. Notamment, lorsque l'on change la contrainte, le passage d'une viscosité à une autre se fait avec un saut quasi-instantané. En effet, le phénomène de variation du coefficient de friction possède la même cinétique que la variation des contraintes de contact. Celles-ci ne dépendent que du temps de diffusion de l'information du changement de contrainte, correspondant au temps de diffusion de la quantité de mouvement. Il est possible de calculer ce temps grâce à la formule  $\tau_{cinetique} = \frac{\eta_s}{\rho h^2} \sim 0.01$  s. De ce fait, la réponse d'une suspension frictionnelle à un créneau de contrainte est une variation instantanée de la viscosité. Dans le cas d'une suspension adhésive non frictionnelle par exemple, la réponse à un créneau de contrainte présentera une transition continue entre l'état initial et l'état stable à la nouvelle contrainte appliquée. Cette transition correspondant à la construction ou la destruction de clusters. Cette construction ou destruction se fera sur des échelles de déformation au minimum de l'ordre de  $\gamma = 10$ . Le temps caractéristique dépendra donc de  $\dot{\gamma}$ .

Un second marqueur est visible dans le cas d'une expérience d'inversion de cisaillement et sera montré dans le chapitre dédié à cette expérience.

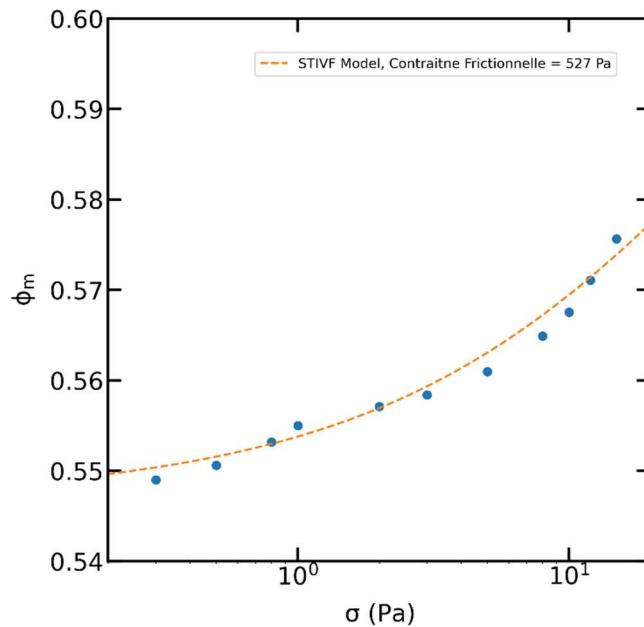


Figure 43 - Comparaison entre  $\phi_m(\sigma)$  et  $\phi_mlobry(\sigma)$  pour des suspensions d'Aquakeep

En conclusion les suspensions de particules molles non adhésives semblent présenter les attributs de suspensions frictionnelles rigides dans la limite de  $\phi_V < \phi_c$ . En effet, nous observons une rhéofluidication sur une large gamme de contraintes. Celle-ci peut s'expliquer par trois phénomènes, l'adhésion, la déformation excessive des particules et la variation du coefficient de friction. Nos particules sont composées à 99.7% d'eau et sont immergées dans l'eau, elles ne peuvent donc pas présenter d'adhésion. Celle-ci n'est donc pas un bon candidat. On a pu voir que nos particules ne se déformaient pas de façon significative et surtout, qu'elles ne laissaient pas s'échapper de solvant dans la gamme de contraintes sur laquelle nous travaillons. Il ne reste donc, à notre connaissance, qu'un candidat possible à l'origine de la rhéofluidification : la variation du coefficient de friction qui permet la présence d'un plateau newtonien à basses contraintes suivie d'une rhéofluidification. Ce résultat est confirmé par le bon accord entre la valeur de  $\Sigma_f$  déduite du fit de nos viscosités et les valeurs de  $\Sigma_f$  proposées par la littérature. Cette conclusion est d'autant plus importante qu'elle montre la robustesse du modèle de rhéofluidification de L. Lobry et al. qui permet d'injecter à sa guise un modèle de variation du coefficient de friction permettant de tenir compte du régime de contact dans lequel nos particules se trouvent.

## 2.3 Conclusions générales

Les suspensions de particules molles d’Aquakeep dans l’eau semblent se comporter comme des suspensions frictionnelles non adhésives dans la limite de  $\phi_V < \phi_c$ . Elles présentent une rhéofluidification faible sur des gammes de contrainte et de fraction volumique qui semblent correspondre à ce qui est attendu dans le modèle de friction de Lobry et al. [4]. De plus les paramètres du modèle semblent être cohérents avec les paramètres mécaniques de notre matériau.

Au-dessus de  $\phi_m$  la suspension continue de s’écouler. Ce phénomène semble être dû à la forte déformabilité de nos particules que l’on peut résumer par leur nombre Capillaire  $Ca = \frac{\sigma}{E} = 5 \cdot 10^{-3}$  à 10 Pa. Cette valeur permet aux particules de se déformer sous contrainte. L’écoulement prend la forme d’une loi d’Herschel-Bulkley (équation 52) dont le seuil d’écoulement croît avec la fraction volumique et apparaît pour un  $\phi_c = 0.545$ . On a pu remarquer que  $\phi_c = \phi_m(\sigma = 0)$ , peut s’expliquer par le fait que pour  $\sigma = 0$ , la déformation des particules est nulle et donc que la viscosité de la suspension n’a pas de raison de ne pas diverger quand  $\phi_V = \phi_c = \phi_m(\sigma = 0)$ .

En plus de ces expériences en stationnaire, nous avons réalisé des protocoles d’inversion de cisaillement afin de caractériser les effets de l’élasticité de nos particules. Ces résultats seront présentés dans le chapitre dédié aux inversions (chapitre VI.2).

Cette étude offre beaucoup de perspectives quant à notre compréhension des systèmes de particules molles. Afin de discuter nos conclusions, il conviendrait de réaliser une expérience similaire sur des systèmes dont le module d’Young augmente afin de vérifier la disparition progressive du phénomène d’écoulement au-dessus du seuil. De plus, cette variation de propriété physique pourrait permettre de modifier la loi de friction et d’en vérifier ainsi la véracité.

En perspective, il pourrait être intéressant de faire varier le nombre capillaire en faisant varier le module d’Young des particules pour obtenir une étude plus exhaustive de l’impact de la déformabilité des billes sur l’écoulement. Il semble plausible que pour des nombres capillaires très grands, l’écoulement soit modifié même pour des fractions volumiques très faibles. De plus, il paraît important de définir une limite de nombre capillaire pour laquelle il faut commencer à considérer le second régime d’écoulement (i.e.  $\phi_V > \phi_c$ ).

### 3 Rhéologie de suspensions de particules cubiques

En rhéologie des suspensions non-browniennes concentrées, le système de référence est le système de sphères rigides. Par ses symétries il permet une plus grande simplicité dans son étude et sa modélisation. Cependant, très peu de systèmes naturels sont de cette forme et dans la nature, la plupart des objets sont facettés voir anguleux. Certains auteurs [124]–[126] ont suggéré que dans les milieux granulaires secs, l'angularité des particules et son influence sur les propriétés d'écoulement des granulaires pouvaient être prises en compte en ajoutant à la friction de grains sphériques une friction de roulement. Dans le prolongement de cette idée, il est facile de penser qu'une analogie en rhéologie des suspensions est possible. Le coefficient de friction de roulement est défini par:

$$\mu_r = \frac{\Gamma}{aF_N} \quad (53)$$

Avec  $\Gamma$  le couple limite à appliquer pour permettre le roulement de la particule,  $F_N$  la force normale appliquée et ( $a$ ) la taille typique de la particule. Dans ce contexte, l'étude d'une suspension de particules cubiques pour laquelle l'habituelle friction de glissement s'accompagne d'une friction de roulement engendrée par la grande angularité des particules semble intéressante.

Des études expérimentales ont montré que dans le cas de particules cubiques monodispersées,  $\phi_{rcp}^{\text{cube}}$  se situait autour de 0.44, à comparer au  $\phi_{rcp}^{\text{sphère}} = [0.6 - 0.64]$  des mêmes études [127], [128]. En ce sens, on attend que dans le cas de particules cubiques, la difficulté du roulement additionnée à des fortes contraintes de contact causées par l'angularité des cubes provoquent une très forte viscosité pour des fractions volumiques faibles. En 2016, C. D. Cwalina et al. réalisent une étude expérimentale sur des particules de forme cubique d'aluminosilicate de zéolite d'environ  $1\mu\text{m}$  de côté assez polydispersées [129]. Ils étudient notamment le comportement de suspensions semi-diluées en fittant leurs résultats avec un modèle de Batchelor ( $\eta_s = 1 + K_{Einstein}\phi + K_{Huggins}\phi^2$ ). Ils obtiennent expérimentalement  $K_{Einstein} = 3.5$  et  $K_{Huggins} = 24$  avec leurs cubes polydispersés. Théoriquement pour des sphères rigides, Einstein a calculé  $K_{Einstein} = 5/2$  et Batchelor & Green ont calculé  $K_{Huggins} = 5.2$  [6]. Par la suite, Mallavajula et al. réalisent des expériences et des simulations sur des suspensions de cubes qui conduisent à  $K_{Einstein} = 3.1$  [130]. Enfin Audus et al. réussissent à montrer que ce paramètre est indépendant de la taille des cubes et de leur distribution de taille [131]. Ce résultat hautement important dans notre cas, laisse penser que si l'on réalise des expériences sur des suspensions de particules cubiques de grande taille ( $D > 100\mu\text{m}$ ) la valeur de  $K_E$  obtenue devrait s'approcher de 3.1. Finalement, une généralisation de la géométrie cubique tenant compte du rayon de courbure des arêtes permet à R. K. Mallavajula et al. de prédire une augmentation de  $K_E$  si le rayon de courbure des arêtes diminue. Pour le

paramètre  $K_{Huggins}$ , à notre connaissance, aucune étude théorique ou simulation n'a permis de mettre un chiffre sur la valeur attendue de ce paramètre pour des cubes.

De plus, aucun de ces travaux ne propose d'expériences sur des cubes non-Browniens de grande taille. Une telle étude est devenue possible grâce à l'avènement de la micro-fabrication notamment grâce aux polymères photo réticulés. Nous décidons donc de réaliser une étude exhaustive du comportement des suspensions non-browniennes de particules cubiques dans un fluide suspendant newtonien.

Pour cela nous fabriquons des cubes en résine époxy photoréticulable (résine SUEX, Micro Resist) grâce à un procédé de photoréticulation sous une lampe UV d'un film de résine occulté par un masque donnant les formes carrées [132]. Par la suite, le masque est retiré et le film est chauffé à 65°C pendant 5 min puis à 95°C pendant 10 min. Finalement, un rinçage au PGMEA (développeur de la résine) retire les parties non réticulées correspondant aux endroits occultés par le masque. Un dernier rinçage à l'éthanol permet de ne conserver que la résine en emportant le PGMEA. Ces expériences de micro-fabrication ont été réalisées par E. D'Ambrosio sous la supervision de C. Cohen [133].

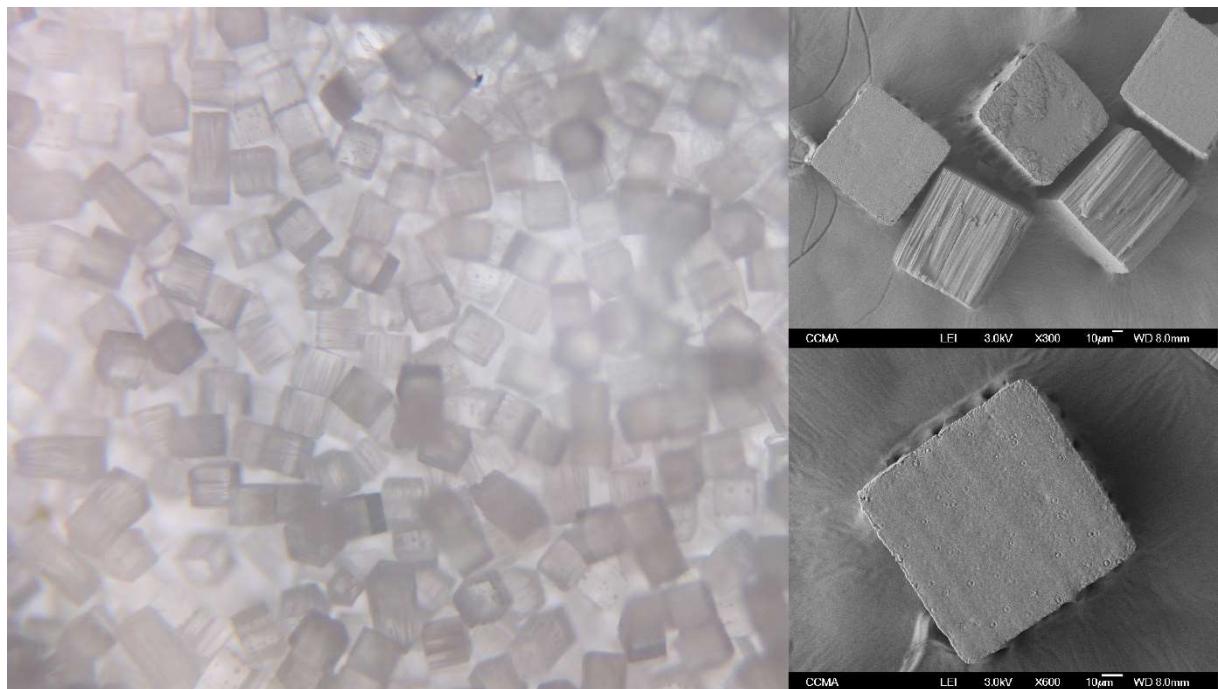


Figure 44 - Image au microscope (à gauche) et au microscopie électronique (à droite) de nos cubes de résine

Nous sommes finalement en possession d'un mélange de trois types de « cubes », 100µm\*100µm\*100µm (29% en masse), 150µm\*150µm\*150µm (60% en masse) et 110µm\*100µm\*100µm (11% en masse). La présence d'hexaèdres et de bidispersité n'est pas dues au hasard, elle est nécessaire afin d'éviter le phénomène de cristallisation qui se produit lorsque les particules monodisperses s'organisent au sein de la suspension notamment au niveau des parois. Ces particules sont immergées dans une huile newtonienne (Huile Cargill) de densité identique à celle des cubes ( $\rho = 1.19$ ) et de viscosité  $\eta_0 = 1.055 \pm 0.005 \text{ Pa.s}$  à 21.6°C. Des images de microscopie optique et électronique sont proposées en Figure 44. Sur celles-ci on peut voir que certaines facettes des cubes sont

très rugueuses à cause du processus de fabrication qui nécessite l'insolation de la résine au travers d'un masque occultant qui va créer des imperfections sur les côtés des cubes. Une mesure de la hauteur moyenne des rugosités ( $h_r$ ) à  $2.5\mu\text{m}$  nous conduit à corriger la fraction volumique réelle de cubes en une fraction volumique effective avec une majoration de 12% en moyenne du volume de nos cubes ( $V_{\text{effectif}}^{\text{cube}} = (D + 2h_r)^3$ ). Cette correction sera non négligeable notamment pour trouver les paramètres  $K_E$  et  $K_H$  avec précision.

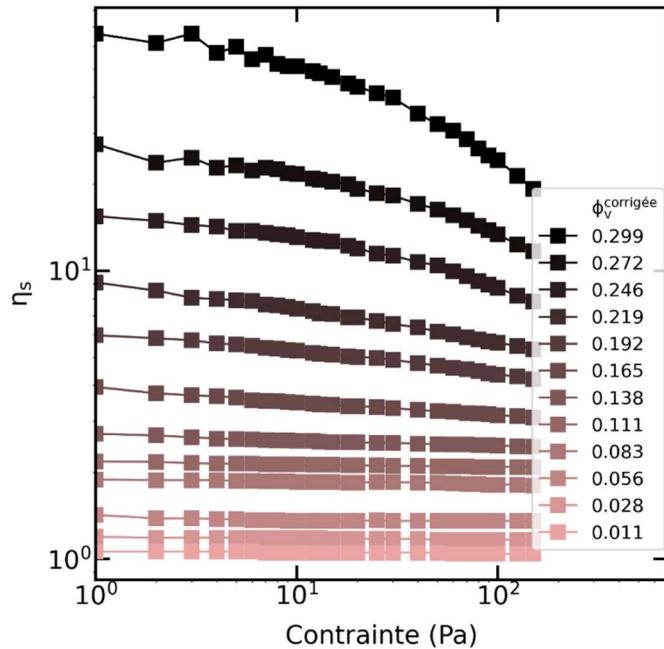


Figure 45 - Rhéogrammes des suspensions de cubes

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Mars II (Thermofischer) en géométrie plan-plan de 40 mm de diamètre afin de minimiser la migration et à cause des quantités faibles de cube dont nous disposons. Les plans supérieur et inférieur ont été sablés avec des billes de silice de  $100\mu\text{m}$  de diamètre afin de rugosifier la paroi pour limiter la structuration. Enfin les entrefer de travail sont tous fixés à 2.5 mm pour pouvoir négliger les potentiels effets de structuration aux parois. La température est imposée à  $21.6^\circ\text{C}$  par un système Peltier piloté par le rhéomètre.

Tableau 5 - Tableau récapitulatif des suspensions de cubes

Arrête des cubes ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$	$\eta_0$ (Pa.s)	Entrefer (mm)	Tempé- rature ( $^\circ\text{C}$ )	$\phi_V$
100 - 150	1.19	1.055	2.5	21.6	0.01-0.3

Les mesures rhéologiques sont présentées sous forme de rhéogrammes en Figure 45. On peut ainsi voir que les suspensions sont faiblement rhéofluidifiantes mais que pour autant, leur viscosité augmente très vite avec  $\phi_V$ . Dans le but de caractériser les fractions volumiques maximales de Jamming ( $\phi_m(\sigma)$ ), on fitte les rhéogrammes avec une loi de Maron-Pierce pour en déduire  $\alpha(\sigma)$  et  $\phi_m(\sigma)$ .

Tout d'abord on peut noter que les fits semblent très bien coller aux résultats expérimentaux sur une très large gamme de contraintes (Figure 46). Habituellement, le modèle de Maron-Pierce décrit assez mal les viscosités à basses fractions volumiques car elles sont régies principalement par des contraintes hydrodynamiques. Le modèle est plus fiable lorsque ce sont les contraintes de contact qui dominent. Ce qui peut vouloir dire que très rapidement, il y a présence de contact dans nos suspensions. Les paramètres  $\alpha(\sigma)$  et  $\phi_m(\sigma)$  présentés eux aussi en Figure 46 nous racontent une histoire similaire.

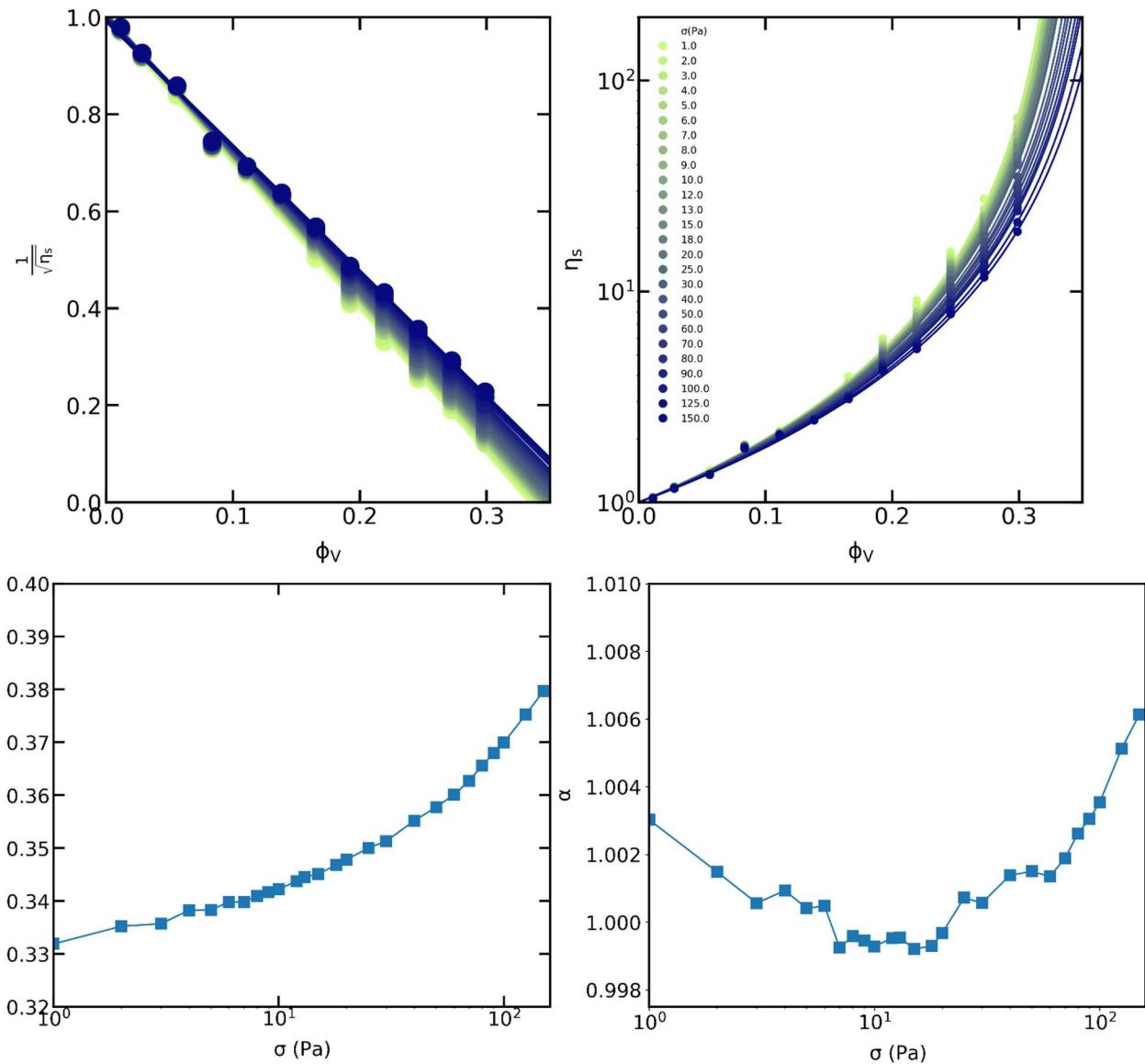


Figure 46 - Fit et paramètres de fit des rhéogrammes de suspension de cubes avec une loi de Maron-Pierce

En effet, le paramètre  $\alpha(\sigma)$  prend une valeur égale à 1 avec une variation de moins de 0.7% sur notre large gamme de contraintes. Il semble donc que le paramètre  $\phi_m(\sigma)$  seul est suffisant pour décrire la rhéofluidification.

Les valeurs de  $\phi_m(\sigma)$  sont très parlantes, elles sont extrêmement faibles avec des valeurs entre 0.33 et 0.38 et varient peu (i.e. peu de rhéofluidification). Retrouver des valeurs aussi faibles de  $\phi_m(\sigma)$  est très atypique. En effet, dans le cas de particules rigides, sphériques et non-adhésives on a  $\phi_m(\sigma) \sim 0.58 - 0.63$ .

Il est difficile de décorrérer l'adhésion d'autres phénomènes en rhéologie. Cependant, comme nous allons le montrer dans le chapitre sur les inversions de cisaillement, les suspensions qui présentent de l'adhésion forte, ont un transitoire très particulier. Alors que nos suspensions de cubes ne possèdent pas ce transitoire adhésif. On peut donc écarter la présence d'adhésion comme candidat aux faibles valeurs de  $\phi_m(\sigma)$ .

Il semble donc logique de se tourner vers une autre origine, la friction de roulement. En effet, dans le cas des suspensions de particules facettées présentées par F. Blanc et al. [134] les valeurs minimales de  $\phi_m(\sigma)$  se situaient autour de 0.44 mais avec des paramètres  $\alpha$  étonnamment bas vers 0.65 ce qui ne semble pas en accord avec nos résultats.

Pour avoir un outil de comparaison, on peut utiliser les résultats de l'étude numérique de Singh et al. qui montrent que le minimum de  $\phi_m$  atteignable par un système frictionnel avec de la friction de roulement est de  $\phi_m = 0.35$  avec  $\mu_{glissement}$  et  $\mu_r$  valant tous deux 10 [135]. Mais pour un couple  $\mu_{glissement}$  et  $\mu_r$  valant 1 et 1,  $\phi_m$  remonte rapidement jusqu'à 0.5.

Il est très difficile de penser que sur toute la gamme de contraintes étudiée le coefficient de friction de glissement soit si grand ( $\mu_{glissement} \gg 1$ ). En effet, il est plutôt courant de dire que le coefficient de friction de glissement entre particules est de l'ordre de 1 dans un état stationnaire.

Un ordre de grandeur de  $\mu_r$  peut être obtenu grâce à l'équation 53. En sachant que dans les suspensions  $\Gamma \propto a^3 \sigma$  tandis que  $F_N \propto a^2 \sigma$  on peut estimer que  $\mu_r \sim 1$ . Cet ordre de grandeur rend une nouvelle fois difficile de proposer la friction de roulement comme unique explication à nos valeurs de  $\phi_m(\sigma)$ .

En somme, nous pensons qu'une partie de la diminution de la fraction volumique de Jamming s'explique par la présence de friction de glissement et de friction de roulement. Cependant il doit exister des effets physiques plus complexes qui expliquent l'écart de nos valeurs de  $\phi_m(\sigma)$  avec les valeurs théoriques correspondants à  $\mu_{glissement}$  et  $\mu_r$ .

Une piste possible expliquant cet écart pourrait être la géométrie particulière des cubes. En effet, la présence de faces assez lisses susceptibles d'entrer en contact laisse à penser que les forces de lubrification jouent un rôle important. En effet, là où les forces de lubrification d'une sphère sont de la forme  $F_{lub}^{sphère} \propto a^3 \dot{\gamma} / h$  celles d'un cube sont de la forme  $F_{lub}^{cube} \propto a^5 \dot{\gamma} / h^3$  avec  $h$ , la distance entre les faces des cubes [129]. Pour le cas d'un contact complet,  $h$  sera équivalent à la hauteur des rugosités. Si deux cubes rentrent en contact face contre face, il faudra lutter contre ces forces de lubrification pour les séparer, ce qui aura tendance à créer des doublets avec une grande durée de vie voir des structures plus complexes causant ainsi l'augmentation de la viscosité. Il faut néanmoins rappeler qu'il est difficile, voire impossible, de distinguer adhésion de la lubrification, les deux ayant, à notre connaissance, des impacts sensiblement identiques. Le seul argument que nous ayons est la différence de la forme du transitoire lorsque l'on réalise une expérience d'inversion sur des suspensions de cubes et de particules adhésives (voir chapitre sur les inversions).

Les régimes dilué et semi-dilué, dans lequel les contacts entre particules sont moins fréquents et contribuent beaucoup moins à la viscosité ont, comme nous l'avons montré en introduction, fait l'objet d'étude numériques et théoriques prédictives. Notamment, les auteurs de ces études prédisent que dans le cas d'un modèle de Batchelor ( $\eta_s = 1 + K_E \phi + K_H \phi^2$ ),  $K_E$  doit valoir 3.1 si les arêtes ont des rayons de courbure nuls. Malheureusement, la complexité de  $K_H$  rend difficile sa prédiction. Cependant, une étude expérimentale sur des cubes micrométriques avec des arêtes peu marquées donne  $K_E =$

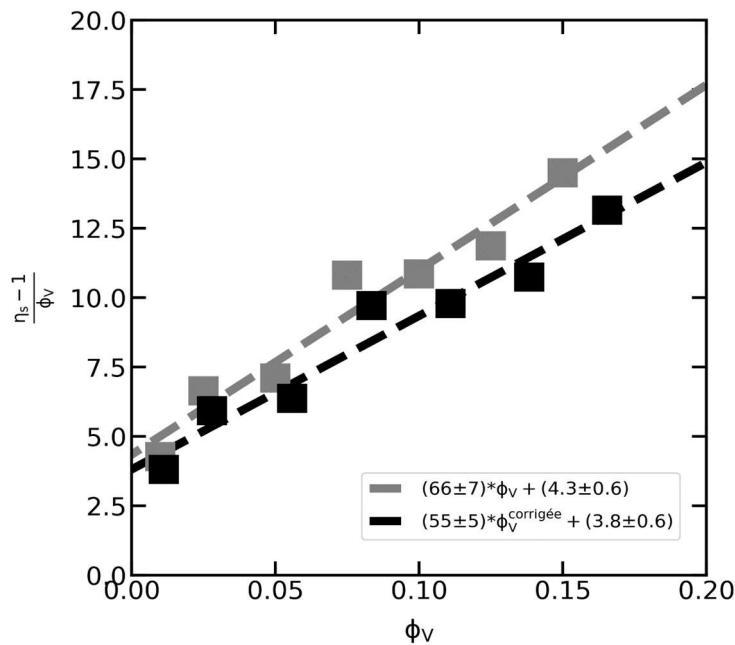


Figure 47 - Fit des rhéogrammes de suspensions de cubes à basse fraction volumique avec une loi de Batchelor

3.5 et  $K_H = 24$ . Nous allons réaliser les mêmes fits pour comparer nos résultats.

Pour  $\phi_V$  allant de 1% à 15%, nous traçons  $\frac{\eta_s - 1}{\phi_V} = f(\phi_V)$  afin d'obtenir  $K_E$  et  $K_H$ . Il semble déraisonnable de considérer des fractions volumiques aussi grandes dans un régime ‘dilué’. Cependant nous cherchons à comparer nos résultats avec les résultats expérimentaux de Colin D. Cwalina et al. qui considèrent des fractions volumiques jusqu'à 14% pour leur fit. Ainsi Figure 47 on peut voir que dans le cas où l'on tient compte de la correction de  $\phi_V$  à cause des grandes rugosités, on obtient  $K_E = 3.8 \pm 0.6$  et  $K_H = 55 \pm 5$  ( $K_E = 3.6 \pm 0.8$  et  $K_H = 61 \pm 11$  si  $\phi_V \in [1\%; 10\%]$ ).

Dans le cas de  $K_E$  qui représente la viscosité intrinsèque, il est attendu à 3.1 numériquement pour des cubes à comparer au 5/2 dans le cas des sphères. Ici, nous retrouvons bien  $K_E > 5/2$ , cependant il est un peu supérieur à la valeur attendue. Cela irait dans le sens de la création de doublets qui engendreraient une légère augmentation de la viscosité. De plus, dans notre étude, nous avons rajouté des hexaèdres afin d'éviter la structuration, cette géométrie plus complexe pourrait expliquer en partie cette légère différence. En effet, une étude expérimentale de suspensions d'objets à fort rapport d'aspect a mis en évidence la diminution de  $\phi_{rcp}$  quand le rapport d'aspect augmente [136]. Enfin pour le paramètre  $K_H = 55 \pm 5$ , il est difficile de le comparer à autre chose qu'à la valeur de  $K_H = 24$  obtenue par Colin D. Cwalina et al. [129]. Elle est dans notre cas du même ordre de grandeur mais un peu supérieure, possiblement pour les mêmes raisons qui expliquent la légère différence de  $K_E$ .

En conclusion, la viscosité stationnaire des particules cubiques dans le domaine dilué semble être régie par la géométrie des particules qui impacte l'hydrodynamique du système. Les formes facettées augmentent les contraintes hydrodynamiques et engendrent une augmentation de la viscosité en comparaison des systèmes de sphères. Le régime concentré apparaît extrêmement tôt comme le montre la fonction  $\phi_m(\sigma) \in [0.33; 0.38]$ . De ce fait, très rapidement les contacts deviennent importants et même prépondérants. L'accès au régime dilué est donc très délicat. Ce comportement atypique semble pouvoir s'expliquer en partie par la présence d'un coefficient de friction de roulement en plus de la friction de glissement habituelle. Néanmoins il est probablement nécessaire d'introduire des notions plus complexes afin d'obtenir une compréhension complète du système. Une méthode qui pourrait nous permettre de distinguer plus facilement les origines physiques de ces différences serait les inversions de cisaillement. En effet en séparant la partie hydrodynamique de la partie contact de nos suspensions, nous pourrions améliorer notre compréhension des suspensions de particules cubiques (chapitre VI.1).



# Chapitre III

## Suspensions frictionnelles-adhésives

1	Fabrication et caractérisation de sphères de PDMS .....	101
1.1	Introduction .....	101
1.2	Déstabilisation de jet de silicone .....	102
1.3	Système millifluidique.....	104
1.3.1	Création de gouttes.....	105
1.3.2	Dispositif initial .....	106
1.3.3	Dispositif modifié .....	107
1.4	Stabilisation et réticulation de gouttes.....	109
1.4.1	Où ajouter le tensioactif et lequel choisir ?.....	111
1.5	Calibration complète du système.....	115
1.6	Propriétés Physico-Chimiques .....	118
1.6.1	Adhésion, densité et polydispersité.....	118
1.6.2	Indentation .....	120
1.7	Résumé du protocole de fabrication des sphères de PDMS.....	124
2	Suspensions frictionnelles-adhésives de particules molles.....	125
2.1	Introduction .....	125
2.2	Pré-print .....	128



# 1 Fabrication et caractérisation de sphères de PDMS

## 1.1 Introduction

La fabrication de suspensions contrôlées en recherche passe par l'achat ou la confection de particules dont les propriétés sont connues et répondent aux besoins de l'étude. Dans notre cas, l'objectif est de produire des particules élastiques de module d'Young proche du MPa.

Pour ce faire, notre choix s'est tourné vers les polymères, plus précisément les silicones. Il s'agit d'une gamme de polymères dont la réticulation et les propriétés sont bien connues. Leur module d'Young après réticulation dépend de nombreux paramètres et peut être modifié.

Les particules devront avoir un diamètre proche de la centaine de microns ainsi qu'une faible polydispersité. La microfluidique/millifluidique notamment la géométrie co-flow permet d'atteindre ce type de dimension et de précision.

Dans un premier temps nous discuterons de la théorie qui entoure la déstabilisation de jet visqueux dans un liquide visqueux (cas du co-flow). Puis nous étudierons les propriétés limitantes et intéressantes des silicones utilisés. Par la suite nous discuterons des expériences réalisées dans le cadre de cette étude. Enfin nous caractériserons les propriétés des particules obtenues.

## 1.2 Déstabilisation de jet de silicone

La production de gouttes dans une géométrie microfluidique de type co-flow, counter-flow ou T-Junction peut se passer dans deux régimes distincts. Le dripping, lorsque les gouttes sont produites à l'exacte sortie du capillaire. Le Jetting, lorsqu'un jet est d'abord formé puis déstabilisé en gouttes. Deux types de gouttes sont formées, les gouttes principales de grande taille représentant la plus grande population, et les gouttes satellites, plus petites. Pour prédire la taille des gouttes principales, il nous est impossible d'utiliser seulement la théorie de Rayleigh-Plateau. En effet, celle-ci ne tient pas compte des différences de viscosité des fluides suspendant et suspendu. Dans notre cas la viscosité du PDMS (fluide suspendu) est variable et dépendante des propriétés que l'on cherche à obtenir. Plus un silicone est composé de longues chaînes de polymère, plus sa viscosité sera grande. Les grandes chaînes ayant du mal à se déplacer les unes par rapport aux autres rendront le fluide moins mobile. Au moment de la réticulation, cette difficulté de mouvement rendra plus difficile l'accès à un point de réticulation. Un réseau moins dense se formera et il en résultera un module d'Young plus faible.

L'objectif étant de fabriquer des sphères de module élastique faible, on cherchera à utiliser des silicones de grande viscosité. La manipulation de ces liquides très visqueux pose forcément un problème au moment de la poussée au travers du capillaire. En effet les outils comme les pousses seringues ou encore les contrôleurs de pression qui permettent de faire passer un fluide le long d'un tube ne permettent de le faire que dans une gamme de viscosités assez basses. Au-delà de quelques dizaines de Pa.s, les capillaires se bouchent.

La réticulation d'un PDMS se produit lors du mélange des chaînes de polymère avec le réticulant correspondant en présence d'un catalyseur. Dans le cas de notre silicone [Daw-Fax 184, Dow Corning] les bouts des chaînes des polymères sont des vinyles et le catalyseur est le platine. Au moment du mélange des deux parties (A et B), la réticulation s'enclenche et prend de 20 minutes à 150°C à 24 heures à 20°C [Datasheet, DawFax 184]. Le module d'élasticité étant dépendant de la température de réticulation, il faudra fixer une température constante pendant la réticulation.

Dans le cas de cette étude, le pousse seringue ainsi que le système de co-flow microfluidique se trouvent à température ambiante et l'on peut rajouter une poche de glace sur le pousse seringue afin de ralentir la réticulation. Néanmoins, cela ne signifie pas que le matériau est utilisable pendant 24 heures. La prise du PDMS est initialement lente puis elle s'accélère après quelques heures comme l'a mesuré Blandine Bolteau (Figure 48) [68]. Notre plage de travail se situe donc autour de 1h à 3h. La viscosité initiale du PDMS est de 3 Pa.s.

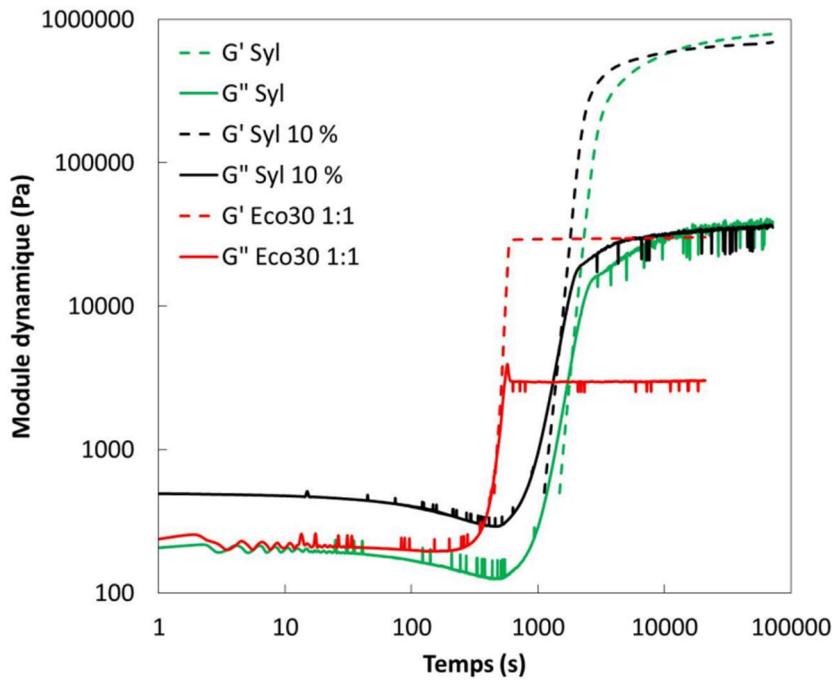


Figure 48 - Variation du module dynamique pendant la réticulation à 70°C de PDMS Sylgard 184 et Ecoflex 30 [thèse de Blandine Bolteau]

Afin de faire varier le module d'Young d'un tel polymère sans pour autant augmenter sa viscosité, il est possible de le mélanger avec un bon solvant. Le toluène, par exemple, permet l'expansion des chaînes et rend ainsi plus accessibles certains points de réticulation. Au moment de la réticulation, le réseau se complexifie et se densifie grâce à la présence du solvant.

Finalement, le solvant s'évapore et il reste un réseau dense et plus rigide que précédemment. En ajoutant 5% en masse de toluène, on obtient une viscosité du mélange (sylgard184 + 5% toluène) à 1.2 Pa.s permettant ainsi de travailler avec des capillaires de plus petite taille et sur des durées plus courtes.

Forts de ces connaissances sur la viscosité du PDMS, nous avons choisi de minimiser le facteur de Tomotika (équation 40 et 41) limitant la taille des gouttes obtenues après la déstabilisation en utilisant un mélange 95/5 (en volume) de glycérine/eau avec une viscosité d'environ 0.5 Pa.s. Dans ces conditions, le facteur de Tomotika vaut 2. Il ne reste alors qu'à concevoir un système microfluidique permettant la création d'un jet de PDMS dans ce mélange.

### 1.3 Système millifluidique

Pour ce faire, nous avons fait le choix d'une géométrie de type flux collatéraux (co-flow). Dans cette disposition, le fluide suspendant et le fluide suspendu arrivent de façon colinéaire dans un gros capillaire. De ce fait, si le capillaire interne est centré, la vitesse du fluide suspendant ressentie par le jet sera maximale.

Dans notre cas, la taille du jet est très inférieure à la taille du capillaire extérieur ( $De/Di \gg 10$ ) mais il faut savoir que dans le cas où le jet est considéré comme confiné (i.e.  $De/Di \approx 1$ ), les règles précédemment ne s'appliquent plus. Il faut alors considérer les analyses en milieu confiné [138].

Un dispositif expérimental de ce type peut être divisé en deux parties, la partie qui consiste en la création de gouttes que l'on voit sur la Figure 49. Et la partie qui consiste en la réticulation de nos gouttes grâce au chauffage de celles-ci.

Dans la seconde partie il ne faudra pas que les gouttes coalescent ou soient cisaillées sinon leur taille pourrait varier.

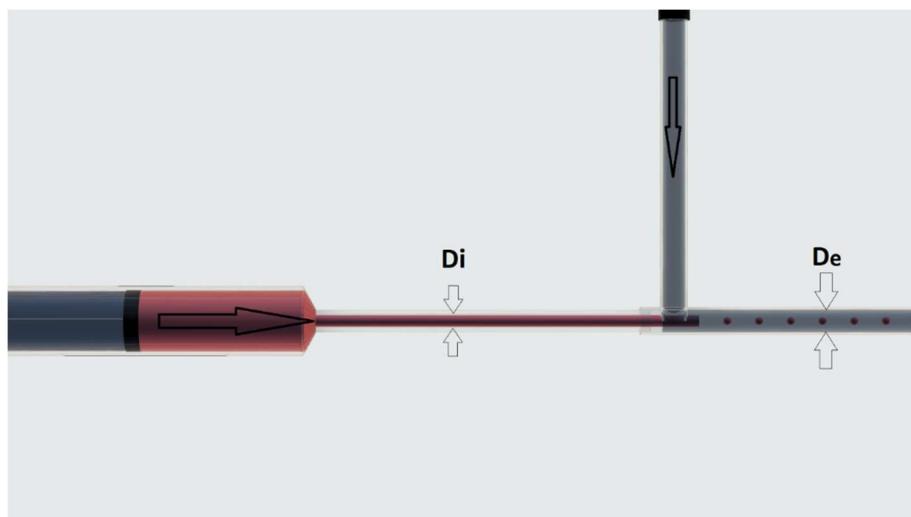


Figure 49 - Schéma 3D du système millifluidique

#### 1.3.1 Création de gouttes

Dans l'idéal, selon Tomotika [2] avec n'importe quelle taille de capillaire extérieur, on peut, en forçant le débit de glycérine, obtenir n'importe quelle taille de goutte. En effet, le rapport du débit de PDMS sur la vitesse de la glycérine au moment de la déstabilisation du jet est le seul facteur de l'équation si on fixe les viscosités. Néanmoins des inconvénients physiques viennent limiter ce principe.

Le débit de PDMS nous donne la quantité de billes que l'on fabrique par seconde. Il doit être aux alentours du gramme par heure puisque pour un set d'expérience rhéologique nous avons besoin d'environ  $15g$  de particules. Ainsi avec un débit de  $0.5\ g/hr$ , il ne faudra que trois journées de 10 heures pour faire un échantillon.

Cependant la viscosité du PDMS variant, nous avons choisi d'utiliser un pousse seringue [Harvard Apparatus PHD2000] permettant une distribution à débit continu pendant toute la durée de notre expérience. C'est lui qui sera le facteur limitant pour savoir quel diamètre de capillaire interne nous sommes susceptibles d'utiliser. Avec un débit imposé de  $0.5\ mL/hr$ , le pousse seringue peut pousser le PDMS classique pendant 10 heures au travers d'un capillaire de  $650\ \mu m$  de diamètre et le mélange (PDMS + 5% Toluène) dans un capillaire de  $450\ \mu m$  [fused silica capillary, Molex, LLC] sans varier de débit.

La glycérine sera envoyée dans le réseau via une bonbonne sous pression [ST series reservoir, SR-TEK] reliée directement au canal millifluidique. Cette bonbonne est reliée à un manomètre de 0 à 2.6 Bars. L'étanchéité du réseau millifluidique cédant au-delà de cette valeur, nous sommes donc limités par cette pression maximale en entrée de réseau.

Le fait d'utiliser une pression imposée pour pousser la glycérine n'engendre pas de variation de débit au cours de l'expérience puisque la viscosité de la glycérine ne varie pas.

### 1.3.2 Dispositif initial

Le dispositif se présente comme suit : un pousse seringue pousse du PDMS dans un petit capillaire de diamètre  $Di = 650 \mu\text{m}$ , celui-ci est inséré au centre et à l'entrée d'un grand capillaire externe de diamètre  $De = 3000 \mu\text{m}$  et de longueur  $Le = 7\text{cm}$ . La suite du système millifluidique est un tube flexible de diamètre 5 mm et de longueur 30 cm. Celui-ci se jette dans un bécher vide car dans un premier temps, la récupération des gouttes n'est pas nécessaire puisque l'on cherche d'abord à calibrer et dimensionner notre système.

Dans le but de calibrer le circuit, nous fixons le débit de PDMS à  $1\text{mL/h}$  et faisons varier le débit de glycérine. Pour chaque couple de débits, une caméra, fixée au-dessus du canal principal, prend des clichés permettant de connaître la taille des gouttes obtenues. Nous pouvons ainsi tracer la taille des gouttes en fonction du ratio des débits (Figure 50). Le ratio des débits nécessaire pour obtenir une taille de  $120 \mu\text{m}$  est de 2000. Ce qui signifie que pour fabriquer nos  $15\text{mL}$  de PDMS il nous faudra consommer 30 L de glycérine. Il nous est impossible de recycler la glycérine consommée. En ce sens, ce système n'est pas viable d'une part à cause du coût mais aussi dans un souci de respect de l'environnement.

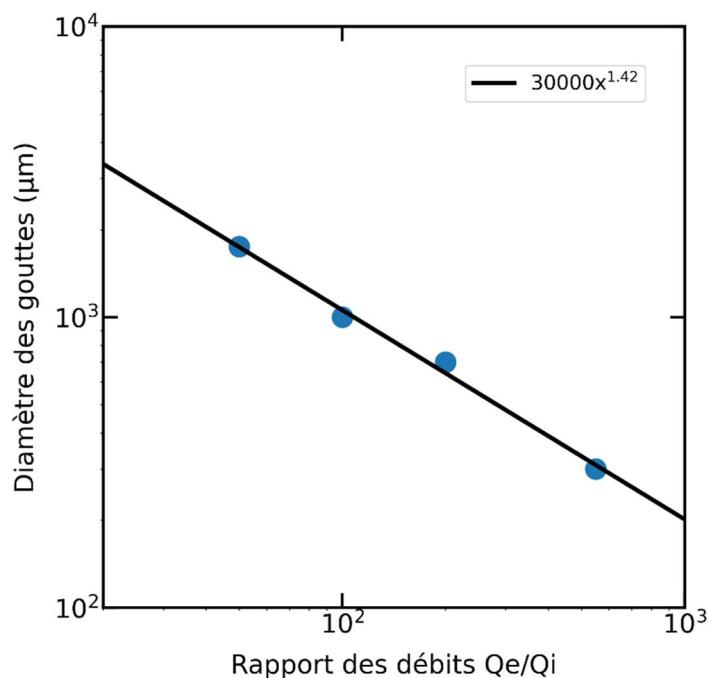


Figure 50 - Taille des gouttes en fonction du rapport des débits

Afin de résoudre ce problème, nous décidons de jouer sur la vitesse de la glycérine. En effet, grâce à la conservation des débits (voir chapitre I.2) on voit que à géométrie donnée, c'est le rapport des vitesses qui est en jeu et non le rapport des débits. La vitesse de la glycérine varie avec le carré du rayon du capillaire extérieur. Nous fabriquons donc un nouveau dispositif avec un capillaire externe de plus petite taille.

### 1.3.3 Dispositif modifié

Le dispositif se présente de la même façon que précédemment. Avec cette fois  $D_i = 650 \mu\text{m}$ ,  $L_e = 7 \text{ cm}$  et  $D_e = 1000 \mu\text{m}$ . En divisant par trois la taille du capillaire extérieur on devrait être capable de réduire d'un facteur 9 les tailles de gouttes obtenues.

Dans un premier temps, il faut conserver l'avantage de la millifluidique, c'est-à-dire rester à petit nombre de Reynolds. En visant  $R_e < 0.1$ , nous pouvons donner une vitesse limite de 10 cm/s ce qui implique un débit limite de glycérine de 280 mL/h.

A la lumière de ces chiffres, on s'aperçoit que pour obtenir dans cette géométrie des gouttes de taille 115  $\mu\text{m}$  avec un débit de PDMS de 0.5 mL/h il faudra simplement un débit de fluide suspendant de 150 mL/h. Afin de calibrer expérimentalement notre système, nous effectuons une mesure du débit de glycérine en fonction de la pression appliquée (Figure 51).

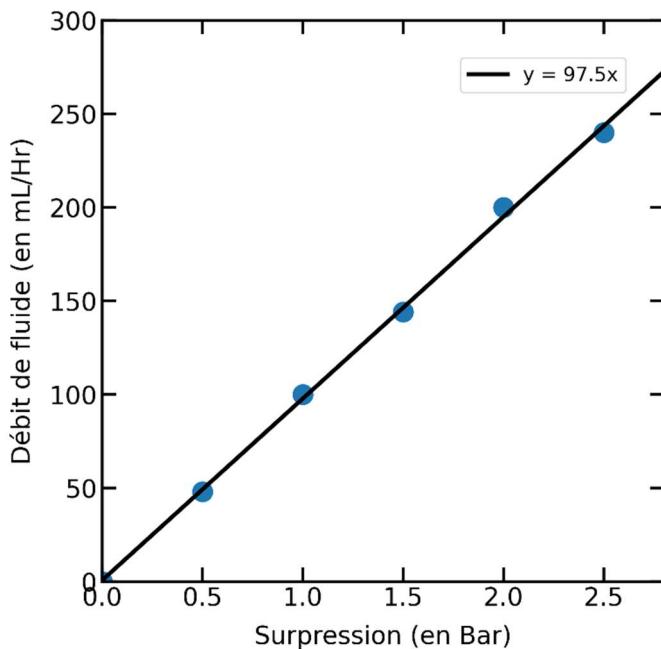


Figure 51 - Débit en fonction de la surpression pour le dispositif final

Les débits d'intérêt situés entre 100 et 150 mL/h, sont accessibles pour des différences de pression qui restent dans la gamme de travail de notre système fluidique.

Bien que la relation débit/pression semble très reproductible d'une expérience à l'autre, à chaque début de fabrication, le débit sera mesuré avant le lancement pour vérifier qu'il soit autour de 150ml/h.

Un exemple de taille de goutte en fonction de la surpression est présenté (Figure 52). Cette courbe respecte une loi de puissance et la précision de nos mesures semble suffisante pour la gamme de monodispersité que nous visons. La plus grosse source d'erreur provient du centrage du capillaire interne. En effet, le capillaire est fixé à chaque début d'expérience mais pas forcément à la même position. Les conséquences de ces variations seront

visibles sur la taille de nos billes de PDMS mais nous verrons que la polydispersité sera correcte pour une étude expérimentale rhéologique.

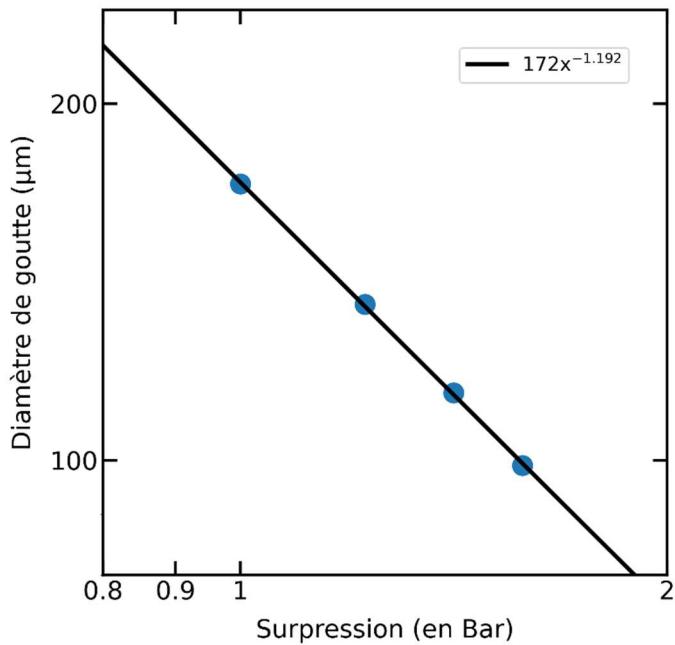


Figure 52 - Diamètre de goutte en fonction de la surpression pour le dispositif final (log-log)

Nous sommes désormais capables de fabriquer des gouttes de taille voulue en quantités suffisantes et dans des durées acceptables. Cette partie, qui initialement paraissait la plus complexe, s'est finalement avérée être la plus simple. Il faut désormais stabiliser nos gouttes pendant toute la durée de la réticulation sans que celles-ci ne coalescent ni n'éclatent.

## 1.4 Stabilisation et réticulation de gouttes

La problématique ici, est la durée de réticulation. Même à grandes températures, elle n'est pas instantanée. Il faut donc réussir à stabiliser nos gouttes pendant plusieurs minutes.

Les gouttes de PDMS formées par le système millifluidique contiennent un mélange base/réticulant qui engendre le durcissement de celles-ci. La durée de réticulation dépend en proportion de la quantité de réticulant et de la température de réticulation.

Changer la proportion base/réticulant risque de créer des problèmes de chaînes pendantes qui engendreront des effets sur l'adhésion de nos polymères. Les chaînes pendantes restent en surface et forment des brosses de polymère. Nous avons donc souhaité ne pas changer la proportion base/réticulant.

Le second moyen de faire varier le temps de réticulation du PDMS est la température extérieure au moment de la réticulation. Il existe des études montrant des temps de réticulation en fonction de la température (Tableau 6, tiré de [69]).

Table 1. Comparison of the curing time used in the current experiment with recommendations of curing time for different temperatures by Dow Corning and Johnston et al. [7]

Curing temperature [°C]	Dow Corning curing time recommendation [8]	Johnston et al. [7] curing time recommendation	Used in current experiment
25	48 h	48 h	48 h
100	35 min	53 min	45 min
125	20 min	38 min	35 min
150	10 min	28 min	25 min

Tableau 6 - Temps de réticulation du PDMS Sylgard 184 en fonction de la température [F.Prabowo et al, Advanced Materials Research Vol 1112 (2015)]

Nous devons également utiliser un tensioactif pour les stabiliser en réduisant leur tension de surface.

Un tensioactif est une espèce amphiphile ou ionique avec des affinités différentes en ses deux extrémités. Pour donner un exemple on peut prendre le cas d'une chaîne carbonée linéaire de longue taille suivie d'un groupement carboxyle (-COOH) (Figure 53).

La chaîne carbonée (appelée queue) est lipophile, elle est apolaire (et souvent aprotique). Le carboxyle (appelé tête) est polaire et sera dissocié dans un solvant polaire. En milieu aqueux, ce tensioactif va former des micelles s'il est seul et va stabiliser des gouttes grasses s'il y en a. En effet la queue va se coller aux gouttes apolaires et la tête se tourner vers l'eau. Il y aura donc un film de tensioactif entre la goutte et l'eau empêchant le contact entre les gouttes et le risque d'éclatement à l'interface liquide/air.

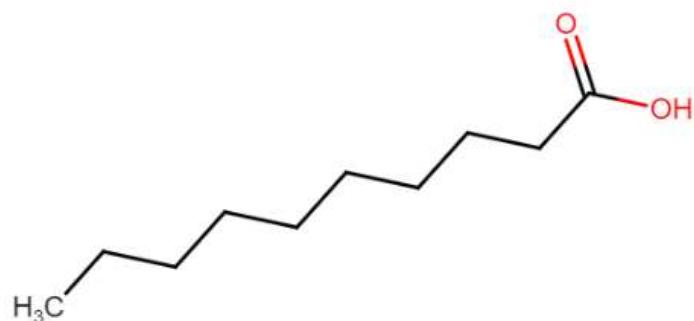


Figure 53 - Formule d'un acide carboxylique

Dans notre cas les gouttes sont des gouttes de PDMS avec une certaine physico-chimie de surface qu'il faudra satisfaire par la présence du bon tensio-actif. Il faudra aussi réfléchir à la phase à laquelle mélanger le tensio-actif. Trois choix s'offrent à nous, dans la glycérine, dans le PDMS ou après la formation des gouttes.

#### 1.4.1 Où ajouter le tensioactif et lequel choisir ?

Un large choix de tensioactifs est possible puisque le PDMS est apolaire. En général on trouve deux formes de tensio-actif, un sel qui se dissocie dans un solvant liquide ou un liquide directement. Le problème ici est que la glycérine est un liquide très peu dissolvant et ne peut donc pas dissocier des sels.

##### 1.4.1.1 Tensio-actif dans le PDMS

Dans un premier temps nous essayons de mélanger le PDMS à du Span 80 [Thermo-Fischer Scientific]. Ce tensioactif est soluble dans le polymère en petite quantité. Comme il sera directement placé dans celui-ci il n'est pas nécessaire d'en mettre beaucoup.

Dans un bêcher nous réalisons une expérience simple de mélange de PDMS liquide (base/réticulant) avec du Span 80 à 5, 4, 3, 2, 1 et 0.5% en masse. Nous plongeons ensuite ce mélange dans un mélange eau/glycérine et nous mixons afin de créer une émulsion. Pour toutes les quantités supérieures à 1 % les gouttes créées restent stables et ne coalescent pas. De plus la réticulation se fait de façon normale, le Span 80 n'empêche donc pas la réticulation.

Malheureusement, les essais en conditions réelles mettent en évidence un problème, lorsque le tensioactif est dans le fluide à disperser, le phénomène d'instabilité de Rayleigh-Plateau est défavorisé. En effet, le cylindre qui doit se déstabiliser sous l'effet de la tension de surface est stabilisé par le Span 80 ce qui provoque un retard de la déstabilisation du jet. Afin de minimiser la perte de charge nous ne disposons que d'une dizaine de centimètres de capillaire externe de taille 1 mm ce qui devient insuffisant pour que le jet se déstabilise. Sur ces distances, même avec des quantités faibles de Span 80 (< 1% en masse), le jet reste sous sa forme cylindrique. Seul paraît possible, à très faible débit de PDMS, le passage en régime de dripping. Cependant, ce n'est pas le but recherché ici puisque la fabrication de grandes quantités de particules prendrait plusieurs jours/semaines et consommerait énormément de glycérine.

Pour remédier à ce problème, nous tentons une seconde méthode basée sur un autre surfactant cette fois miscible dans un mélange glycérine/eau, le Brij L4 [SigmaAldrich, Merck].

#### 1.4.1.2 Tensio-actif dans la glycérine

Le Brij L4 est un tensioactif composé d'une chaîne carbonée hydrophobe et d'une longue tête composée de groupements éther terminés par un groupement alcool hydrophile (Figure 54). D'après une récente étude, ce surfactant du PDMS pourrait se mélanger à la glycérine [76], [81].

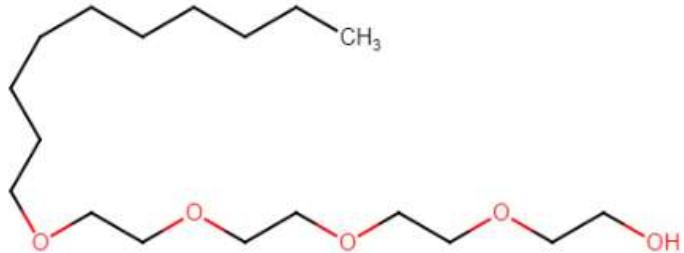


Figure 54 - Structure chimique du Brij L4

Dans un premier temps nous répétons l'essai de la réticulation en présence du tensioactif. Avec un mélange à 5% en masse dans la glycérine, la réticulation du PDMS se produit et les gouttes semblent être stabilisées. Nous le mélangeons donc en amont de notre système puis l'injectons dans la bonbonne.

Une nouvelle fois le jet, toujours stabilisé par la présence d'un surfactant, ne se déstabilise pas en gouttes. Il faut donc injecter le surfactant en aval de l'instabilité afin de ne pas la défavoriser.

Il ne reste alors plus que deux solutions, soit l'injection dans le circuit directement après la formation des gouttes, soit la mise en place d'un mélange tensio-actif/solvant dans lequel se jettent les gouttes.

A noter qu'après une étude plus précise en Bulk, le Brij L4 s'avère peu miscible avec la glycérine puisqu'il y a formation de gouttelettes à l'intérieur du mélange et celui-ci se trouble. Néanmoins il reste miscible dans un mélange Eau/Glycérine avec une teneur supérieure à 20% d'eau. Toutefois, il s'agit d'un produit onéreux et les quantités nécessaires dans notre expérience sont trop importantes pour son utilisation.

#### 1.4.1.3 Tensio-actif dans le Becher

Un des tensioactifs les plus couramment utilisés est le dodécylsulfate de sodium (SDS, Sigma aldrich). Son usage en tant que tensioactif nécessite que le sel se dissocie. Dans la glycérine pure sa dissociation est impossible, néanmoins, l'ajout d'eau saturée en SDS dans de la glycérine en chauffant reste possible. Comme précédemment la réticulation en présence de SDS est possible et vérifiée. Avec une quantité de 2% en masse on stabilise déjà les gouttes de PDMS. Le SDS est donc ajouté dans un mélange eau/glycérine se trouvant dans un bécher dans lequel on vient couler nos gouttes en suspensions dans la glycérine.

Le système (Figure 55) se compose donc comme suit : un pousse seringue propulse un jet dans un système millifluidique alimenté avec mélange glycérine/eau à 95/5 de viscosité 0.5 Pa.s via une bonbonne en métal sous pression réglable. Le jet déstabilisé sous forme de gouttes est envoyé dans un mélange glycérine/eau à 60/40 avec 20% en masse de SDS chauffé à 100°C.

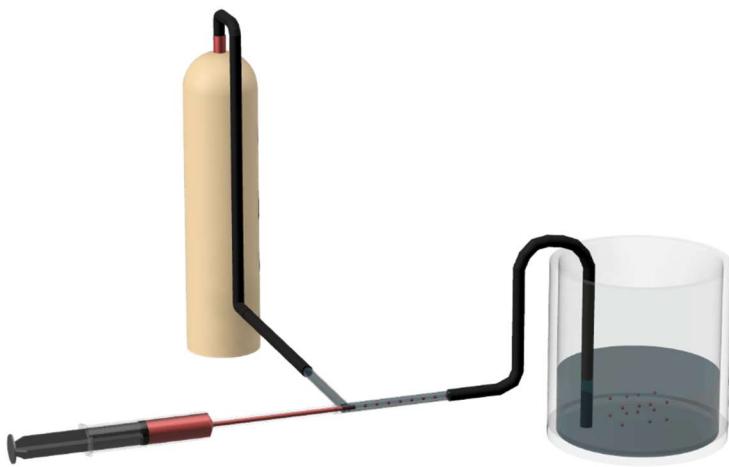


Figure 55 - Système millifluidique

Le mélange est chauffé à 100°C durant toute la durée de l'expérience. Malgré cela, les particules de PDMS en suspension qui ont une densité d'environ 1.02-1.09 remontent en haut du liquide et à l'interface liquide/air elles viennent éclater créant ainsi un film de PDMS qui réticule dans notre bécher.

Cependant, l'idée de mettre le tensioactif dans le bécher reste une bonne solution puisque dans ce cas précis, malgré la perte d'une grande partie de nos billes sous forme de film, on récupère pour la première fois des billes sphériques de PDMS de taille attendue.

Nous décidons donc de plonger la sortie du dispositif dans le fond du bécher afin que les billes remontent lentement à la surface en restant un moment coincées dans la glycérine au fond du bécher.

Les billes entament alors leur remontée puis s'arrêtent à une interface créée entre notre mélange 95/5 glycérine/eau à température faible et l'eau chauffée à 80°C. La convection étant très faible et l'eau étant saturée en SDS, le mélange se fait très progressivement. De plus il n'y a presque pas de tension de surface à cette interface, il ne s'agit que d'un gradient de concentration d'eau. La densité du PDMS que l'on mesurera plus tard s'avèrera être de 1.05 et 1.09 pour les deux systèmes, ce qui lui permet de rester parfaitement entre l'eau et la glycérine. Cette interface est stable pendant plus de 10 heures, ce qui laisse largement le temps à toutes les particules de réticuler.

Finalement, nous obtenons des billes de taille attendue en quantité attendue montrant ainsi que nous avons éliminé les sources de perte dans le système. L'utilisation des différences de densité et des faibles tensions de surface entre l'eau et la glycérine nous a permis de stabiliser et réticuler des gouttes de PDMS de 100  $\mu\text{m}$ . Cette méthode de stabilisation pourrait être utilisée pour d'autres systèmes dans lesquels l'éclatement de gouttes ou l'utilisation de tensioactif est une problématique.

## 1.5 Calibration complète du système

Nous sommes désormais capables de produire des gouttes et de les faire réticuler dans un bêcher avec un fort taux de conversion PDMS/billes.

Nous commençons par préciser que pendant la période de réticulation, nous n'observons aucun rétrécissement des gouttes (shrinkage). Ce rétrécissement avait été annoncé par Vegas et al. [139] puis mis en doute par l'étude de Carneiro et al. qui n'observent aucune différence de taille entre gouttes et particules [140]. En effet, en comparant les tailles des gouttes dans le capillaire et celle des billes réticulées, on n'observe aucune différence de taille.

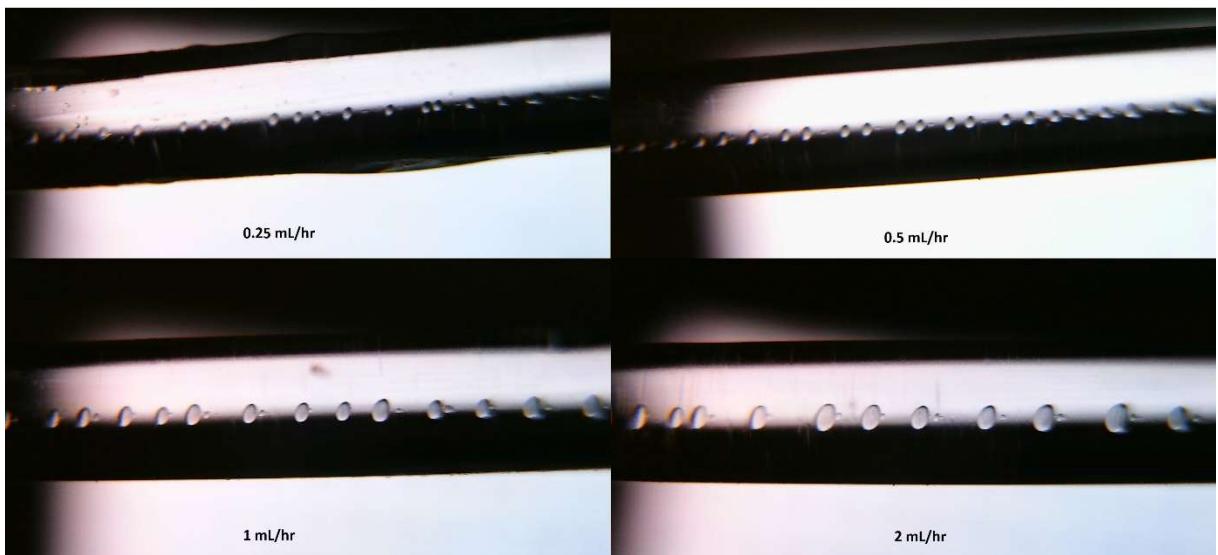


Figure 56 - Photographies des gouttes de PDMS dans le capillaire pour plusieurs débits

Afin de calibrer totalement notre système, nous réalisons des expériences de fabrication à plusieurs débits de PDMS avec un débit de glycérine fixé à 130 mL/h.

Nous pouvons observer (Figure 57) la taille des billes obtenues pour quatre débits de PDMS différents. Ces distributions ont été réalisées sur des photos prises au microscope des particules une fois réticulées. Deux choses peuvent être remarquées. La première est que la taille des billes suit une loi qui semble gaussienne dont la moyenne varie avec le débit. Cette moyenne semble respecter la loi de Rayleigh-Plateau. Nous pouvons donc dire que nous observons bien un phénomène d'instabilité contrôlée.

Une seconde chose qui est mise en avant dans ce graphique est la dispersité des distributions en fonction du débit. Plus le débit est grand et plus la distribution s'élargie. Pour expliquer ce phénomène, il faut comprendre que lorsque les billes sont grosses elles sont plus ralenties lors de leur trajet dans le capillaire. Si la dispersité initiale est grande alors il y a de fortes chances que des petites gouttes viennent percuter des grosses puisque leurs vitesses sont différentes. De plus, lorsque le débit de PDMS est grand alors le nombre de Reynolds est lui aussi plus grand ce qui vient augmenter les défauts dans l'instabilité et élargir la distribution.

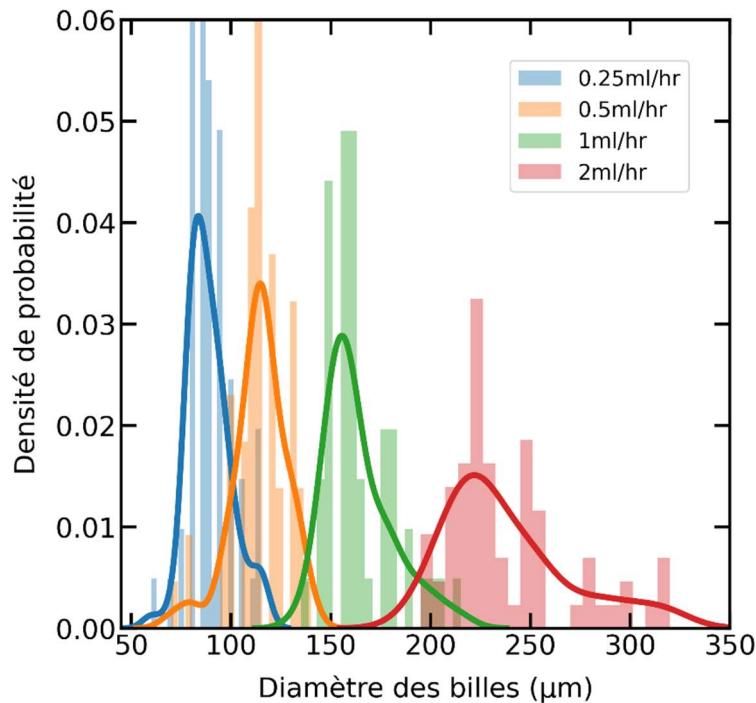


Figure 57 - Histogramme de la taille des particules en fonction du débit

Il est donc avantageux pour nous de faire fonctionner notre système à des vitesses plus basses afin d'atteindre des tailles à la fois plus faibles mais aussi plus homogènes. Par la suite, le débit de glycérine sera fixé aux alentours de 130-150 mL/h et le débit de PDMS à 0.5mL/h. Les particules obtenues seront de taille 100-140  $\mu\text{m}$ .

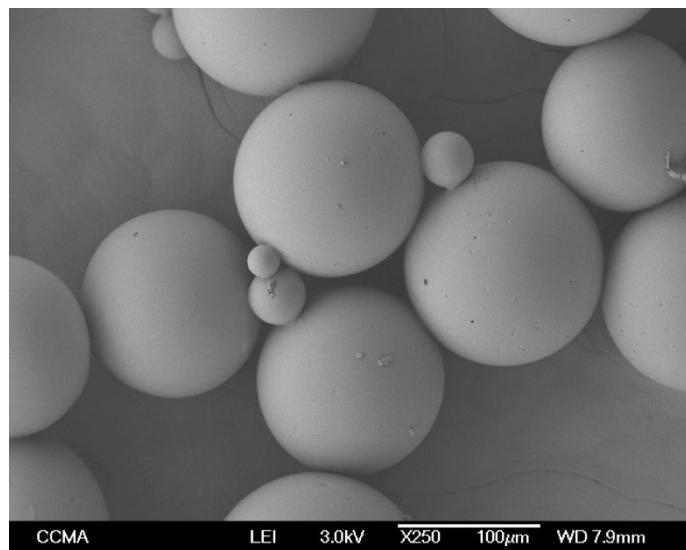


Figure 58 - Image MEB des particules de PDMS

Une fois les particules formées, le filtrat est séparé au Büchner puis les billes sont rincées à l'eau puis à l'acétone. Enfin, elles sont mises à l'étuve à vide pendant 12 heures afin de retirer toute trace de solvant encore présent en surface ou à l'intérieur. Une image MEB de nos particules est proposée à titre d'illustration Figure 58. On peut y voir la présence des gouttes satellites (de très petites tailles) créées lors de la séparation du jet en gouttes.

### Chapitre III. Suspensions frictionnelles-adhésives

Leurs petites tailles font qu'elles ne représentent qu'un très faible volume de particules. De ce fait elles n'influencent pas ou peu la rhéologie de nos suspensions.

Par la suite, avant chaque mise en suspension, il faudra veiller à passer au tamis les poudres d'agglomérats de particules. En effet, à cause de l'adhésion qu'elles présentent, les particules se collent entre elles. Même si normalement sous l'effet d'un cisaillement ou dans un bon solvant elles se séparent, il est préférable de les pré-séparer manuellement en amont. Afin de mieux connaître notre système, nous devons désormais caractériser les particules que nous venons de fabriquer.

## 1.6 Propriétés Physico-Chimiques

Le PDMS réticulé a des propriétés bien connues. Il est hydrophobe, adhésif sur les surfaces silicées (et lui-même), avec un module de Poisson très bas de 0.5, des densités proches de 0.97 et des modules d'Young variables proche du MPa. Néanmoins, la réticulation sur des volumes de petites tailles à des fortes températures n'a pas été étudiée. De plus l'ajout de toluène dans le mélange de PDMS liquide et son influence sur la réticulation n'a pas été caractérisée dans la littérature.

Nous allons donc étudier les deux systèmes de PDMS fabriqués jusqu'ici, le sylgard184 et le (sylgard184 + 5%Toluène) (en masse).

### 1.6.1 Adhésion, densité et polydispersité

L'étude des propriétés physico-chimiques commence par l'analyse de la taille des particules d'intérêt. Pour chaque type, nous avons réalisé une distribution sur un échantillon de la population obtenue. Cette distribution est importante pour au moins deux raisons. La première est que l'analyse classique quand nous étudions l'adhésion est la méthode JKR [1]. Celle-ci nécessite de connaître le rayon moyen des particules pour caractériser leur contrainte d'adhésion.

Une seconde raison repose sur un phénomène encore mal connu en rhéologie des suspensions, la structuration. Lorsque l'entrefer d'un rhéomètre est trop faible par rapport à la taille des particules qui s'y trouvent ( $h < 20$  particules), on observe de la structuration aux parois, c'est-à-dire que les particules s'organisent sous forme de couches superposées au niveau des parois du rhéomètre. Ce phénomène peut se produire en plan-plan comme en Couette et a pour conséquence de faire chuter la viscosité mesurée.

Comme nous pouvons le voir sur nos histogrammes de taille (Figure 59), dans tous les cas nos particules restent inférieures à 150  $\mu\text{m}$  ce qui reste acceptable si l'on travaille avec des entrefers de 2-3mm.

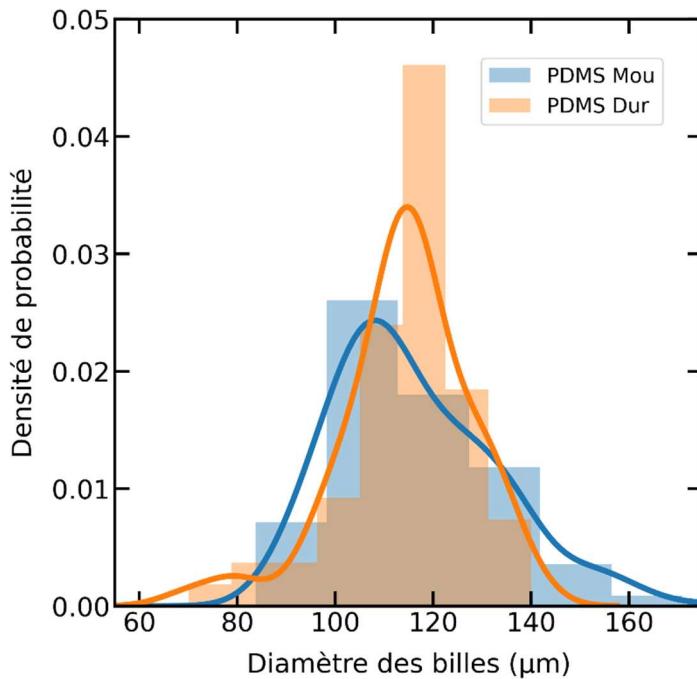


Figure 59 - Histogramme de taille PDMS mou et Dur

La densité d'un PDMS dépend de son taux de réticulation, plus il est dense et plus le matériau aura une grande densité. Avec les échantillons de sylgard184 réticulé, on mesure une densité de  $\rho = 1.055 \pm 0.005$ .

En comparaison avec le sylgard184 en échantillon de grande taille  $\rho = 0.98$ , la densité de réticulation est donc plus grande dans le cas de petites particules sphériques.

Le second échantillon réticulé en présence de toluène possède une densité mesurée à  $\rho = 1.09 \pm 0.005$ , ce qui paraît cohérent puisque l'objectif était de fournir plus d'espace aux chaînes de polymère afin d'atteindre plus de points de réticulation et donc de fournir un réseau plus dense. Cette densité de réticulation devrait se retrouver dans la mesure du module d'Young puisqu'une plus grande densité engendre un module supérieur.

L'adhésion est une propriété difficile à quantifier, elle dépend énormément du milieu dans lequel se trouve l'échantillon. Dans notre cas, c'est l'adhésion au sein même de la suspension que nous souhaitons caractériser. Dans l'air, les particules adhèrent les unes aux autres mais restent facilement détachables. Dans un bon solvant comme une huile silicone par exemple, elles se séparent instantanément au moindre cisaillement. Cependant les huiles silicone dégradent les PDMS réticulés ce que nous ne pouvons pas permettre. Le Span 80 en plus d'être un bon tensioactif du PDMS, limite l'adhésion des particules s'il est utilisé comme solvant. Nous allons donc l'utiliser comme fluide suspendant.

### 1.6.2 Indentation

Afin de mesurer le module d'Young de nos particules, nous avons choisi d'utiliser une méthode dites d'indentation. En utilisant la théorie du contact de Hertz, nous sommes capables de mesurer un module d'élasticité à partir d'une courbe d'indentation, force normale en fonction de la profondeur d'indentation. Dans le cas d'un contact sphère rigide/plan de PDMS, la pente d'une courbe de force (N) en fonction de l'indentation à la puissance 3/2 ( $m^{3/2}$ ) est directement proportionnelle au module d'Young à un facteur géométrique près. Ce facteur dépend de la taille de la sphère avec laquelle on indente le matériau suivant la formule :

$$\delta^{\frac{3}{2}} = \frac{0.56 F_N}{ER^{\frac{1}{2}}}$$

Pour mesurer ces profils d'indentation nous avons utilisé deux techniques. La première et la plus couramment utilisée est le nanoindenteur. Il s'agit d'une platine de déplacement nanométrique au bout de laquelle se trouve un levier équipé d'une sphère rigide de diamètre connu. Ce type de système est monté sur un microscope afin de voir la manipulation en direct et d'effectuer les tests avec précision. La mesure de la déflexion du levier permet d'évaluer la force d'indentation. Une seconde technique plus rudimentaire a été réalisée avec un rhéomètre conventionnel [Mars II, ThermoFischer]. Ce type d'outil dispose d'une platine de déplacement vertical très précise à la centaine de nanomètre près couplée à un capteur de force précis à plus ou moins  $10^{-2} N$ .

### 1.6.2.1 Indentation avec un rhéomètre

Ne disposant pas initialement d'un nanoindenteur ou d'un AFM, nous avons tenté de détourner une géométrie de rhéomètre Mars II afin d'y coller une demi-sphère en métal de diamètre 10 mm (Figure 60). La colle a été choisie pour son module d'Young très supérieur à celui du PDMS afin d'éviter toute déformation au moment de l'indentation. L'échantillon est placé dans l'entrefer du rhéomètre. Un zéro est réalisé initialement afin de connaître la position de l'échantillon. Ce zéro est obtenu avec une méthode particulière. Nous indentons le matériau jusqu'à toucher la surface du matériau puis nous extrapolons le moment où la force normale commence à croître. Il faut réaliser cette mesure avec précision puisque le zéro influence énormément le fit du contact de Hertz. Le matériau est ensuite indenté sur 1 mm environ de profondeur à plusieurs endroits de sa surface.



Figure 60 - Plan de la géométrie utilisée pour l'indentation

La Figure 61 montre une courbe typique d'indentation du sylgard184. Bien que les mesures respectent les conditions de Hertz, la qualité des résultats dépend fortement de la qualité de l'échantillon et les résultats restent très bruités. Les échantillons sont réalisés grâce à des boites de Petri dans lesquelles nous venons couler le PDMS dégazé. Les boites sont ensuite mises au four à une température proche de 80°C comme c'est le cas dans le bécher au moment de la réticulation. Nous tentons de reproduire au mieux les conditions de réticulation puisque le module d'Young du sylgard184 est très dépendant de celles-ci. Après une nuit au four, nous indentons le matériau et trouvons un module d'Young  $E_{\text{sylgard184}} = 2 \pm 0.3 \text{ MPa}$  moyen sur une dizaine d'expériences réalisées sur quatre échantillons différents dont un réticulé directement immergé dans un bain-marie à 80°C pour respecter les conditions de l'expérience.

Cette mesure semble fiable et s'approche des résultats obtenus dans la majorité des publications scientifiques sur le sylgard184. L'échantillon réticulé au bain-marie ne présente pas de particularité d'aspect ni de différence significative du module d'Young.

Pour le mélange (sylgard184+5%toluène), les conditions de réticulation sont d'autant plus importantes que le toluène s'évapore facilement à l'air libre. Pour vérifier l'impact des conditions de réticulation nous réalisons donc des expériences d'indentation sur des échantillons réticulés soit dans l'air directement soit immergés dans de l'eau puis sortis une fois la réticulation finie.

Pour le mélange réticulé à l'air, le module d'Young est de  $E_{SylTolAir} = 4.80 \pm 0.33$  MPa. Pour le mélange dans l'eau on obtient un module d'Young de  $E_{SylTolEau} = 9.09 \pm 1.16$  MPa. On voit donc qu'il y a une différence de module d'élasticité en fonction des conditions de réticulation.

Dans les conditions de l'expérience le mélange est directement mis dans la seringue puis injecté dans le système millifluidique. Afin de connaître le module d'Young réel de nos deux systèmes, il est donc préférable de comparer ces résultats avec des expériences d'indentation réalisées directement sur nos billes.

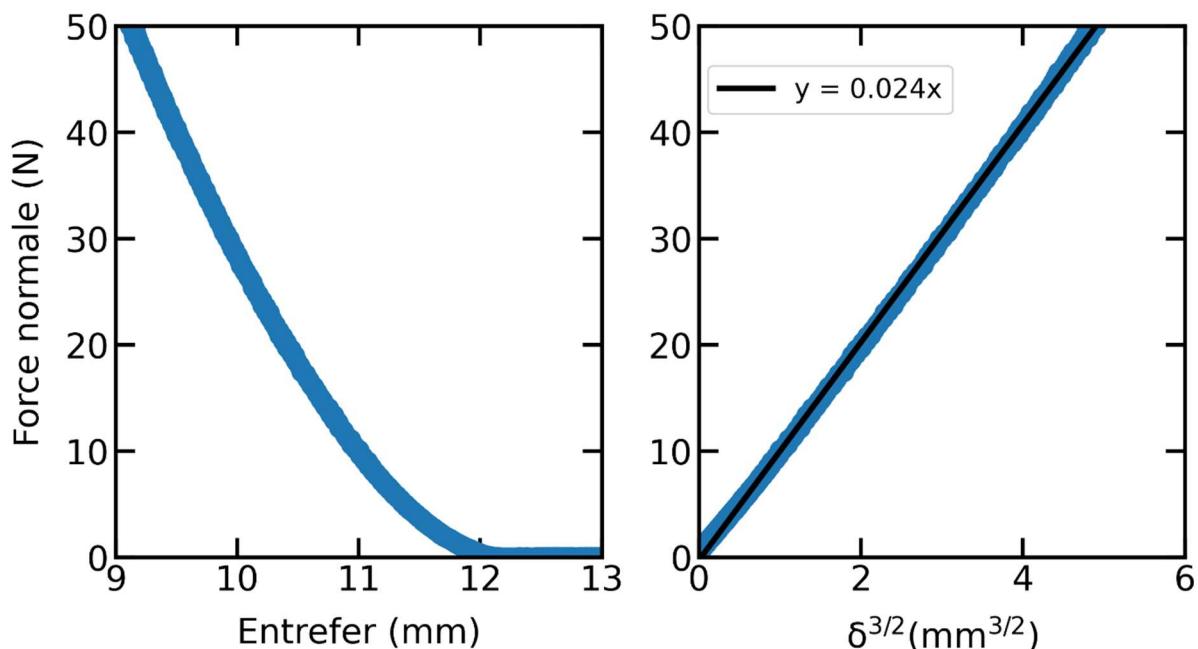


Figure 61 - Exemple de résultats d'indentation au rhéomètre sur du PDMS mou

### 1.6.2.2 Indentation au nanoindenteur

Pour ce faire, nous avons utilisé un nanoindenteur [Chiaro, Optics11 life] monté sur un microscope inversé. La tige du nanoindenteur (Figure 62) mesure quelques millimètres et se termine par une sphère de rayon 9  $\mu\text{m}$ . Le cantilever est calibré en indentant une surface considérée infiniment rigide comme du verre ou du métal. La rigidité du cantilever dépend de cette calibration mais tourne autour de 60 N/m. Afin de maintenir les particules de PDMS, elles sont fixées à une plaque de verre par une colle dont le module est bien supérieur à celui de notre matériau. Une fois la calibration effectuée, une série d'indentations est réalisée à plusieurs endroits de la surface de plusieurs particules.

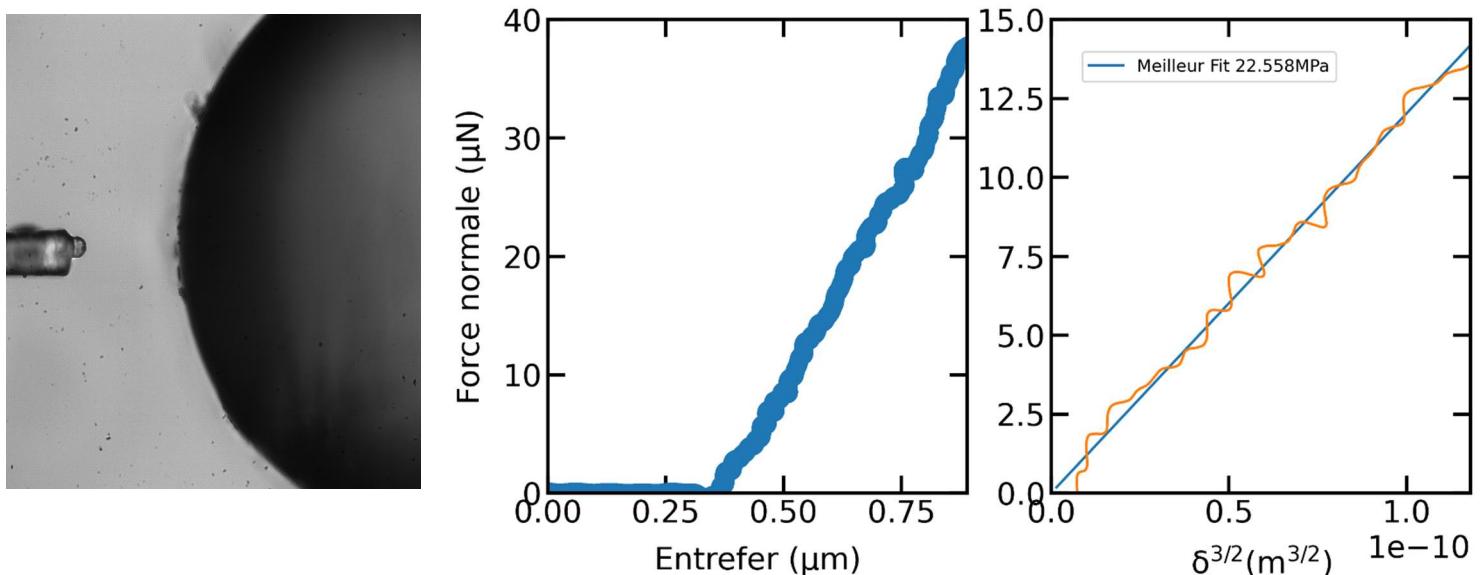


Figure 62 - Exemple d'indentation de PDMS dur au nanoindenteur

Une courbe typique obtenue grâce au nanoindenteur est présentée Figure 62. En extrapolant la pente et en utilisant les formules de contact de Hertz, nous sommes capables d'en déduire le module d'Young de nos particules. Ainsi on retrouve  $E_{\text{Sylgard}} = 1.8 \pm 0.2$  MPa pour le PDMS classique ce qui confirme les résultats obtenus avec la méthode du rhéomètre. Dans ce cas, on peut donc s'imaginer que le ratio surface sur volume ne joue pas un grand rôle puisque les autres paramètres de réticulation sont contrôlés et identiques. En revanche pour le PDMS avec du toluène,  $E_{\text{SylTol}} = 15 \pm 2$  MPa, ce qui montre bien qu'en présence d'un solvant dans le mélange, la réticulation varie beaucoup en fonction de la taille du système réticulé.

Nous nous fions donc à la mesure de module réalisée à l'échelle de nos particules. Ce sont ces valeurs qui seront prises par la suite comme référence pour les analyses de l'adhésion notamment. Cette analyse montre bien qu'il est possible de réaliser des mesures d'indentation fiable pour certains matériaux avec un rhéomètre. Cependant, il faut pouvoir le faire sur des objets de taille centimétrique et vérifier, après coup, que les modules obtenus sont bien applicables au matériau d'intérêt.

## 1.7 Résumé du protocole de fabrication des sphères de PDMS

Dans un gobelet en plastique on réalise un mélange vigoureux de ratio (10:1) (Partie A –base : Partie B – réticulant) de PDMS (Sylgard 184, DowFax, DowCornill). Le mélange est ensuite dégazé dans une étuve à vide jusqu'à la disparition totale des bulles d'air. En parallèle, on prépare 2 litres d'une combinaison de glycérine (Pure vegetal glycérine [Droguerie JARY]) et d'eau distillée dans les proportions en masse 95/5 afin d'obtenir une viscosité d'environ 0.5 Pa.s. Le solvant aqueux est mis dans une bonbonne sous pression (ST series reservoir, [SR-TEK]) reliée à un réseau d'air comprimé. Le PDMS dégazé est ensuite pompé via une seringue totalement immergée dans le polymère afin de n'incorporer aucune bulle. La seringue est ensuite mise en place sur un pousse seringue (Harvard Apparatus PHD2000) et relié au capillaire interne (diamètre interne Di = 450 µm) en verre (fused silica capillary, Molex, LLC) d'un système microfluidique de type co-flow. La sortie de la bonbonne contenant la glycérine est reliée au capillaire externe du même système (diamètre interne Do = 1 mm) du réseau. La pression appliquée dans la bonbonne est réglée de sorte que le débit de glycérine soit de 130 mL/h. Le débit de PDMS est fixé via le pousse seringue à 0.5 mL/h. La sortie du système microfluidique est reliée à un bécher rempli d'eau chauffée à 80°C saturée à 10% en masse de Dodécylsulfate de Sodium (SDS, Sigma-Aldrich). Les particules en suspension dans le bécher sont laissées à réticuler à 80°C pendant 12 heures. Les particules sont ensuite séparées du substrat via une filtration Büchner et rincées abondamment à l'eau distillée. Finalement, les billes sont placées à l'étuve à vide à 60°C pendant 12 heures afin d'éliminer toute trace de solvant.

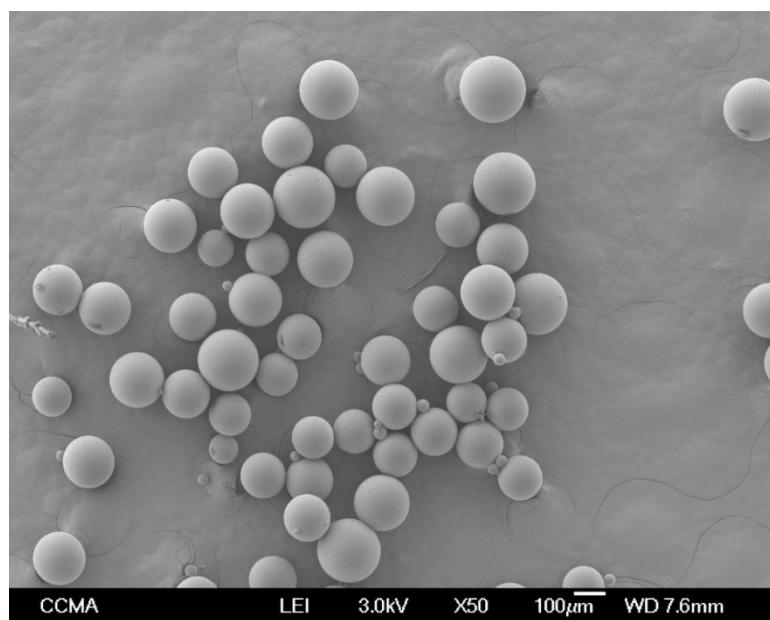


Figure 63 - Image MEB de particules de PDMS mou

## 2 Suspensions frictionnelles-adhésives de particules molles

### 2.1 Introduction

À la suite de la fabrication de particules molles ( $E=1.8\text{ MPa}$ ) et rigides ( $E=15\text{ MPa}$ ) de PDMS en grande quantité, nous avons décidé de mener une étude expérimentale pour tenter de mettre en évidence l'impact de l'élasticité des particules sur le contact frictionnel et le contact adhésif au sein d'une suspension. Pour cela, nous avons comparé ces deux systèmes de suspensions frictionnelles-adhésives de billes de PDMS avec un troisième système de particules de verre très rigides ( $E \approx 70 \text{ GPa}$ ). Nous avons caractérisé certaines propriétés de contact entre les particules afin de vérifier si elles étaient cohérentes avec les contraintes caractéristiques de rhéofluidification. Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire dans une longue introduction le contexte ainsi que les principaux résultats obtenus dans notre étude. La seconde partie sera un 'pre-print' que nous avons soumis à *Journal of Rheology* qui décrit en détails notre étude et nos résultats.

On caractérise dans un premier temps les propriétés élastique et plastique de nos particules afin d'estimer les contraintes caractéristiques de friction du système. Les billes de verre sont composées de verre sodo-calcite très rigide avec  $E \approx 70\text{ GPa}$ ,  $Y_0 \approx 50 \text{ MPa}$  et  $\nu \approx 0.22$  avec  $h_r \approx 5\text{ nm}$  et  $R = 45 \pm 2\mu\text{m}$ . Ces données permettent d'estimer la contrainte caractéristique de plastification ( $\sigma_c$ ) selon le modèle de Brizmer et al. de  $\sigma_c \approx 10^{-6}\text{ Pa}$  [85], [86]. De ce fait, la contrainte appliquée dans notre étude sera toujours très grande devant  $\sigma_c$ , le coefficient de friction des particules de verre pourra donc être considéré comme constant.

Le PDMS est un élastomère qui a la particularité de ne plastifier que pour des contraintes très grandes devant son module d'élasticité. La mesure au nanoindenteur des modules d'Young couplée à des données de  $Y_0$  issues de la littérature du PDMS permettent de prédire que  $\sigma_c \approx 10^8 \text{ Pa}$  pour le PDMS dur et le PDMS mou. Les contraintes auxquelles nous travaillons serons toujours très inférieures à  $\sigma_c = 10^8 \text{ Pa}$ , dans ces conditions, le coefficient de friction des particules de PDMS dur et mou variera comme  $\sigma^{-1/3}$ .

Ensuite, nous utilisons la théorie de JKR afin d'estimer les contraintes caractéristiques d'adhésion de nos systèmes. Pour cela, nous mesurons expérimentalement l'angle de contact entre le PDMS et le fluide suspendant (Span 80). Par la suite, une mesure expérimentale de la tension de surface du Span 80 nous permet d'estimer l'énergie d'adhésion est inférieure à  $4mJ/m^2$ . Cela nous conduit à une contrainte caractéristique d'adhésion des deux systèmes de PDMS  $\sigma_a \lesssim 9 \text{ Pa}$ .

Pour le système de particules de verre, la présence d'adhésion sera très faible à cause des très petites surfaces de contact mise en jeu.

Nous avons réalisé sur ces trois systèmes des mesures de viscosité en géométrie plan-plan à large entrefer afin de négliger l'impact de la structuration aux parois. Les résultats de ces mesures sont présentés en Figure 64.

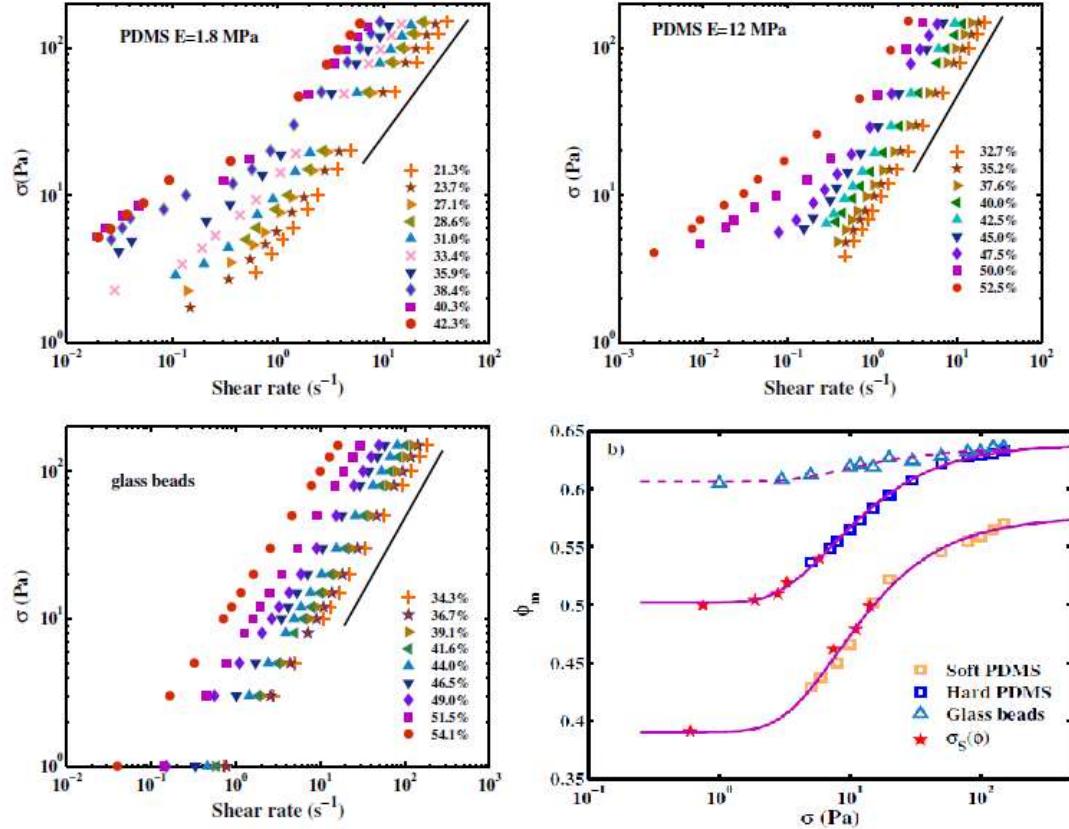


Figure 64 - Rhéogrammes et fonctions  $\phi_m(\sigma)$  des suspensions de particules de PDMS mou, dur et des billes de verre

On voit que les suspensions de particules de PDMS mou et dur sont beaucoup plus rhéofluidifiantes que les suspensions de bille de verre. Les fonctions  $\phi_m(\sigma)$  obtenues avec un modèle de Maron-Pierce sont fittées avec un modèle de rhéofluidification d'origine adhésive proposé par J.Richards et al. [12]. Ce fit permet de montrer que la contrainte caractéristique d'adhésion  $\sigma_a$  est la même pour les deux systèmes de PDMS. Le système de billes de verres est quasiment newtonien sur notre gamme de contraintes et montre des fractions volumiques maximales de Jamming autour de 0.61-0.63. On voit aussi que les valeurs de  $\phi_m(\infty)$  sont différentes pour les deux systèmes de PDMS.

Dans le cas d'un contact adhésif l'impact de l'élasticité devrait respecter la théorie de JKR (voir chapitre I.2). La contrainte caractéristique d'adhésion ne doit donc pas varier avec  $E$ . C'est ce que l'on retrouve avec nos fits de  $\phi_m(\sigma)$  qui montrent des  $\sigma_a$  identiques pour les suspensions de PDMS mou et dur. La valeur de la contrainte obtenue ( $\sigma_a \approx 10$  Pa) est en accord avec la valeur attendue par nos mesures expérimentales d'angle de contact et de tension de surface.

L'amplitude de cette rhéofluidification, en revanche, peut dépendre du module d'Young. En effet, le plateau à basses contraintes présenté par les suspensions de particules de

### Chapitre III. Suspensions frictionnelles-adhésives

PDMS mou est beaucoup plus bas que celui présenté par les suspensions de particules de PDMS dur. Nous discutons des raisons de ces différences et montrons en particulier qu'elles ne peuvent pas s'expliquer uniquement par l'ajout d'une friction de roulement dans la loi de contact des particules.

Maintenant que nous avons étudié le cas du régime adhésif (i.e.  $\sigma < \sigma_c$ ), nous allons étudier le régime frictionnel (i.e.  $\sigma > \sigma_c$ ).

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, il semble que l'élasticité des particules impacte la viscosité d'un système frictionnel.

Diminuer le module d'Young engendre, à force normale constante (i.e. à contrainte constante) des surfaces de contact plus grandes. Dans le cas où la contrainte que l'on applique est très petite devant  $\sigma_c$ , le coefficient de friction sera directement proportionnel à  $E^{-2/3}$  selon la théorie du contact de Hertz. Dans ces conditions, deux systèmes ayant des propriétés physico-chimiques comparables avec seulement une différence de module d'élasticité (PDMS mou et dur) devraient donc avoir un rapport de leur coefficient de friction égal au rapport de leur module d'Young à la puissance moins deux tiers (i.e.  $\mu_1/\mu_2 = (E_1/E_2)^{-2/3}$ ).

En couplant nos mesures expérimentales de  $\phi_m(\sigma)$  aux résultats de simulations numériques [4], [135], on peut estimer,  $\mu(\sigma=150\text{Pa}) = 0.25$  pour le PDMS dur et  $\mu(\sigma=150\text{Pa}) = 1$  pour le PDMS mou. Ce résultat semble être en parfait accord avec notre précédente proposition puisque  $\mu_{mou}/\mu_{dur} \approx 4.0$  et  $(E_{mou}/E_{dur})^{-2/3} \approx 4.1$ . De plus la littérature nous a permis de vérifier que notre valeur de coefficient de friction déduite des viscosités des suspensions de PDMS mou à  $\sigma=150\text{Pa}$  était identique à celle trouvée expérimentalement pour le même PDMS et à la même contrainte.

Enfin, un dernier résultat important de notre étude est que grâce à la grande amplitude des fonctions  $\phi_m(\sigma)$ , nous avons pu vérifier le bon accord entre la fonction  $\phi_m(\sigma)$  déduite d'un modèle de Maron-Pierce et la fonction  $\sigma_c(\phi_V)$  mesurée expérimentalement où  $\sigma_c$  est la contrainte seuil d'écoulement de la suspension.

Tous ces résultats et toutes ces conclusions sont détaillés dans la suite de ce chapitre qui est constitué du 'pre-print' que nous avons soumis à *Journal of Rheology*.

## 2.2 Pré-print

### Impact of particle rigidity on shear-thinning of non-Brownian suspensions

Duncan Gilbert,<sup>1</sup> Rudy Valette,<sup>2</sup> and Elisabeth Lemaire<sup>1, a)</sup>

<sup>1)</sup>*Institut de Physique de Nice, UCA-CNRS UMR 7010, Parc Valrose, 06 108 Nice, France*

<sup>2)</sup>*PSL Research University, MINES ParisTech, CEMEF, CNRS UMR 7635, CS 10207 rue Claude Daunesse, 06904, Sophia-Antipolis Cedex, France*

(Dated: 7 July 2021)

We attempt to identify the impact of particle stiffness on the shear-thinning exhibited by frictional and adhesive non-Brownian suspensions. To this aim, we compare the rheological behavior of three suspensions whose particles have different Young's moduli. The stiffest particles are Soda-lime glass beads with a Young modulus of about  $70\text{ GPa}$ . The two other kinds of particles are made of polydimethylsiloxane and have been manufactured using a millifluidic method that allowed us to obtain batches of sparsely polydisperse particles with tunable Young modulus. We prepared two kinds of PDMS particles of different stiffness: "soft" particles with a Young modulus of  $1.8\text{ MPa}$  and "stiff" particles with a modulus of  $15\text{ MPa}$ . We show that the observed shear-thinning is mainly caused by the presence of adhesive forces between the particles. For each of the three suspension, the shear-thinning behavior is described by the variation of the jamming volume fraction,  $\phi_m$ , with stress,  $\sigma$  and the results are interpreted in the light of the model proposed by [Richards *et al.*, *J. Rheol.* 64(2), 405-412 (2020)]. We show that the magnitude of variation of  $\phi_m$  with  $\sigma$  is greater the lower the particle stiffness. More precisely, in the adhesive regime (when the shear stress is much lower than the characteristic adhesion stress,  $\sigma_{adh}$ ), decreasing the particle stiffness leads to a significant decrease in the value of the jamming fraction while, according to the JKR theory,  $\sigma_{adh}$  does not vary. We finally show that, for stresses much higher than  $\sigma_{adh}$ , the suspensions behave like usual frictional suspensions with a viscosity controlled by both the particle volume fraction and the value of the interparticle friction coefficient.

PACS numbers: 82.70.Kj; 62.20.Qp; 47.15.G

#### I. INTRODUCTION

Understanding non-Newtonian behaviors of concentrated suspensions has been a long standing problem since particulate flows are involved in many natural or industrial processes. Among them, shear-thinning observed in Brownian colloidal suspensions has retained much interest and the concept of effective volume fraction<sup>1,2</sup> has proved to be a very efficient approach to capture shear-thinning observed in many systems (blood<sup>3</sup>, food rheology<sup>4</sup>, nanofluids<sup>5</sup>, to cite but a few). Shear-thinning is also sometimes observed in non-Brownian suspensions that are also deemed to be non-colloidal. These observations have raised many questions especially because, for a long time, it was thought that the flow of hard particle suspensions (with no colloidal interactions) was governed only by hydrodynamic interactions between particles. In this framework, as argued by several authors, dimensional analysis results in a Newtonian behavior of a suspension of hard spherical particles dispersed in a Newtonian fluid. This apparent paradox has motivated a number of studies during the last decades. Acrivos *et al.*<sup>6</sup> showed that apparent shear-thinning could originate from a density mismatch between the particles and the suspending liquid. As pointed out by the authors themselves, this explanation can be relevant to account for shear-thinning in a Couette flow but cannot provide any explanation of the shear-thinning that is also sometimes observed in other flow geometries (parallel plate or cone plate geometry)<sup>7-10</sup>. Vazquez-Quesada *et al.*<sup>7,8</sup> proposed that, in some cases, the suspension shear-thinning was caused by the

non Newtonian behavior of the suspending liquid itself. Even though the suspending liquid is deemed to be Newtonian for moderate shear rates, it may exhibit non-Newtonian characteristics in the range of the very high shear rates within interparticle gap, which results in an overall shear-thinning of the suspension. Shear rate dependent slip of solvent molecules on particle surfaces has also been invoked to explain shear thinning<sup>11</sup>. Adhesion between particles, which can be accompanied by particle clustering, has also been identified as a possible cause of shear-thinning. Adhesion can act as a rolling constraint that hinders relative particle motion and, as the shear stress increases, the number of adhesive contacts decreases causing a viscosity drop<sup>12</sup>. Adhesion can also be responsible for particle clustering which leads to an effective solid fraction higher than the particle volume fraction because of immobilized liquid trapped inside the aggregates<sup>13</sup>. A last possible cause of shear-thinning recently pointed out, is the decrease of the interparticle friction coefficient when the stress increases. For some years now, experimental evidence was produced to show that solid contacts do exist in sheared NBS<sup>14,15</sup> and several numerical studies showed that these contacts, especially frictional contacts, have a significant impact on the rheology (viscosity values<sup>16-18</sup>, non Newtonian behaviors<sup>19-22</sup>, normal stress differences<sup>23</sup>, shear-induced diffusion<sup>24...</sup>) of concentrated non-Brownian suspensions. In the shear-thinning scenario proposed by Lobry *et al.*<sup>21</sup>, the contact between one or a few asperities is considered. For such a contact, the value of the friction coefficient is expected to decrease with normal force<sup>25,26</sup> and thus with shear stress. By introducing such a tangential contact law in numerical simulations, the authors showed a decrease of the viscosity with shear stress that is in the same range as that observed experimentally. Recently, Papadopoulou *et*

<sup>a)</sup>corresponding author: elemaire@unice.fr

*al.*<sup>27</sup> showed that depending on the interactions between the suspending fluid and the particles, either of the two last mechanisms (adhesion or load variable friction) can explain shear-thinning.

All the studies mentioned above deal with rigid particles. The rheology of non-Brownian suspensions of deformable particles is much less well documented (see<sup>28</sup> for a review). Two studies<sup>29,30</sup> have investigated the influence of particle rigidity on the rheology of aqueous suspensions of agarose particles. By manufacturing particles with different agar concentrations (comprised between 0.5 and 5 wt%), the authors changed the elastic modulus of the particles in the range 2.4 – 185 kPa. A shear-thinning for the suspensions composed of the softest particles is observed while the suspensions of stiffer particles exhibit an almost Newtonian behavior. The viscosity is shown to decrease with decreasing elastic modulus of the particles, especially under high shear stress. This result is in agreement with the model proposed by Snabre & Mills<sup>31</sup> and is explained by the increased deformability of the softer particles allowing greater rearrangement to be achieved.

Here, we will study the impact of particle stiffness on the suspension rheology in a different range of elastic moduli. We chose particles whose elastic modulus is of the order of 10 MPa, thus about 1000 times softer than the usual rigid particles (PMMA, PS, glass...) but stiff enough not to be deformed by the flow. The deformability of the particles can be quantified by the capillary number  $Ca = \sigma/E$  where  $\sigma$  is the shear stress and  $E$  the elastic modulus of the particles, low  $Ca$  values meaning that particles are hardly deformed by the flow. In the current study, the maximum capillary number will be of the order of  $10^{-4}$ , so that no significant deformation at the particle scale is expected. However we will show that, even for such small capillary number values, the contact properties (adhesion and friction) vary with particle stiffness, resulting in a significant alteration of the rheological behavior of the suspensions. To this aim, we will compare the rheological behavior of three non-Brownian suspensions, one consisting of silica particles of 90  $\mu\text{m}$  diameter dispersed in a sodium polytungstate aqueous solution (TC-Tungsten Compounds), the two others of polydimethylsiloxane (PDMS) particles of 110  $\mu\text{m}$  in diameter and Young's modulus of 1.8 MPa for the softest ones and of 15 MPa for the stiffer ones, dispersed in Span 80 (Sorbitan monooleate, Alfa Aesar). In Sec. II, we discuss the possible causes of shear-thinning in non-Brownian suspensions and present the different models of the literature that allow linking shear-thinning to interparticle contact properties and suspension microstructure. In the following section (Sec. III), we describe and characterize the device that makes it possible to manufacture the PDMS particles and we try to extensively characterize them. Section IV is devoted to the description of the rheometry experiments whose results are reported and discussed in Sec. V.

## II. SHEAR-THINNING IN NON-BROWNIAN SUSPENSIONS

In this section, we examine two of the mechanisms proposed to explain the shear-thinning behavior of non-Brownian suspensions: the presence of adhesive forces between particles and the existence of a stress-dependent inter-particle friction coefficient. As proposed by many authors, it is possible to capture the non-Newtonian behavior observed in non-Brownian suspensions by introducing a jamming fraction,  $\phi_m$ , that is a function of the shear stress. Thus, in the case of shear-thickening suspensions, the jamming fraction decreases as the stress increases<sup>17,32,33</sup>, while in the case of shear-thinning suspensions,  $\phi_m$  increases as the stress grows<sup>13,21,34,35</sup>. In the following, we will adopt this approach and characterize shear-thinning observed in several types of suspensions by the variation of  $\phi_m$  with  $\sigma$ . We will see in the following that this choice makes it possible to present the rheology results in a compact form which facilitates the comparison of the behavior of different systems but also enables, in a certain number of cases, to rule on the cause of shear-thinning.

### A. Role of adhesive forces

As early as 1995, Zhou *et al.*<sup>13</sup> proposed to capture the shear-thinning observed in micronic non-Brownian sphere suspensions by introducing a jamming fraction that varies with shear stress:

$$\eta_s = \left( \frac{1}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}} \right)^{[\eta]\phi_m} \quad (1)$$

where  $\eta_s = \eta/\eta_0$  is the viscosity of the suspension normalized by the suspending fluid viscosity.  $[\eta]$  is the intrinsic viscosity and  $\phi_m = \phi_m(\sigma)$  is the jamming fraction that is assumed to vary with shear stress. The relation between  $\phi_m$  and  $\sigma$  is deduced from a microstructural model where the aggregation state of a concentrated suspension is controlled by the balance between adhesive forces that lead particles to form aggregates and flow-induced forces that tend to break the microstructure:

$$\frac{1}{\phi_m} = \frac{1}{\phi_m^0} + \left( \frac{1}{\phi_m^0} - \frac{1}{\phi_m^\infty} \right) \lambda \quad (2)$$

where  $\phi_m^0$  and  $\phi_m^\infty$  are the limiting jamming fractions that correspond respectively to the low-shear regime where particles are form clusters and to the high-shear regime where flow-induced forces are dominant.  $\lambda = \left( 1 + \frac{\sigma}{\sigma_{adh}} \right)^{-p}$  is a structural parameter that defines the proportion of particles belonging to aggregates.  $\sigma_{adh}$  is the characteristic stress of adhesive contact rupture and  $p$  a fitting parameter of the order of 1 that represents the sensitivity of the microstructure to the shear stress.

This model enabled to represent the shear-thinning observed in a variety of suspensions composed of particles of different nature (Silica, several metallic oxides, cocoa powder) and size (ranging from typically 1 to 10  $\mu\text{m}$ ), suspended

in different media (glycerol, water, cocoa fat) and for particle volume fractions covering the range from a few percent to more than 60%<sup>13</sup>.

More recently, Guy *et al.*<sup>36</sup> proposed another phenomenological model based on the idea that particle interactions – whether adhesive or frictional– act as constraints that hinder relative particle motion. Richards *et al.*<sup>12</sup> used this model to study the effect of adhesion in frictional suspensions and proposed that the jamming volume fraction (and therefore the viscosity) is controlled by the proportion of adhesive contacts in the suspension, which itself depends on the shear stress value:

$$\phi_m = \phi_\mu + (\phi_{alp} - \phi_\mu) a(\sigma) \quad (3)$$

$\phi_{alp}$  is the jamming fraction at  $\sigma \rightarrow 0$  for a suspension where all contacts are adhesive. Its value is not well known but Richards *et al.* proposed to take as an order of magnitude the value of loose packing for adhesive suspensions for which some numerical studies have given an estimate between 0.15 and 0.51<sup>37-39</sup>.  $\phi_\mu$  is the jamming volume fraction for a non-adhesive frictional suspension whose value depends on the friction coefficient between particles and is now well documented<sup>16,18,20,21,40</sup>.

At last, Richards *et al.* proposed the following expression for the variation of the fraction of adhesive contacts with shear stress<sup>12</sup>:

$$a(\sigma) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_{adh}}{\sigma} \right)^\kappa \right] \quad (4)$$

$\sigma_{adh}$  is, as in the model of Zhou *et al.*, the characteristic adhesive stress and  $\kappa$  a parameter that describes how rapidly adhesive contacts break under the action of shear stress.

### B. Shear-thinning explained by a stress-dependent interparticle friction coefficient

Quite recently, Chatté *et al.*<sup>41</sup> showed that the shear-thinning which takes place for higher stresses than the DST characteristic stress, *i.e.* when the contacts have become frictional, was correlated to the decrease of the friction coefficient of the particles as the contact normal force between particles increases. This decrease of the friction coefficient is shown to be correlated to the decrease in the viscosity of the suspension. Besides this first experimental evidence, Tanner *et al.*<sup>42</sup> proposed a model based on a bootstrap mechanism of friction where the friction coefficient is a decreasing function of the sliding speed between particles and Lobry *et al.*<sup>21</sup> showed that it was possible to quantitatively capture the shear-thinning behavior of a non-adhesive non-Brownian suspension of polystyrene particles by properly modeling the contact between particles. This model is based on the description of an interparticle contact which involves only one or a few asperities present on the surface of the particles. In this case, the contact cannot be modeled by Coulomb's law –which involves a constant coefficient– but it is necessary to take into account the variation of the contact area when the normal force varies. Lobry *et al.* use the elastoplastic contact model proposed by

Brizmer *et al.*<sup>26</sup> to describe the contact between a sphere and a plane, both perfectly smooth. As long as the contact is elastic, the contact area obeys Hertz's law according to which the contact area varies as the normal force to the power 2/3. Since the tangential force in sliding contact is proportional to the contact area, the friction coefficient that is given by the ratio of the tangential force to the normal force varies as the normal force to the power of (-1/3). For higher loads, the contact enters the plastic regime, and the friction coefficient levels off at a constant value. The force experienced by particles in a shear flow is of the order of:

$$F_n \approx 6\pi a^2 \sigma \quad (5)$$

$a$  being the particle radius. Thus it is expected that for "small" shear stresses,  $\mu \propto \sigma^{-1/3}$  and levels off at "high" shear stress. Moreover, it has been well-established that the viscosity of non-Brownian suspensions increases with increasing interparticle friction coefficient<sup>16-18,21</sup>. It follows that viscosity decreases in the elastic regime and tends towards a limit value when the plastic contact regime is reached. The transition from the elastic to the plastic regime occurs at a characteristic stress given by<sup>21,26</sup>:

$$\sigma_c = \pi^2 (1.234 + 1.25v)^3 \bar{\sigma}_c \frac{Y_0}{9} \left( \frac{h_r}{a} \frac{(1-v^2)Y_0}{E} \right)^2 \quad (6)$$

where  $\bar{\sigma}_c = 8.88v - 10.13(v^2 + 0.089)$ ,  $v$  being the Poisson's ratio,  $Y_0$  and  $E$ , the yield strength and the Young's modulus of the material constituting the particles and  $h_r$ , the radius of curvature of the contacting zone.

### C. Some features of shear-thinning caused either by adhesive forces or by variable friction coefficient

The scenario according to which shear-thinning comes from the existence of a friction coefficient that varies with shear stress leads to a variation of  $\phi_m$  in a rather small range of values. Singh *et al.*<sup>17</sup> and Lobry *et al.*<sup>21</sup> have proposed empirical relationships between  $\phi_m$  and  $\mu$  deduced from numerical simulations. The variation of viscosity with particle volume fraction is fitted with a Maron-Pierce like law:  $\eta_S \propto (1 - \phi/\phi_m)^{-2}$  which results in values of  $\phi_m(\mu)$  that are slightly different in the two studies but give about the same range of variation of  $\phi_m$  when  $\mu$  varies from 0 to 10:  $\phi_m \in [0.564; 0.646]$  for Singh *et al.* and  $\phi_m \in [0.551; 0.700]$  for Lobry *et al.*. Note that Chèvremont *et al.*<sup>18</sup> also proposed a relationship between  $\phi_m$  and  $\mu$  which gives results roughly equivalent to those of Singh *et al.* and Lobry *et al.* while using a different constitutive law to relate viscosity to particle volume fraction. All these numerical results show that, in the case of non-adhesive and non-Brownian suspensions, the jamming volume fraction decreases with  $\mu$  but can never be lower than typically 0.5. Thus, if lower values of  $\phi_m$  are observed at low stresses, it would suggest that shear-thinning stems from another mechanism than the reduction of friction coefficient when increasing shear stress. Moreover, in the model of shear-thinning caused by variable friction, the characteristic stress

$\sigma_c$  which sets the stress scale can be directly evaluated from the material characteristics of the particles. As a consequence, if shear-thinning is observed for  $\sigma >> \sigma_c$ , again, the scenario proposed by Lobry *et al.* is not appropriate and shear thinning should result from adhesive forces.

In the following, we will present the shear-thinning behavior displayed by the three kinds of suspensions and, for each of them, we will use the above criteria to the assess the origin of shear-thinning.

### III. MATERIALS

#### A. Manufacturing of soft particles

##### 1. PDMS particles

Since to the best of our knowledge, there are no commercially available PDMS particles, we decided to manufacture them. PDMS droplets are produced in a co-flow milli-fluidic device in the jetting regime which ensures a larger production rate than the dripping regime. Our device is quite similar to the one proposed by Carneiro *et al.* to fabricate PDMS particles of a few tens of microns in diameter<sup>43</sup>. The choice of PDMS as soft material has been guided by several factors. First, PDMS properties are well known due to its widespread use in microfluidics and biotechnology to cite but a few examples. Second, PDMS offers a broad choice of elastic moduli and is easy to shape since it becomes solid by adding a curing agent. At last, PDMS is quite a perfectly elastic material over a large deformation range which ensures mechanical reversibility. We opted for Sylgard 184 (*Dowfax 184, DOW-Corning*) that is commonly used in microfluidics and whose properties are well known. Sylgard 184 has the advantage of having a rather low viscosity (about 3 Pa.s) and a fairly low modulus of rigidity, of the order of 2 MPa, after curing. Sylgard 184 is supplied as a two-part liquid component kit: a prepolymer (part A) and a cross-linking curing agent (part B). When the two parts are mixed at a mixing ratio of (10 : 1), the cure reaction begins but the pot life is rather long (about 48 h at room temperature), which offers the possibility to keep the PDMS in liquid form for a long enough time and to manufacture particles. The curing time can be shortened by heating the mixture and, for instance, decreases to 35 min at  $T = 100^\circ\text{C}$ . As a matter of fact, we will use this property to produce microparticles.

We manufactured two kinds of particles with two different elastic moduli. The first ones are made exclusively of Sylgard 184 with a 10 : 1 mixing ratio, hereafter referred to as "soft particles". The viscosity of the PDMS mixture has been measured to be 3 Pa.s at room temperature and the elastic modulus of the cross-linked PDMS to be 1.8 MPa. To obtain the second kind of particles, hereafter named "stiff particles", toluene was added to Sylgard 184 (10:1 mixing ratio). Toluene is a good solvent for PDMS and allows the chains to swell making the cross-linking points more easily accessible, which increases the cross-linking density and therefore the elastic modulus of the cross-linked PDMS. By adding 5% toluene, the viscosity

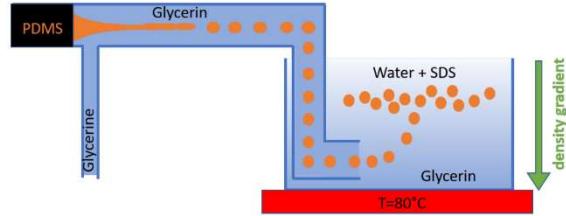


FIG. 1. Schematic view of the device used for the production of controlled-size PDMS particles.

of the mixture PDMS/toluene decreases to 1.2 Pa.s while particle stiffness increases to 15 MPa. The whole characterization of the particles will be given in Sec III C.

##### 2. Manufacturing device

The microparticles are manufactured using a very simple millifluidic device (see Fig. 1) that is designed to create PDMS droplets that are then cured to form spherical elastic particles. To this aim, a co-flow geometry is used where the liquid PDMS is injected through a thin fused silica capillary (*Molex, LLC*, inner diameter 650  $\mu\text{m}$ ) into a larger channel where a mixture of 95% glycerin (*Droguerie JARY*) and 5% deionized water is flowing under a controlled pressure gradient. The viscosity of the water/glycerin mixture is 0.5 Pa.s. The PDMS flow rate is controlled by using a syringe pump (*Harvard Apparatus PHD2000*) and is set to a value comprised between 0.25 and 2 mL/h. The outer channel is machined in a PMMA block and has a diameter of 1 mm and a length of 70 mm. The pressure drop across the channel is set to 1 Bar, which corresponds to a flow rate of about 130 mL/h.

The glycerin flow stretches the PDMS jet that destabilizes a few centimeters after the exit of the thin capillary into droplets that are conveyed through a circular channel (5 mm in diameter, 60 cm in length) up to the bottom of a heated beaker that contains an aqueous solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) with a concentration of 2 g/L. The temperature of the beaker is kept at  $80^\circ\text{C}$ , which allows a rapid curing of the droplets.

When the jet containing the droplets reaches the bottom of the beaker, the particles that are less dense than the surrounding glycerin begin to rise up to the diffuse water/glycerin interface. This may appear to be an insignificant detail but is yet crucial for obtaining particles. Indeed, if the particles reach the air/liquid interface, they coalesce under the effect of interfacial tension forces that deform the interface. On the contrary, their residence at the diffuse water/glycerin interface and the presence of SDS in solution enable them to remain spherical and well dispersed throughout their curing. The beaker containing the particles is kept at  $T = 80^\circ\text{C}$  for 12 h. Then the particles are filtered, washed with deionized water, and dried at 60°C for 2 h in a vacuum drying oven.

The size of the droplets is directly related to the jet diameter which itself is fixed by the ratio of the flow rates of PDMS,  $Q_i$  and glycerin,  $Q_e$ . A lower bound estimate of the jet diam-

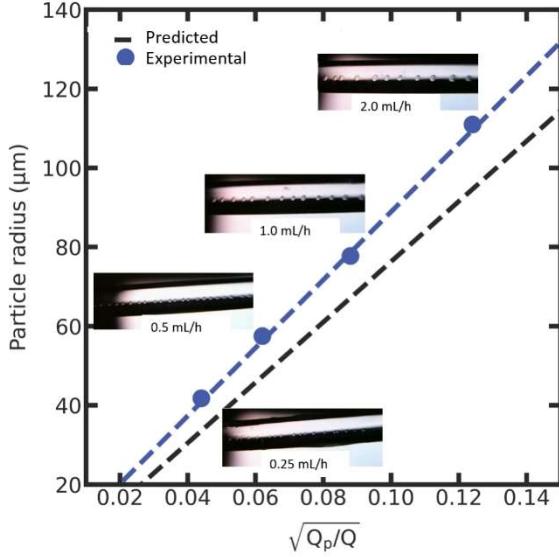


FIG. 2. Variation of particle diameter with the square root of the flow rate ratio. The glycerin flow rate is fixed to 130 mL/h and the PDMS flow rate is varied from 0.2 to 2 mL/h. The difference between the sizes predicted by Eq. (7-8) and the measurements is explained by a slight misalignment of the inner capillary.

eter,  $d$  can be obtained by assuming that the jet velocity is the same as that which glycerin would have had in the absence of PDMS:

$$d^2 = \frac{Q_i D^2}{Q_e 2} \quad (7)$$

where  $D$  is the diameter of the external capillary.

Then the droplet diameter is given by:

$$2a = \left( \frac{3 \lambda}{2 2r} \right)^{1/3} d \quad (8)$$

where  $\lambda$  is the wavelength of the varicosity of the jet.  $\lambda/d$  is of the order of 5 and weakly depends on the viscosity ratio of the fluids inside and outside the jet. For a viscosity ratio of 6, an estimate of  $\lambda/d \approx 6.7$  is found in<sup>44</sup>.

The variation of the particle size with the square root of the flow rate ratio is displayed in Fig. 2 where is also represented the droplet size estimated from Eqs. (7-8). As can be observed, the droplets produced with the millifluidic device are slightly larger than expected from Eqs.(7-8). This difference is likely to be explained by the probable misalignment of the inner capillary which reduces the effective stretching velocity of the jet. Despite this difference, a linear variation of the particle size with the square root of the flow rate ratio is observed and particles with reproducible and predictable size can be produced with this simple device.

Fig. 3 shows the size distributions measured from image analysis for four flow rate ratios. For low PDMS flow rates,

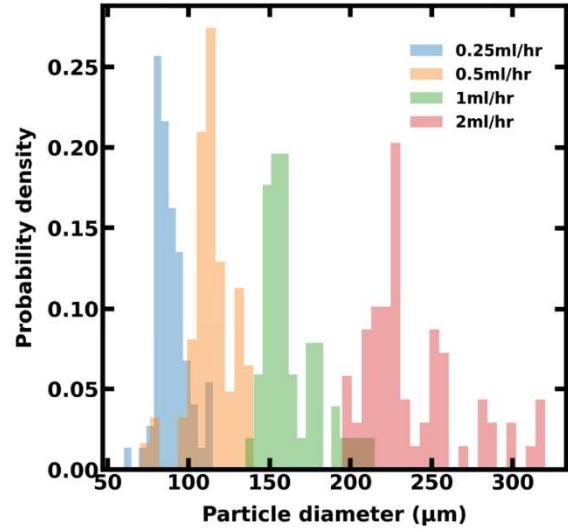


FIG. 3. Number particle size distribution measured for 4 PDMS flow rates. The glycerin flow rate is fixed to 130 mL/h.

the particle size distribution is narrow and the average diameter matches our target that is to manufacture particles of a hundred micron in diameter. By increasing the flow rate of PDMS, the mean particle size increases and the size distribution becomes broader. Note that we did not notice any shrinkage of the particles during curing which is consistent with the observation of Carneiro *et al.*<sup>43</sup> who measured both size distributions of either the droplets or the PDMS particles and obtained quite similar distributions but contrasts with the very significant shrinkage reported in<sup>45</sup>.

## B. Suspensions

### 1. Suspensions of PDMS particles

To remove the uncrosslinked oligomers on the surface of PDMS, the particles are washed with acetone. Then, after drying, they are dispersed in Span 80 that is usually used as a W/O surfactant but is used here as the suspending liquid. We made this choice because of the good wetting properties of Span 80 on PDMS surfaces<sup>46</sup>. The contact angle of Span 80 on a PDMS smooth surface has been evaluated at  $\theta_c = 34 \pm 4^\circ$ . We evaluated the superficial tension of Span 80 using the Wilhelmy plate method and obtained  $\gamma_v = 28 \pm 3 \text{ mJ/m}^2$ . Furthermore, the density of Span 80 has been measured to be  $0.985 \text{ g/cm}^3$ , which is close to PDMS density and enables to obtain non-buoyant suspensions. At last, the viscosity of Span 80 has been measured to be independent of the shear rate and to be equal to  $1.46 \pm 0.03 \text{ Pa.s}$  at  $T = 22^\circ\text{C}$ .

## 2. Suspensions of Silica particles

In order to investigate the influence of Young modulus of the particles on suspension rheology, we will compare the rheological behavior of the two types of suspensions composed of PDMS particles dispersed in Span 80 to that of suspensions composed of glass beads of equivalent diameter dispersed in a Newtonian fluid. The glass beads (Soda-lime glass beads, Potters Industries Soda-Lime Silica Technical Quality Solid Glass Spheres, 45-90 $\mu\text{m}$  F95) were first sieved to obtain particle size in the range of 80 $\mu\text{m}$  to 100 $\mu\text{m}$ . The difficulty of making glass bead suspensions with a particle diameter close to 100 $\mu\text{m}$  lies in the very high density of glass ( $\sim 2.3\text{ g/cm}^3$ ), which is much larger than that of usual liquids. We have chosen to disperse them in a solution of 49.7 wt% Sodium polytungstate (STP-1, TC-Tungsten Compounds in a mixture of 31.1 wt% deionized water and 19.2 wt% Ucon oil (75-H-90,000, Dow). This solution is a Newtonian fluid of viscosity 0.19 Pa.s at  $T = 10^\circ\text{C}$  and density 2.0 g/cm<sup>3</sup>. Note that we chose to work at  $T = 10^\circ\text{C}$  rather than at room temperature in order to limit water evaporation. The effects of gravity can most of the time be neglected. For this to be the case, it is necessary that the Shields number, constructed as the ratio between the viscous force exerted on a particle to its apparent weight, is larger than one:

$$Sh = \frac{9}{2} \frac{\sigma}{\Delta \rho g a} \gtrsim 1 \quad (9)$$

Therefore, this condition requires the shear stress to be greater than 3.10<sup>-2</sup> Pa.

## C. PDMS particle characterization

### 1. Size and density

We aim at studying the rheological behavior of non-Brownian suspensions. Thus, particles have to be large enough so that Peclet number is much greater than unity, including for low shear rates:

$$Pe = \frac{6\pi\eta_0\dot{\gamma}a^3}{k_B T} \quad (10)$$

where  $\eta_0$  is the viscosity of the suspending fluid,  $\dot{\gamma}$ , the shear rate,  $a$ , the particle radius and  $k_B = 1.34 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , the Boltzman constant. On the other hand, it is difficult to make reliable viscosity measurements of suspensions with particle sizes larger than a few hundred microns. Indeed, for viscosity measurement to be independent of the typical scale of the shear flow size,  $h$ , it is necessary that  $h/a \gtrsim 30 - 40$ <sup>47</sup>. Therefore, particles of a hundred microns are a good compromise. An illustration of the particles produced by the method depicted in Sec. III A 2 is given in Fig. 4 where the presence of very small particles (with typical diameters smaller or of the order of 10 $\mu\text{m}$ ) is observed. They come from the jet destabilization that generates satellite drops<sup>48</sup> that are very difficult to

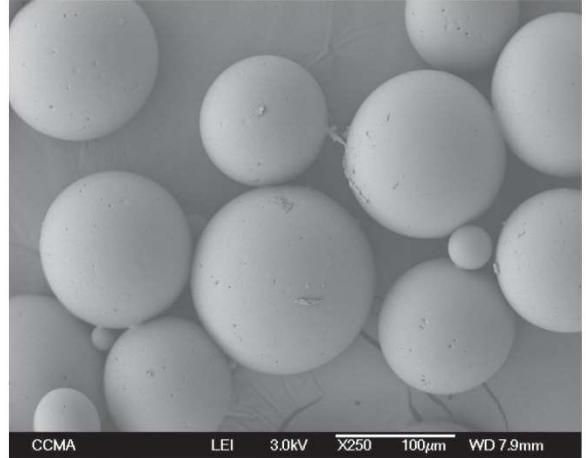


FIG. 4. Electron micrograph of manufactured stiff PDMS particles.

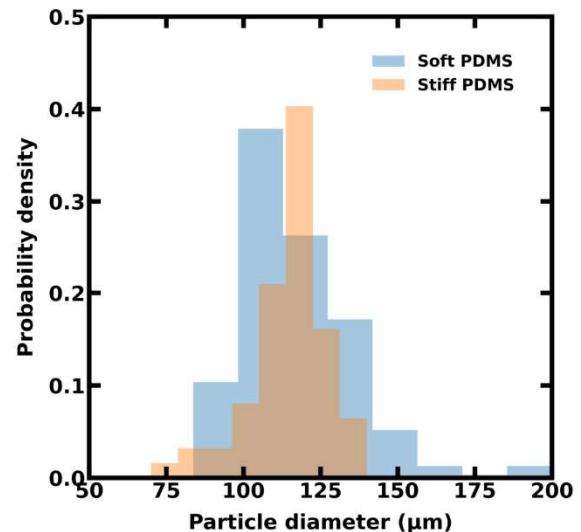


FIG. 5. Number size distribution measured for soft (blue) and stiff (orange) PDMS particles.

avoid. Nevertheless, they represent a very small volume and would not affect the rheological behavior of the suspensions.

The size distribution histograms for "soft" and "stiff" PDMS particles are shown in Fig. 5. The mean particle diameters are respectively  $104 \pm 8 \mu\text{m}$  and  $115 \pm 10 \mu\text{m}$ .

The particle density is measured with a liquid pycnometer filled with Span 80 and is found to be  $1.055 \text{ g/cm}^3$  and  $1.090 \text{ g/cm}^3$  for "soft" and "stiff" PDMS particles, respectively.

## 2. Elastic modulus

It is important to remember that the PDMS mechanical properties depend on the processing conditions, including curing temperature<sup>49</sup> and washing procedure<sup>50,51</sup>. Therefore, we measured the Young modulus of both kinds of particles by using a nano-indenter (nano-indenter Chiaro, Optics1 life, radius of the indenting sphere:  $9\ \mu\text{m}$ ). We obtained  $E_1 = 1.8 \pm 0.2\ \text{MPa}$  for the softer particles and  $E_2 = 15 \pm 2\ \text{MPa}$  for the stiffer ones.

## 3. Evaluation of the inter-particle contact properties

The purpose of this section is not to present an exhaustive characterization of the contact properties (adhesion, friction) of the particles but only to show that the knowledge of the mechanical and physicochemical properties of the particles makes it possible to propose an order of magnitude for the adhesive force and a scaling law for the inter-particle friction involved in the suspensions of PDMS particles.

The adhesion properties of PDMS and in particular of Sylgard 184 have been well documented and all studies propose a value close to  $w_a \approx 40 - 50\ \text{mJ/m}^2$  for the work of adhesion in air<sup>52-55</sup>. To have an estimate of the value of the work of adhesion for PDMS in Span 80,  $w_S$ , the Young-Dupré relation can be used:

$$w_S = w_a - 2\gamma_v \cos\theta_c \quad (11)$$

where  $\gamma_v$  and  $\theta_c$  are the contact angle and the superficial tension of Span 80. This equation can only be used to estimate the upper bonding value of the work of adhesion of PDMS in Span 80 since  $2\gamma_v \cos\theta_c \approx 46\ \text{mJ/m}^2$  is comprised between the typical minimum and maximum values of  $w_a$  found in literature. Nevertheless, the result of these measurements gives  $4\ \text{mJ/m}^2$  for the order of magnitude of the maximum possible value of the adhesion energy in Span 80. This estimate obtain for the "soft" PDMS should also be valid for the "hard" PDMS since it has been shown, in particular by varying the mixing ratio from 10:1 to 50:1 in Sylgard 184, that the surface energy hardly varies with cross-linking density<sup>54</sup>. We can therefore reasonably take the same estimate of  $w_S$  for both kinds of particles.

According to JKR theory, the adhesion force, defined as the minimum force required to separate two contacting spheres, is given by<sup>56</sup>:

$$F_{adh} = \frac{3}{4} w_S \pi a \quad (12)$$

Thus, as per JKR theory, the adhesive force does not depend upon the elastic modulus of the particles but only on the surface energy from which we deduce  $F_{adh} \lesssim 520\ \text{nN}$  for both kinds of PDMS particle suspensions, which gives a characteristic adhesive stress  $\sigma_a = \frac{F_{adh}}{6\pi a^2} \lesssim 9\ \text{Pa}$ .

It is anticipated that the frictional properties of the PDMS particles would be quite unusual. Indeed, the PDMS particles that compose the suspensions we study have several un-

typical characteristics: they are smooth, soft and fully elastic while archetypical particles (PMMA, PS, glass particles...) that usually compose non-Brownian suspensions are rough and hard and become plastic for rather low stress levels. The smoothness of the PDMS particles is ensured by the manufacturing process that minimizes the surface energy and is favored by intrinsic properties of PDMS Sylgard 184 for which several atomic force microscopy studies have shown that the roughness of a free PDMS surface is of the order of a few nanometers<sup>52,57,58</sup>. Moreover, the particles are between  $10^2$  and  $10^4$  times softer than the particles that usually constitute non-Brownian suspensions (mainly PS, PMMA or glass particles). As a consequence the force necessary to flatten a roughness is very small compared to the force induced by the flow in a typical rheometric experiment. The magnitude of the force required to flatten an asperity of radius of curvature  $h_r \lesssim 10\ \text{nm}$  can be estimated using Hertz theory:  $F \approx 4/3E^*h_r^2$  with  $E^* = E/(1 - v^2)$  and  $v \approx 0.5$ , which results in  $F \lesssim 1\ \text{nN}$  for the hardest PDMS particles and  $F \approx 0.1\ \text{nN}$  for the softest ones. These forces are much lower than those involved in the rheology experiments presented below where  $F \approx 6\pi a^2\sigma \approx 60\ \text{nN}$  for  $\sigma = 1\ \text{Pa}$  that is the lower limit of the shear stresses we will explore. As a result, the roughness would not play any role and the interparticle contacts are expected to be soft. Moreover, PDMS is fully elastic over an extremely wide range of deformation and stress values<sup>49</sup>. From the mechanical properties of Sylgard 184 reported by Johnston *et al.*<sup>49</sup> ( $E = 2.05\ \text{MPa}$ ,  $v = 0.5$  and  $Y_0 = 6.25\ \text{MPa}$  at  $T_{curing} = 100^\circ\text{C}$ ), the critical stress for plastic yield inception can be calculated from Eq. (6) with  $h_r = a$  (since the contact is smooth) and a value of  $\sigma_c$  as high as  $10^8\ \text{Pa}$  is obtained! For the sake of comparison, Lobry *et al.*<sup>21</sup> found  $\sigma_c \approx 10\ \text{Pa}$  for a suspension of  $40\ \mu\text{m}$  diameter polystyrene beads (roughness of  $\sim 100\ \text{nm}$ ). This huge difference comes from the difference in Young modulus and yield stress values (respectively 1000 and 10 times lower for PDMS than for polystyrene) but, over all, from the difference in radius of curvature of the contact. In the case of rigid and rough particles, it is the radius of curvature of the asperities which intervenes while for PDMS particles that are soft and smooth, the radius of curvature to be taken into account to deduce the contact properties is the particle radius. As a consequence, in the shear stress range that will be explored in the present study [ $1 - 150\ \text{Pa}$ ], the contact is fully elastic and described by JKR theory that relates the contact radius,  $r_c$  to the applied load,  $F$ :

$$r_c = \left( \frac{3}{4} \frac{1 - v^2}{E} a \right)^{1/3} \left( F + 3\pi w_S a + \sqrt{6\pi w_S a F + (3\pi w_S a)^2} \right)^{1/3} \quad (13)$$

For applied loads much higher than  $F_{adh}$ , this expression reduces to Hertz formula according to which the radius of the contact area varies as the normal load to the power (1/3):

$$r_c = \left( \frac{3}{4} \frac{1 - v^2}{E} a F \right)^{1/3} \quad (14)$$

The friction coefficient is defined by the ratio of the normal force to the tangential force ( $\mu = \frac{F_t}{F_n}$ ) which is given

by the product of frictional stress,  $\Sigma_f$  and the contact area:  
 $F_t = \Sigma_f \pi r_c^2$

As a result, in the limit  $F \gg F_{adh}$ , the friction coefficient is expected to decrease as  $F^{-1/3}$ :

$$\mu = \pi \Sigma_f \left( \frac{3}{4} \frac{1-v^2}{E} a \right)^{2/3} F^{-1/3} \quad (15)$$

Furthermore, this expression shows that, at given normal load, the friction coefficient is proportional to the elastic modulus to the power of  $(-2/3)$ .

An order of magnitude of the frictional stress,  $\Sigma_f$  for PDMS surfaces in air can be found in literature and is of the order of  $0.2 - 0.3 \text{ MPa}^{59-61}$ . In addition, it has been shown that friction is influenced by the physicochemical properties of the surrounding medium. In particular, Bogaerts *et al.*<sup>62</sup> investigated the influence of wettability and surface roughness on the tribological properties of Sylgard 184 in the presence of a lubricant. In the boundary regime –where the lubricant is almost fully absent from the contact zone–, the authors showed that, in the presence of a non-wetting liquid, the friction coefficient is approximately the same as in dry contact while the friction coefficient decreases with decreasing contact angle. For a contact angle of about  $35^\circ$ , obtained with Sun Flower oil, they measured a boundary friction coefficient 3 times lower than the dry coefficient. Thus, since the wetting properties of PDMS by sun flower and Span 80 are equivalent,  $\Sigma_f \approx 0.1 \text{ MPa}$  can be taken as an order of magnitude for the frictional stress of the PDMS particles immersed in Span 80.

The frictional behavior of the glass beads is expected to be much different. Again, an order of magnitude of  $\sigma_c$  can be calculated from the material properties of soda-lime glass<sup>63-65</sup>:  $E \approx 70 \text{ GPa}$ ,  $Y_0 \approx 50 \text{ MPa}$  and  $v \approx 0.22$  with  $h_r \approx 5 \text{ nm}$ , which give  $10^{-6} \text{ Pa}$  for the estimation of  $\sigma_c$ . Thus, in the rheometric experiments presented below, the shear stress will always be much higher than  $\sigma_c$ . The friction coefficient is thus expected to be constant and no shear-thinning stemming from variable friction should be observed.

#### D. Summary

The particles that constitute the three suspensions that are studied here have very different mechanical properties with stiffness that varies over more than 4 decades and friction coefficient over almost one order of magnitude. By contrast, the adhesive properties of the two PDMS particle suspensions are essentially the same since, according to the JKR theory, the characteristic adhesive force does not vary with the elastic modulus of the particles<sup>56</sup>. The main characteristics of the suspensions are summarized in Table I.

#### IV. RHEOMETRIC EXPERIMENTS

The measurements are carried out with a controlled-stress rheometer (*Mars II, Thermo Fisher*) equipped with a Pelletier

TABLE I. caption

Particles	Soft PDMS	Stiff PDMS	Glass
Suspending fluid	Span 80	Span 80	polytungstate solution
$\eta_0$ (Pa.s)	1.46	1.46	0.19
$2a$ ( $\mu\text{m}$ )	$108 \pm 18$	$115 \pm 13$	$90 \pm 5$
$\sigma_a$ (Pa)	$\lesssim 9$	$\lesssim 9$	not evaluated
$E$ (MPa)	$1.8 \pm 0.2$	$15 \pm 2$	$\sim 70 \cdot 10^3$
$\sigma_c$ (Pa)	$\sim 10^8$	$\sim 10^8$	$\sim 10^{-6}$
$\mu$	$5.4\sigma^{-1/3}$	$1.3\sigma^{-1/3}$	$\sim 0.25^a$
volume fraction	0.21 – 0.42	0.33 – 0.525	0.34 – 0.54

<sup>a</sup> This value is taken from<sup>66</sup> for contaminated particles in pure water but some authors report a decrease by a factor of up to 4 of the friction coefficient when silica particles are immersed in an electrolyte solution rather than in pure water<sup>67,68</sup>

temperature controller that sets the temperature within a precision of  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . A parallel-plate geometry (radius  $R = 30 \text{ mm}$ , gap width  $h = 2.2 \text{ mm}$ ) was employed in order to minimize shear-induced particle migration<sup>69,70</sup>. Moreover, using a parallel-plate geometry makes it possible to work with large enough gaps so that particle layering in the wall region does not significantly affect the viscosity measurements<sup>47,71-73</sup>. Zarraga *et al.*<sup>74</sup> showed that for a concentrated suspension ( $\phi = 0.5$ ), viscosity approaches the continuum value as the gap width exceeds a value of about  $40a$ ,  $a$  being the particle radius. Here the gap is set to  $h = 2.3 \text{ mm}$  which corresponds to  $h \gtrsim 40a$  so that no confinement effect is expected.

The drawback of using a parallel plate geometry is the radial variation of the shear rate from 0 at the center to  $\dot{\gamma}_R = \Omega R/h$  at the rim. To circumvent this difficulty, a correction is calculated according to the Mooney-Rabinovitch formula:

$$\sigma = \frac{\Gamma}{2\pi R^3} \left( 3 + \frac{d \ln \Gamma}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right) \quad (16)$$

where  $\Gamma$  is the torque applied by the rheometer.

The viscosity is then obtained :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}_R} \quad (17)$$

Viscosity is measured by imposing stress steps whose duration varies, depending on the intensity of the stress. Indeed, the steady viscosity of a suspension is only reached when its microstructure is at equilibrium, which requires that the shear deformation is of the order of several units<sup>14</sup>. Each measuring step is separated by a preshear at  $\sigma = 50 \text{ Pa}$  for  $20 \text{ s}$  to prevent possible memory effects and to rehomogenize the suspension if necessary.

First, the effect of wall roughness on the viscosity measurement is tested on a suspension of soft PDMS particles ( $E = 1.8 \text{ MPa}$ ) at an intermediate concentration of 0.31 (as a reminder, the volume fraction of these particles is varied from 0.21 to 0.42). The rough surfaces are obtained by covering the nominally smooth surfaces of the lower and upper disks of the rheometer with a thin layer of PDMS (approximately  $100 \mu\text{m}$  in width) which is seeded before curing with  $80 \mu\text{m}$  diameter

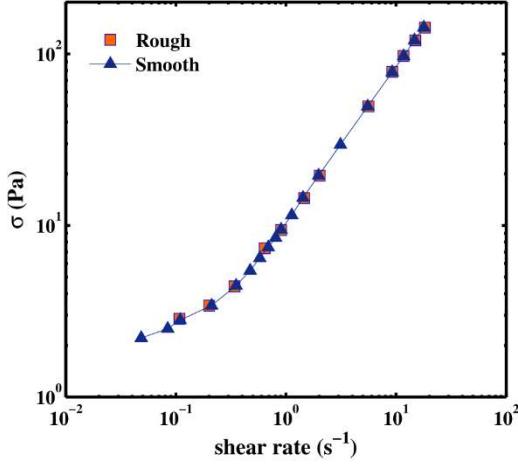


FIG. 6. Variation of shear stress as a function of shear rate measured either with smooth (triangles) or rough (squares) surfaces. The suspension is made of soft PDMS particles at a particle volume fraction of 0.31.

glass. Fig.6 displays the variation of shear stress as a function of shear rate measured either with smooth or rough surfaces. Since no difference is observed, in the following, unless specified otherwise, viscosity will be measured with smooth surfaces whose use ensures a better parallelism of the rheometer disks and a more accurate evaluation of the gap width.

Figure 7 shows the shear stress-shear rate curves obtained for the three systems at different particle volume fractions. Whereas the glass bead suspension is essentially Newtonian (only a slight deviation of the linear relation between  $\sigma$  and  $\dot{\gamma}$  is observed for the highest concentrations), the PDMS particle suspensions exhibit shear-thinning behaviors that are more pronounced the higher the particle concentration and the smaller the Young modulus of the particles. Moreover, we notice that for a given volume fraction, the viscosity of the suspension of soft PDMS particles is greater than that of the suspension of stiff PDMS particles, which is itself somewhat greater than the viscosity of the glass bead suspension.

## V. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Jamming fraction as a function of the shear stress

In order to provide a synthetic presentation of the large number of results shown in Fig. 7 and to be able to compare quantitatively the behaviors observed for the three types of suspensions, we will follow the approach of several authors that consists in considering that the jamming fraction,  $\phi_m$  is dependent on the stress magnitude<sup>13,20-22,32,35,41</sup>. The variation of viscosity with particle volume fraction and shear stress

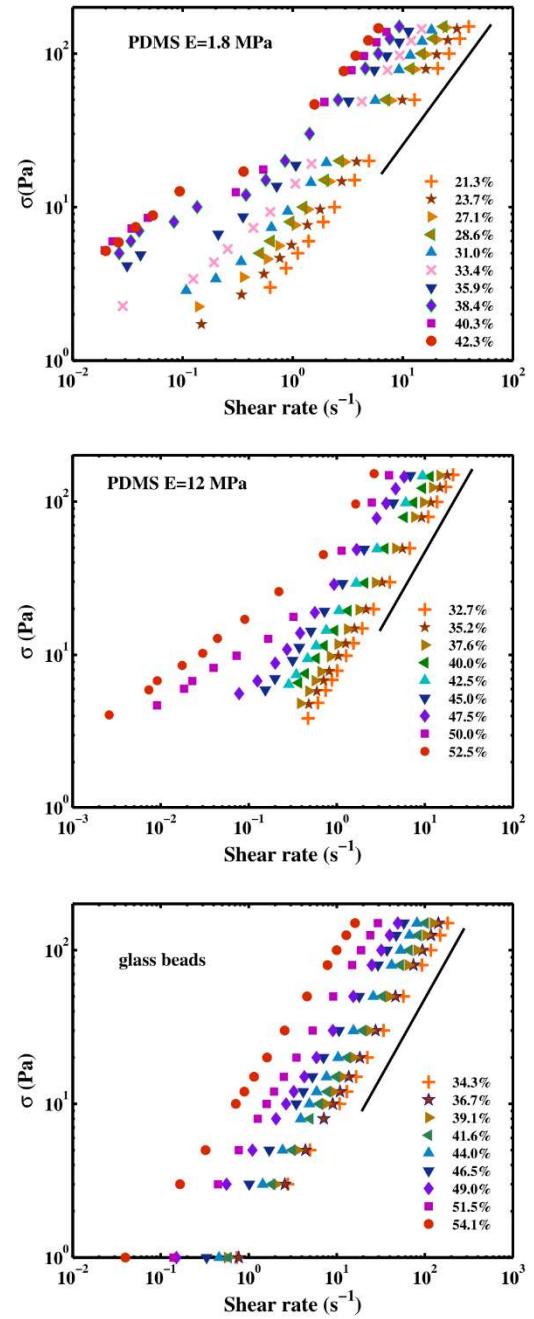


FIG. 7. Shear stress versus shear rate for the three kinds of suspensions at several particle volume fractions. It is observed that the glass bead suspensions exhibit a Newtonian behavior, whatever the volume fraction. On the contrary, suspensions of PDMS particles show a non-Newtonian behavior which is more pronounced the higher the particle volume fraction and the lower the stiffness of PDMS.

is depicted using a modified Maron-Pierce law<sup>75</sup>:

$$\eta_s = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\alpha(\sigma)}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m(\sigma)}\right)^2} \quad (18)$$

where  $\alpha$  is a fitting parameter of the order of 1 without any clear physical meaning. In the original Maron-Pierce relation  $\alpha = 1$  while almost all the numerical or experimental studies that use Eq. (18) to represent the viscosity as a function of the volume fraction report values of  $\alpha$  that deviate from 1<sup>17,21</sup>.

Fig. 8 shows the variation of  $1/\eta_s^{0.5}$  as a function of particle volume fraction for a few different stress magnitude. For the three types of suspensions a linear behavior with  $\phi$  is observed. For the glass bead suspensions, almost no variation of the jamming fraction ( $\phi$ -axis intercept) with stress is observed, which is consistent with the Newtonian behavior shown in Fig. 7. In contrast, for both PDMS particle suspensions, the jamming volume fraction noticeably decreases with decreasing shear stress.

Fig. 9 displays the variation of  $\alpha$  with  $\sigma$  for the three suspensions. As expected,  $\alpha$  is of the order of unity. For the glass bead suspension,  $\alpha$  is remarkably constant while it somewhat increases with increasing  $\sigma$  for both suspensions of PDMS particles. This moderate increase of  $\alpha$  has already been observed in both experimental<sup>35</sup> and numerical<sup>21</sup> studies.

The variation of  $\phi_m$  with  $\sigma$  is much more interesting and meaningful; it is shown in Fig. 10. As already mentioned, the jamming fraction of the glass particle suspension barely varies with shear stress. On the contrary, the variation of  $\phi_m$  with  $\sigma$  is very significant for PDMS particle suspensions and is greater for the soft PDMS particle suspension than for the stiff PDMS particle suspension. We also note that the differences recorded in the values of  $\phi_m$  for the three types of suspensions are much more marked at low stresses than at high stresses. Indeed, for  $\sigma = 150 \text{ Pa}$ , the glass particle suspension and the stiff PDMS particle suspension have approximately the same jamming fraction ( $\approx 0.63$ ). The jamming fraction of the soft PDMS suspension is smaller ( $\approx 0.57$ ) but the experimental data of Fig. 10 show that  $\phi_m$  has not reached a constant value and would probably continue to increase if higher stresses were applied.

### B. Yield stress

The very important variation of  $\phi_m$  with  $\sigma$  should result in the emergence of a yield stress in suspensions whose particle volume fraction is comprised between the minimum jamming fraction,  $\phi_{alp}$ , and the maximum one,  $\phi_\mu$ . Indeed, in this concentration range, the suspension will only flow if the stress magnitude is large enough for the jamming fraction to be larger than its volume fraction. We wanted to test this idea and for this purpose we made new suspensions of both kinds of PDMS particles with volume fractions between  $\phi_{alp}$  and  $\phi_\mu$  and measured the yield stress,  $\sigma_s$ . To measure as precisely as possible the yield stress, a sequence of steps of decreasing shear stresses is applied to the suspension. When changing

TABLE II. caption

Suspensions	$\phi_{alp}$	$\phi_\mu$	$\sigma_{adh}$
PDMS Sylgard 184 ( $E = 1.8 \text{ MPa}$ )	0.391	0.576	8.07
PDMS Sylgard 184 + Toluene ( $E = 15 \text{ MPa}$ )	0.502	0.639	7.48

from a given stress to a smaller stress, the elastic particles relax part of their contact forces and induce a reverse of the flow of the suspension. After a lapse of time, if the shear stress is larger than the yield stress, the suspension flows again in the direction of the applied stress. On the contrary, if the applied stress is lower than the yield stress, the suspension stops, once the contact forces between particles have been relaxed and never flows again. Thus, to measure  $\sigma_s$ , we record the minimum value of the shear stress which induces forward flow. An example of such a test is given in Fig. 11 and the recorded values of  $\sigma_s$  for various particle volume fractions are represented in Fig 10 by the red stars.

An important feature on this figure is the very good correspondence between the curves  $\sigma_s(\phi)$  and  $\phi_m(\sigma)$  which confirms the suggestion we made that a variation of  $\phi_m$  with  $\sigma$  should give rise to the emergence of a yield stress.

### C. Interpretation of the results

The very low values of  $\phi_m$  (as low as 0.43 for the softer PDMS particles) recorded at small applied shear stresses show that the framework of purely frictional suspensions is not appropriate to describe our results. Indeed, for frictional suspensions, the jamming volume fraction can only vary in a range typically between  $\phi^\infty \approx 0.55$  (for  $\mu \rightarrow \infty$ ) and  $\phi^0 \approx 0.65 - 0.7$  (for  $\mu \rightarrow 0$ )<sup>16,18,20,21</sup>. Recent papers<sup>12,27</sup> focused on the role of adhesive forces in rheology of non-Brownian suspensions and showed that adhesion is responsible for shear-thinning and may give rise to jamming fraction values as low as 0.3. In the phenomenological model proposed by Richards *et al.*<sup>12</sup> (see Sec II),  $\phi_{alp}$  corresponds to the jamming fraction at  $\sigma \rightarrow 0$  for a suspension where all contacts are adhesive and  $\phi_\mu$  is the jamming volume fraction for a non-adhesive frictional suspension whose value only depends on the friction coefficient between particles<sup>16,18,20,21,40</sup>. The suspension transits from the adhesive behavior to the frictional one for a characteristic stress  $\sigma_{adh}$  associated with the force that is necessary to break an adhesive contact. In the following, we will analyze our data using this constraint-based rheology model and, to limit the number of parameters, we will set the value of the parameter  $\kappa$  that appears in Eq. (4) to 1. The solid lines in Fig. 10 show the results of the fitting of the experimental data with the model of Richards *et al.* Note that all the values  $\phi_m(\sigma)$ , as well as  $\sigma_s(\phi)$ , are used to perform the fits. Table II displays the fitting parameters for both kinds of PDMS particle suspensions.

The characteristic adhesive stress is almost the same for both suspensions. This finding is consistent with JKR theory that predicts that the force necessary to break an adhesive contact between two spheres does not depend upon the elastic

TABLE III. Comparison of the  $\phi_m$  values obtained either experimentally or predicted by Eq. (15) together with constitutive laws proposed by Singh *et al.*<sup>17</sup> and by Lobry *et al.*<sup>21</sup>

	Glass beads	Stiff PDMS	Soft PDMS
$\mu(\sigma = 150 \text{ Pa})$	0.25	0.25	1.0
$\phi_m$ experimental	0.636	0.633	0.570
$\phi_m$ (Singh <i>et al.</i> <sup>17</sup> )	0.614	0.614	0.580
$\phi_m$ (Lobry <i>et al.</i> <sup>21</sup> )	0.631	0.631	0.569

modulus of the materials (see Eq.(12)). Furthermore,  $\sigma_{adh}$  can be evaluated from Eqs. (5) and (12):  $\sigma_{adh} \approx \frac{w_s}{8a}$ . Taking for  $w_s$  the maximum value evaluated in Sec. III C 3 ( $w_s \lesssim 4 \text{ mJ/m}^2$ ), we obtain  $\sigma_{adh} \approx 9 \text{ Pa}$  which is close to the value of  $\sigma_{adh}$  deduced from rheometric experiments together with the model of Richards<sup>12</sup>.

For stresses well above  $\sigma_{adh}$ , the suspensions is expected to behave like a "standard" frictional suspension with a jamming fraction controlled by the magnitude of the inter-particle friction coefficient,  $\mu$ . As explained in Sec. II, since the contact is smooth and the PDMS is an almost ideally elastic material,  $\mu$  is expected to decrease with the normal force to the power  $(-1/3)$  (see Eq. (15)). Eq. (5), together with Eq. (15) and  $\Sigma_f \approx 0.1 \text{ MPa}$ , give  $\mu \approx 1$  for the softer particles and  $\mu \approx 0.25$  for the stiffer ones at a shear stress  $\sigma = 150 \text{ Pa}$ . For the latter, the friction coefficient is of the same order as that of glass beads. It is thus consistent that, at high shear stresses, the jamming fraction is almost the same for both kinds of suspensions. In addition, the  $\phi_m$  values obtained for the three systems can be compared to the results of numerical simulations from Singh *et al.*<sup>17</sup> or from Lobry *et al.*<sup>21</sup> who obtained values of  $\phi_m$  that are very close to that we have measured (see Tab. III).

The values of  $\phi_{alp}$  are somewhat more difficult to interpret. On the one hand, according to JKR theory, there is no reason why the difference in stiffness modulus should influence the characteristic adhesion force and therefore the value of the jamming fraction. Strictly speaking, the difference in stiffness, when considered alone, should have led to a slightly larger value of  $\phi_{alp}$  for the suspension of softer spheres since they are more deformable and can arrange in a more compact structure. This has been shown by Martin & Borda<sup>76</sup> who studied the influence of stiffness, adhesion and friction on random close packing fraction of spherical particles. Other authors<sup>37-39</sup> have also studied the role of adhesion and friction on the maximum packing fraction. In these numerical studies, particles settle under gravity and the packing fraction is characterized as a function of the friction coefficient and of the ratio of the adhesion force to the buoyant force. The main result of these studies is that the packing fraction decreases with the force ratio up to a limit value that depends on the value of the friction coefficient. Liu *et al.*<sup>39</sup> showed that  $\phi_{alp}$  typically decreases from 0.5 to 0.2 when  $\mu$  increases from 0 to 1. These orders of magnitude are consistent with the values of  $\phi_{alp}$  that we measured. However, according to Liu *et al.* the strong decay of  $\phi_{alp}$  occurs for friction coefficients of the order of  $10^{-3} - 10^{-2}$  while, for higher values of  $\mu$ ,  $\phi_{alp}$  hardly

decreases. Therefore, since the values of the friction coefficient of both kinds of PDMS particles are much larger than the typical values at which the variation of  $\phi_{alp}$  is significant, sliding friction alone could not explain either the very low values of  $\phi_{alp}$  or the difference in  $\phi_{alp}$  values measured for each of the two suspensions. Yang *et al.*<sup>38</sup> showed the same kind of variation in  $\phi_{alp}$  with  $\mu$  but also that the rolling friction coefficient,  $\mu_r$ , has a significant influence on  $\phi_{alp}$  when it varies between 0.001 and 0.1.

The rolling friction force involved in a JKR contact between two spherical particles has been derived by Dominik & Tielens<sup>77</sup>:

$$F_r = 3\pi w_s \xi^{yield} \quad (19)$$

where  $\xi^{yield}$  is a critical rolling displacement for the onset of rolling. We thus obtain the rolling friction coefficient:

$$\mu_r = \frac{F_r}{F_{adh}} = 4 \frac{\xi^{yield}}{a} \quad (20)$$

Krijt *et al.*<sup>78</sup> proposed a relation between  $\xi$  and the amount of adhesion hysteresis,  $\Delta w_s$ , and the radius of the contact area by considering the changes of contact area and pressure distribution at the front and rear sides of the contact region:

$$\xi^{yield} = \frac{r_c}{12} \frac{\Delta w_s}{w_s} \quad (21)$$

where  $r_c \approx r_{eq} = \left( \frac{9\pi w_s (1-v^2)a^2}{4E} \right)^{1/3}$  is the radius of the contact area when no external force is applied. Here, we obtain  $r_c \approx 3 \mu\text{m}$  for the softer PDMS particles and  $r_c \approx 1.6 \mu\text{m}$  for the stiffer ones. Several studies have measured the adhesion hysteresis of PDMS in air. The value of the adhesion hysteresis depends on many parameters, including free chain extraction (or not)<sup>79,80</sup>, mixing ratio<sup>54,80</sup>, molecular weight<sup>81,82</sup>, formation of hydrogen bonds across the interface<sup>79,81,82</sup>... Nevertheless, the compilation of the results of the literature shows that for extracted Sylgard 184  $\Delta w_s/w_s \approx 1$ . This order of magnitude together with the contact radius value that is much larger than for usually much stiffer particles (PMMA, PS, silica...) lead to a quite unusual large value of the critical rolling displacement which is of several hundred nanometers, resulting in rolling friction coefficients of about 0.02 for the softer particles and 0.01 for the stiffer ones.

The effect of rolling friction on suspension rheology has been seldom studied, probably because, for stiffer spherical particle suspensions, friction is dominated by sliding friction. However, a recent paper addressed, through numerical simulations, the influence of rolling friction on the DST transition and more generally on the rheology of suspensions in the thickened frictional regime<sup>83</sup>. The authors show that rolling friction results in a decrease of the jamming fraction in a range qualitatively comparable to what we observe here. For  $\mu = 10$  (here for the softest particles  $\mu \approx 12$  is obtained by introducing the value of the adhesion force in Eq. (15), they obtain a jamming fraction of 0.4 for  $\mu_r \approx 1$ , a value 50 times larger than the one we estimated from the adhesion hysteresis. This

discrepancy probably means that adhesion cannot be taken into account only through rolling friction. In other words, adhesion, in addition to constraining the tangential motion of particles, prevents particles from separating and this effect, which is not accounted for by rolling friction, is likely to have an important impact on the suspension rheology. However, this negative result must be taken with caution because it is not excluded that we have underestimated the rolling friction coefficient. On the one hand, the theory that links  $\mu_r$  to the adhesion hysteresis has not yet received much experimental confirmation. On the other hand, the order of magnitude that we used for  $\Delta w_S/w_S$  is derived from the literature which shows that the value of this hysteresis depends very much on the precise characteristics of the PDMS studied. In order to make a final decision on the possibility to account for the effect of adhesion on rheology by introducing a rolling friction, we believe that it would be necessary to measure directly (for example by AFM) the rolling friction coefficient of the particles.

#### VI. CONCLUDING REMARKS

We designed a simple millifluidic device to manufacture PDMS particles with a diameter of  $\approx 100 \mu\text{m}$  and with two different elastic moduli:  $1.8 \text{ MPa}$  for the softer PDMS particles and  $15 \text{ MPa}$  for the stiffer ones. Due to the low values of capillary number investigated (lower than  $10^{-4}$ ), particles are not expected to be significantly deformed by the flow. However, the impact of particle rigidity on suspension rheology is evidenced. The rheological behavior of suspensions of stiff and soft PDMS particles dispersed in Span 80 is compared to the rheological behavior of suspensions of glass beads immersed in a Newtonian liquid. The glass suspensions exhibit a quasi Newtonian behavior while the PDMS particle suspensions display a marked shear-thinning behavior. As the modulus decreases, the viscosity increases, especially at low shear stress, and the shear-thinning behavior becomes more pronounced. In the three cases, shear-thinning is quantified by the variation of the jamming fraction with shear stress. The experimental results are interpreted on the basis of the constraint based model proposed by Guy *et al.*<sup>36</sup> and Richards *et al.*<sup>12</sup> which involves three parameters: the characteristic adhesion stress,  $\sigma_{adh}$ , the jamming volume fraction in the adhesive regime ( $\sigma << \sigma_{adh}$ ),  $\phi_{alp}$ , and the jamming volume fraction in the frictional regime ( $\sigma >> \sigma_{adh}$ ),  $\phi_\mu$ .

The adhesion stress is found to be equal for both PDMS particle suspensions, in agreement with the JKR theory that predicts that the pull-off force required to separate two adhesive spheres is independent of the sphere stiffness. Moreover the magnitude of the adhesion stress is fully compatible with the magnitude of the adhesion energy, estimated from the physicochemical properties of PDMS and span 80.

The values of  $\phi_\mu$  for both kinds of PDMS particle suspensions are consistent with the evaluated values of the friction coefficient together with the results of numerical simulations from Singh *et al.*<sup>17</sup> or Lobry *et al.*<sup>21</sup>. The value of the jamming fraction measured for the glass bead suspension is almost independent of  $\sigma$  since the suspensions exhibit a quasi New-

tonian behavior, and is also in agreement with the numerical simulation results mentioned above. It should also be stressed that the lack of shear-thinning in the glass beads suspensions is consistent with the predictions of the model proposed by Lobry *et al.*<sup>21</sup> which shows that non adhesive frictional suspensions are expected to display shear-thinning behavior in a range of shear stress values lower or the order of magnitude of the critical shear stress that corresponds the plastification of the interparticle contacts where particle contact is expected to be plastic.

The values found for  $\phi_{alp}$  are within the expected range for adhesive suspensions<sup>12,13,27</sup>. The comparison of these values ( $\phi_{alp} = 0.39$  and  $0.50$  for the soft and stiff PDMS particle suspensions respectively) with the values deduced from numerical simulations<sup>83</sup> that take into account both sliding and rolling friction, suggests that it is unlikely that the effect of adhesion can be described by only a rolling constraint of the particles.

The significant variation of  $\phi_m$  (from  $\phi_{alp}$  to  $\phi_\mu$ ) with shear stress leads to the emergence of a yield stress,  $\sigma_S$ , for suspensions with volume fractions between  $\phi_{alp}$  and  $\phi_\mu$ . We showed that, in agreement with the findings of Richards *et al.*<sup>12</sup>, the relations  $\phi_m(\sigma)$  and  $\sigma_S(\phi)$  are closely equivalent.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge Céline Cohen for her advice on the handling of PDMS and Sandra Bosio and Christopher Pitiot for their help in designing and carrying out the experimental set-ups.

- <sup>1</sup>I. M. Krieger and T. J. Dougherty, "A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres," *Transactions of the Society of Rheology* **3**, 137–152 (1959).
- <sup>2</sup>D. Quemada, "Rheological modelling of complex fluids. i. the concept of effective volume fraction revisited," *The European Physical Journal Applied Physics* **1**, 119–127 (1998).
- <sup>3</sup>R. G. Owens, "A new microstructure-based constitutive model for human blood," *Journal of non-newtonian fluid mechanics* **140**, 57–70 (2006).
- <sup>4</sup>G. Barthelmes, S. E. Pratsinis, and H. Buggisch, "Particle size distributions and viscosity of suspensions undergoing shear-induced coagulation and fragmentation," *Chemical Engineering Science* **58**, 2893–2902 (2003).
- <sup>5</sup>R. Mondragon, J. E. Julia, A. Barba, and J. C. Jarque, "Characterization of silica–water nanofluids dispersed with an ultrasound probe: A study of their physical properties and stability," *Powder Technology* **224**, 138–146 (2012).
- <sup>6</sup>A. Acrivos, X. Fan, and R. Mauri, "On the measurement of the relative viscosity of suspensions," *Journal of Rheology* **38**, 1285–1296 (1994).
- <sup>7</sup>A. Vázquez-Quesada, R. I. Tanner, and M. Ellero, "Shear thinning of non-colloidal suspensions," *Physical review letters* **117**, 108001 (2016).
- <sup>8</sup>A. Vázquez-Quesada, A. Mahmud, S. Dai, M. Ellero, and R. I. Tanner, "Investigating the causes of shear-thinning in non-colloidal suspensions: Experiments and simulations," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **248**, 1–7 (2017).
- <sup>9</sup>R. I. Tanner and S. Dai, "Particle roughness and rheology in noncolloidal suspensions," *Journal of Rheology* **60**, 809–818 (2016).
- <sup>10</sup>Y. Lin, Y. Wang, H. Qin, D. Pan, and J. Chen, "Surface roughness effect on the shear thinning of non-colloidal suspensions," *Physics of Fluids* **33**, 043104 (2021).
- <sup>11</sup>M. Kroupa, M. Soos, and J. Kosek, "Slip on a particle surface as the possible origin of shear thinning in non-brownian suspensions," *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 5979–5984 (2017).

- <sup>12</sup>J. A. Richards, B. M. Guy, E. Blanco, M. Hermes, G. Poy, and W. C. Poon, "The role of friction in the yielding of adhesive non-brownian suspensions," *Journal of Rheology* **64**, 405–412 (2020).
- <sup>13</sup>J. Z. Zhou, P. H. Uhlherr, and F. T. Luo, "Yield stress and maximum packing fraction of concentrated suspensions," *Rheologica acta* **34**, 544–561 (1995).
- <sup>14</sup>F. Blanc, F. Peters, and E. Lemaire, "Experimental signature of the pair trajectories of rough spheres in the shear-induced microstructure in noncolloidal suspensions," *Physical review letters* **107**, 208302 (2011).
- <sup>15</sup>P. Pham, B. Metzger, and J. E. Butler, "Particle dispersion in sheared suspensions: Crucial role of solid-solid contacts," *Physics of Fluids* **27**, 051701 (2015).
- <sup>16</sup>S. Gallier, E. Lemaire, F. Peters, and L. Lobry, "Rheology of sheared suspensions of rough frictional particles," *Journal of Fluid Mechanics* **757**, 514–549 (2014).
- <sup>17</sup>A. Singh, R. Mari, M. M. Denn, and J. F. Morris, "A constitutive model for simple shear of dense frictional suspensions," *Journal of Rheology* **62**, 457–468 (2018).
- <sup>18</sup>W. Chèvremont, B. Chareyre, and H. Bodiguel, "Quantitative study of the rheology of frictional suspensions: Influence of friction coefficient in a large range of viscous numbers," *Physical Review Fluids* **4**, 064302 (2019).
- <sup>19</sup>R. Seto, R. Mari, J. F. Morris, and M. M. Denn, "Discontinuous shear thickening of frictional hard-sphere suspensions," *Physical review letters* **111**, 218301 (2013).
- <sup>20</sup>R. Mari, R. Seto, J. F. Morris, and M. M. Denn, "Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-brownian suspensions," *Journal of Rheology* **58**, 1693–1724 (2014).
- <sup>21</sup>L. Lobry, E. Lemaire, F. Blanc, S. Gallier, and F. Peters, "Shear thinning in non-brownian suspensions explained by variable friction between particles," *Journal of Fluid Mechanics* **860**, 682–710 (2019).
- <sup>22</sup>R. V. More and A. M. Ardekani, "Effect of roughness on the rheology of concentrated non-brownian suspensions: A numerical study," *Journal of Rheology* **64**, 67–80 (2020).
- <sup>23</sup>R. Seto and G. G. Giusteri, "Normal stress differences in dense suspensions," *Journal of Fluid Mechanics* **857**, 200–215 (2018).
- <sup>24</sup>P. Pham, J. E. Butler, and B. Metzger, "Origin of critical strain amplitude in periodically sheared suspensions," *Physical Review Fluids* **1**, 022201 (2016).
- <sup>25</sup>J. Archard, "Elastic deformation and the laws of friction," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **243**, 190–205 (1957).
- <sup>26</sup>V. Brizmer, Y. Kligerman, and I. Etsion, "Elastic–plastic spherical contact under combined normal and tangential loading in full stick," *Tribology Letters* **25**, 61–70 (2007).
- <sup>27</sup>A. Papadopoulou, J. J. Gillissen, H. J. Wilson, M. K. Tiwari, and S. Balabani, "On the shear thinning of non-brownian suspensions: friction or adhesion?" *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* , 104298 (2020).
- <sup>28</sup>M. M. Villone and P. L. Maffettone, "Dynamics, rheology, and applications of elastic deformable particle suspensions: a review," *Rheologica Acta* **58**, 109–130 (2019).
- <sup>29</sup>S. Adams, W. Frith, and J. Stokes, "Influence of particle modulus on the rheological properties of agar microgel suspensions," *Journal of Rheology* **48**, 1195–1213 (2004).
- <sup>30</sup>H. M. Shewan and J. R. Stokes, "Viscosity of soft spherical micro-hydrogel suspensions," *Journal of colloid and interface science* **442**, 75–81 (2015).
- <sup>31</sup>P. Snabre and P. Mills, "Ii. rheology of weakly flocculated suspensions of viscoelastic particles," *Journal de Physique III* **6**, 1835–1855 (1996).
- <sup>32</sup>M. Wyart and M. Cates, "Discontinuous shear thickening without inertia in dense non-brownian suspensions," *Physical review letters* **112**, 098302 (2014).
- <sup>33</sup>J. F. Morris, "Lubricated-to-frictional shear thickening scenario in dense suspensions," *Physical Review Fluids* **3**, 110508 (2018).
- <sup>34</sup>D. Quemada, "Rheology of concentrated disperse systems ii. a model for non-newtonian shear viscosity in steady flows," *Rheologica Acta* **17**, 632–642 (1978).
- <sup>35</sup>F. Blanc, E. d'Ambrosio, L. Lobry, F. Peters, and E. Lemaire, "Universal scaling law in frictional non-brownian suspensions," *Physical Review Fluids* **3**, 114303 (2018).
- <sup>36</sup>B. Guy, J. Richards, D. Hodgson, E. Blanco, and W. Poon, "Constraint-based approach to granular dispersion rheology," *Physical review letters* **121**, 128001 (2018).
- <sup>37</sup>R. Yang, R. Zou, and A. Yu, "Computer simulation of the packing of fine particles," *Physical review E* **62**, 3900 (2000).
- <sup>38</sup>R. Yang, R. Zou, and A. Yu, "Effect of material properties on the packing of fine particles," *Journal of applied physics* **94**, 3025–3034 (2003).
- <sup>39</sup>W. Liu, Y. Jin, S. Chen, H. A. Makse, and S. Li, "Equation of state for random sphere packings with arbitrary adhesion and friction," *Soft Matter* **13**, 421–427 (2017).
- <sup>40</sup>F. Peters, G. Ghigliotti, S. Gallier, F. Blanc, E. Lemaire, and L. Lobry, "Rheology of non-brownian suspensions of rough frictional particles under shear reversal: A numerical study," *Journal of rheology* **60**, 715–732 (2016).
- <sup>41</sup>G. Châté, J. Comtet, A. Niguès, L. Bocquet, A. Siria, G. Ducouret, F. Lequeux, N. Lenoir, G. Ovarlez, and A. Colin, "Shear thinning in non-brownian suspensions," *Soft matter* **14**, 879–893 (2018).
- <sup>42</sup>R. I. Tanner, C. Ness, A. Mahmud, S. Dai, and J. Moon, "A bootstrap mechanism for non-colloidal suspension viscosity," *Rheologica Acta* **57**, 635–643 (2018).
- <sup>43</sup>J. Carneiro, J. Campos, and J. Miranda, "Pdms microparticles produced in pdms microchannels under the jetting regime for optimal optical suspensions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **580**, 123737 (2019).
- <sup>44</sup>S. Tomotika, "On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **150**, 322–337 (1935).
- <sup>45</sup>B. N. Muñoz-Sánchez, S. Silva, D. Pinho, E. Vega, and R. Lima, "Generation of micro-sized pdms particles by a flow focusing technique for biomicrofluidics applications," *Biomicrofluidics* **10**, 014122 (2016).
- <sup>46</sup>C. Cohen, R. Giles, V. Sergeyeva, N. Mittal, P. Tabeling, D. Zerrouki, J. Baudry, J. Bibette, and N. Bremond, "Parallelised production of fine and calibrated emulsions by coupling flow-focusing technique and partial wetting phenomenon," *Microfluidics and nanofluidics* **17**, 959–966 (2014).
- <sup>47</sup>S. Gallier, E. Lemaire, L. Lobry, and F. Peters, "Effect of confinement in wall-bounded non-colloidal suspensions," *Journal of Fluid Mechanics* **799**, 100–127 (2016).
- <sup>48</sup>J. Eggers and E. Villermaux, "Physics of liquid jets," *Reports on progress in physics* **71**, 036601 (2008).
- <sup>49</sup>I. Johnston, D. McCluskey, C. Tan, and M. Tracey, "Mechanical characterization of bulk sylgard 184 for microfluidics and microengineering," *Journal of Micromechanics and Microengineering* **24**, 035017 (2014).
- <sup>50</sup>L. Xue, J. T. Pham, J. Iturri, and A. Del Campo, "Stick-slip friction of pdms surfaces for bioinspired adhesives," *Langmuir* **32**, 2428–2435 (2016).
- <sup>51</sup>J. D. Glover, C. E. McLaughlin, M. K. McFarland, and J. T. Pham, "Extracting uncrosslinked material from low modulus sylgard 184 and the effect on mechanical properties," *Journal of Polymer Science* **58**, 343–351 (2020).
- <sup>52</sup>A. Oláh, H. Hillborg, and G. J. Vancso, "Hydrophobic recovery of uv/ozone treated poly(dimethylsiloxane): adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification," *Applied Surface Science* **239**, 410–423 (2005).
- <sup>53</sup>F. Carrillo, S. Gupta, M. Balooch, S. J. Marshall, G. W. Marshall, L. Pruitt, and C. M. Puttlitz, "Nanoindentation of polydimethylsiloxane elastomers: Effect of crosslinking, work of adhesion, and fluid environment on elastic modulus," *Journal of materials research* **20**, 2820–2830 (2005).
- <sup>54</sup>Y. Yu, D. Sanchez, and N. Lu, "Work of adhesion/separation between soft elastomers of different mixing ratios," *Journal of Materials Research* **30**, 2702–2712 (2015).
- <sup>55</sup>P. Chin, R. L. McCullough, and W.-L. Wu, "An improved procedure for determining the work of adhesion for polymer-solid contact," *The Journal of Adhesion* **64**, 145–160 (1997).
- <sup>56</sup>K. L. Johnson, K. Kendall, and a. Roberts, "Surface energy and the contact of elastic solids," *Proceedings of the royal society of London. A. mathematical and physical sciences* **324**, 301–313 (1971).
- <sup>57</sup>M. Dirany, L. Dies, F. Restagno, L. Léger, C. Poulard, and G. Miquelard-Garnier, "Chemical modification of pdms surface without impacting the viscoelasticity: Model systems for a better understanding of elastomer/elastomer adhesion and friction," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **468**, 174–183 (2015).
- <sup>58</sup>G. A. Diaz-Quijada and D. D. Wayner, "A simple approach to micropat-

- terning and surface modification of poly (dimethylsiloxane)," *Langmuir* **20**, 9607–9611 (2004).
- <sup>59</sup>Y. Bai, *Modification of adhesion and friction by surface structuring* (Lehigh University, 2014).
- <sup>60</sup>A. Galliano, S. Bistac, and J. Schultz, "Adhesion and friction of pdms networks: molecular weight effects," *Journal of colloid and interface science* **265**, 372–379 (2003).
- <sup>61</sup>D. T. Nguyen, P. Paolino, M. Audry, A. Chateauminois, C. Fretigny, Y. Le Chenadec, M. Portigliatti, and E. Barthel, "Surface pressure and shear stress fields within a frictional contact on rubber," *The Journal of Adhesion* **87**, 235–250 (2011).
- <sup>62</sup>J. Bongaerts, K. Fourtouni, and J. Stokes, "Soft-tribology: lubrication in a compliant pdms–pdms contact," *Tribology International* **40**, 1531–1542 (2007).
- <sup>63</sup>M. Kolli, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, and G. Fantozzi, "Hf etching effect on sandblasted soda-lime glass properties," *Journal of the European Ceramic Society* **29**, 2697–2704 (2009).
- <sup>64</sup>M. F. Ashby, *Materials and the environment: eco-informed material choice* (Elsevier, 2012).
- <sup>65</sup>F. Roumili, S. Benbahouche, and J.-C. Sangleboeuf, "Mechanical strength of soda-lime glass sandblasted by gravitation," *Friction* **3**, 65–71 (2015).
- <sup>66</sup>N. Fernandez, J. Cayer-Barrioz, L. Isa, and N. D. Spencer, "Direct, robust technique for the measurement of friction between microspheres," *Langmuir* **31**, 8809–8817 (2015).
- <sup>67</sup>B. C. Donose, I. U. Vakarelski, and K. Higashitani, "Silica surfaces lubrication by hydrated cations adsorption from electrolyte solutions," *Langmuir* **21**, 1834–1839 (2005).
- <sup>68</sup>B. C. Donose, I. U. Vakarelski, E. Taran, H. Shinto, and K. Higashitani, "Specific effects of divalent cation nitrates on the nanotribology of silica surfaces," *Industrial & engineering chemistry research* **45**, 7035–7041 (2006).
- <sup>69</sup>A. W. Chow, S. W. Sinton, J. H. Iwamiya, and T. S. Stephens, "Shear-induced particle migration in couette and parallel-plate viscometers: Nmr imaging and stress measurements," *Physics of Fluids* **6**, 2561–2576 (1994).
- <sup>70</sup>D. Merhi, E. Lemaire, G. Bossis, and F. Moukalled, "Particle migration in a concentrated suspension flowing between rotating parallel plates: Investigation of diffusion flux coefficients," *Journal of Rheology* **49**, 1429–1448 (2005).
- <sup>71</sup>G. Davies and J. Stokes, "Thin film and high shear rheology of multiphase complex fluids," *Journal of Non-newtonian fluid mechanics* **148**, 73–87 (2008).
- <sup>72</sup>K. Yeo and M. R. Maxey, "Dynamics of concentrated suspensions of non-colloidal particles in couette flow," *Journal of Fluid Mechanics* **649**, 205 (2010).
- <sup>73</sup>K. Yeo and M. R. Maxey, "Ordering transition of non-brownian suspensions in confined steady shear flow," *Physical Review E* **81**, 051502 (2010).
- <sup>74</sup>I. E. Zarraga, D. A. Hill, and D. T. Leighton Jr, "The characterization of the total stress of concentrated suspensions of noncolloidal spheres in newtonian fluids," *Journal of Rheology* **44**, 185–220 (2000).
- <sup>75</sup>S. H. Maron and P. E. Pierce, "Application of ree-eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles," *Journal of colloid science* **11**, 80–95 (1956).
- <sup>76</sup>C. Martin and R. Bordia, "Influence of adhesion and friction on the geometry of packings of spherical particles," *Physical Review E* **77**, 031307 (2008).
- <sup>77</sup>C. Dominik and A. Tielens, "Resistance to rolling in the adhesive contact of two elastic spheres," *Philosophical Magazine A* **72**, 783–803 (1995).
- <sup>78</sup>S. Krijt, C. Dominik, and A. Tielens, "Rolling friction of adhesive microspheres," *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 175302 (2014).
- <sup>79</sup>P. Silberzan, S. Perutz, E. J. Kramer, and M. K. Chaudhury, "Study of the self-adhesion hysteresis of a siloxane elastomer using the jkr method," *Langmuir* **10**, 2466–2470 (1994).
- <sup>80</sup>G. Y. Choi, S. Kim, and A. Ulman, "Adhesion hysteresis studies of extracted poly (dimethylsiloxane) using contact mechanics," *Langmuir* **13**, 6333–6338 (1997).
- <sup>81</sup>S. Kim, G. Y. Choi, A. Ulman, and C. Fleischer, "Effect of chemical functionality on adhesion hysteresis," *Langmuir* **13**, 6850–6856 (1997).
- <sup>82</sup>H. She, D. Malotky, and M. K. Chaudhury, "Estimation of adhesion hysteresis at polymer/oxide interfaces using rolling contact mechanics," *Langmuir* **14**, 3090–3100 (1998).
- <sup>83</sup>A. Singh, C. Ness, R. Seto, J. J. de Pablo, and H. M. Jaeger, "Shear thickening and jamming of dense suspensions: The "roll" of friction," *Physical Review Letters* **124**, 248005 (2020).

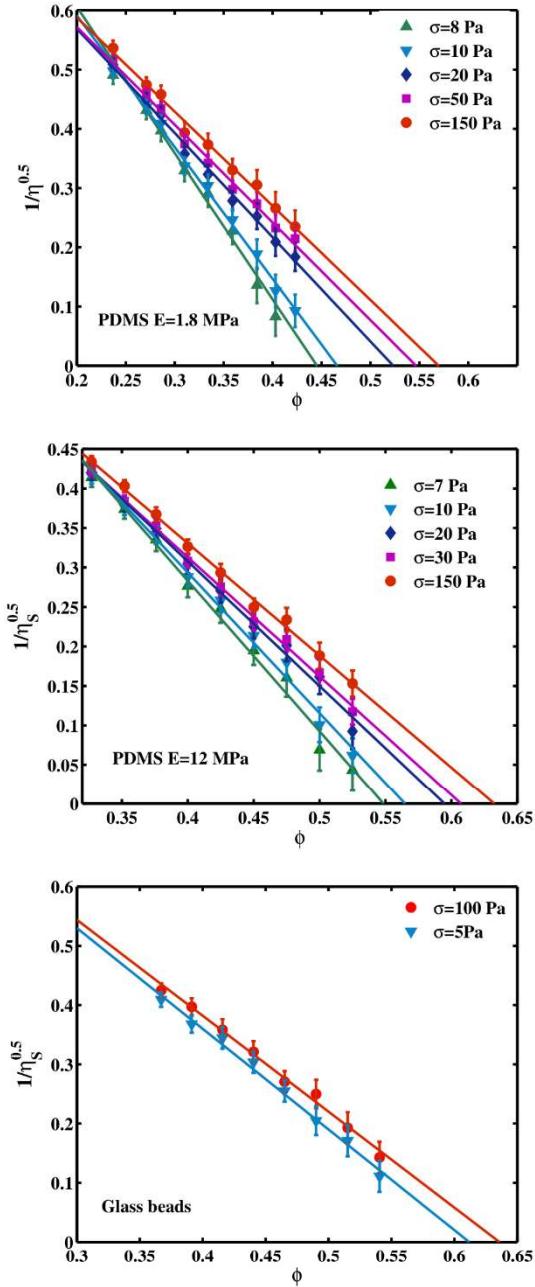


FIG. 8. Inverse of the square root of the reduced viscosity versus particle volume fraction for several shear stress values.

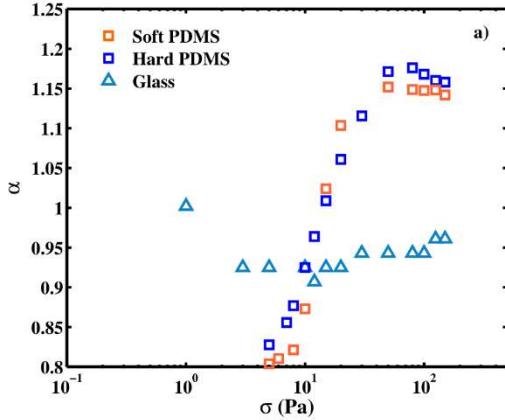
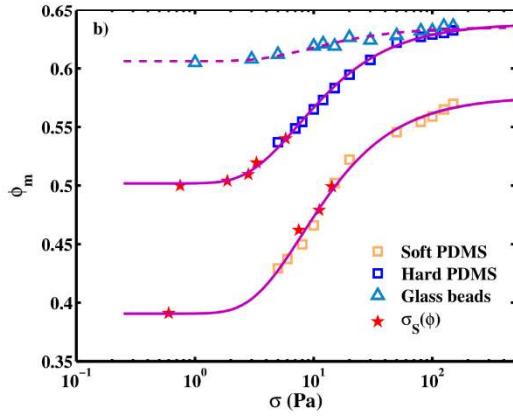

 FIG. 9.  $\alpha$  parameter (Eq. (18)) versus shear stress.


FIG. 10. Jamming volume fraction versus shear stress. Hollow symbols correspond to the determination of  $\phi_m$  from the variation of  $1/\eta_S^{1/2}$  as a function of  $\phi$  (see Eq. (18)). Red stars represent the variation of the threshold stress,  $\sigma_S$  with particle volume fraction. The solid lines are obtained by fitting the whole set of experimental results ( $\phi_m(\sigma)$  and  $\sigma_S(\phi)$ ) by the model proposed by Richards et al.<sup>12</sup>. The fitting parameters are given in Tab. II. The dashed line has only been added to guide eye.

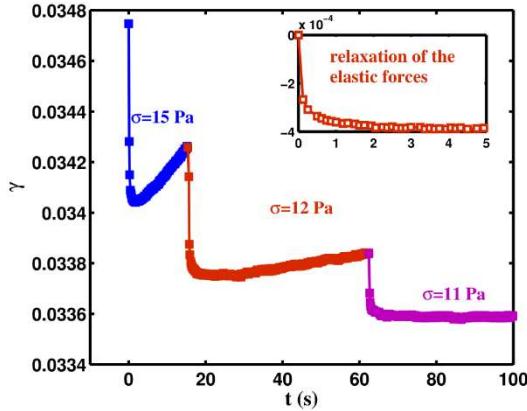


FIG. 11. Shear strain versus time for different shear stress values. When the stress is switched from a given value to a lower one, part of the interparticle elastic forces relax, which leads to a strain recovery. Afterwards, if the applied stress is greater than the yield stress, the strain increases again. Otherwise, the deformation levels off. This test example was performed with a suspension of soft PDMS particles at a volume fraction of 0.479. The curves indicate that the yield stress is between 11 and 12 Pa. Smaller stress intervals between these two values allow us to evaluate with accuracy the value of the yield stress at  $11.2 \pm 0.1 \text{ Pa}$

# Chapitre IV

## Inversion de cisaillement (shear reversal)

1	Etude des inversions de cisaillement .....	147
1.1	Introduction aux inversions de cisaillement .....	147
1.2	Suspensions de sphères rigides et modèle de viscosité .....	152
1.2.1	Suspensions modèles de sphères rigides : Billes de Verre .....	152
1.2.2	Suspensions frictionnelles de TS80.....	157
1.2.3	Un modèle de viscosité dissociant Contact/Hydrodynamique? .....	164
1.3	Suspensions frictionnelles adhésives de PDMS .....	170
1.4	Cas des particules cubiques .....	178
1.5	Etude de la relaxation des forces de contact .....	185
1.6	Conclusions .....	197



# 1 Etude des inversions de cisaillement

## 1.1 Introduction aux inversions de cisaillement

Une expérience d'inversion de cisaillement correspond à l'application d'une contrainte puis de son opposé tout en observant ce qu'il se produit sur la viscosité au moment de l'inversion. Les premiers à avoir réalisé cette expérience dans les suspensions sont F. Gadala-Maria et al. qui proposaient des expériences d'inversion à taux de cisaillement constant [44]. Au moment de l'inversion du cisaillement les auteurs observent une dimi-

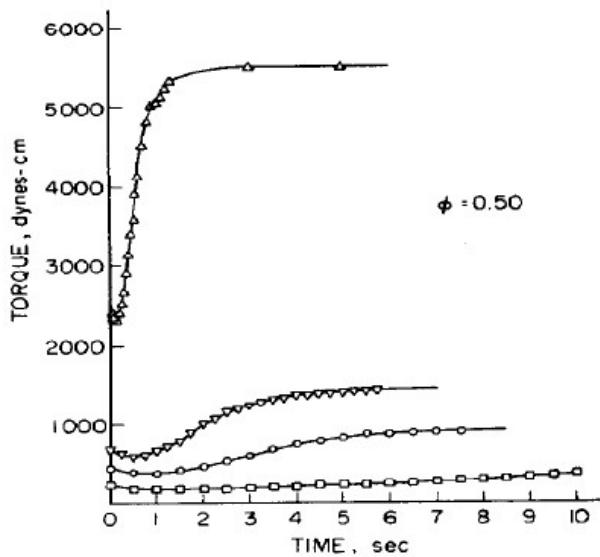


Fig. 5. Torque signal in the Couette device following flow reversal as a function of time for a  $\phi = 0.50$  suspension of polystyrene spheres, 40–50  $\mu\text{m}$  in diameter, in a mixture of silicone oils.  $\square, |\dot{\gamma}| = 0.15 \text{ sec}^{-1}$ ;  $\circ, |\dot{\gamma}| = 0.38 \text{ sec}^{-1}$ ;  $\nabla, |\dot{\gamma}| = 0.60 \text{ sec}^{-1}$ ;  $\triangle, |\dot{\gamma}| = 2.4 \text{ sec}^{-1}$ .

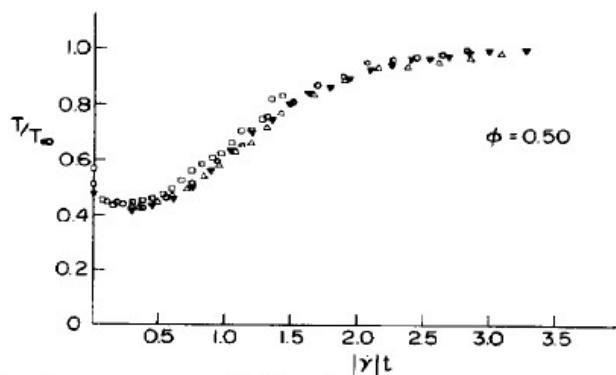


Fig. 6. Reduced torque vs. strain data for a  $\phi = 0.50$  suspension of polystyrene spheres (40 to 50  $\mu\text{m}$  in diameter) in silicone oil following flow reversal.  $\square, |\dot{\gamma}| = 0.15 \text{ sec}^{-1}$ ;  $\circ, |\dot{\gamma}| = 0.38 \text{ sec}^{-1}$ ;  $\nabla, |\dot{\gamma}| = 0.60 \text{ sec}^{-1}$ ;  $\triangle, |\dot{\gamma}| = 2.4 \text{ sec}^{-1}$ .

Figure 65 - Tirée de Galada-Marie et al. [Journal of Rheology, 24(6), 799-814 (1980)]

nution soudaine de la viscosité jusqu'à un minimum suivie par une lente remontée (Figure 65). Initialement ils présentent l'évolution du couple mesuré en fonction du temps et

observent un écart sur la position du minimum de l'inversion. Cependant, ils s'aperçoivent qu'en traçant ces courbes en fonction de la déformation toutes les inversions ont la même forme et la même position du minimum ( $\gamma_{min}$ ). Les auteurs, interprètent le transitoire de la viscosité par l'asymétrie de la microstructure : à la suite d'une inversion, la microstructure s'inverse pour former la microstructure miroir correspondant à la nouvelle orientation de l'écoulement.

Afin de mettre en évidence cette anisotropie F.Parsi et al. ont réalisé l'imagerie d'une suspension au moment d'une inversion et ont montré qualitativement la présence d'une asymétrie [141]. Finalement F. Blanc et al. réalisent une analyse exhaustive de la fonction de distribution de paire dans des suspensions de particules rigides concentrées au moment d'une inversion de cisaillement [8]. Dans cette étude, ils rappellent la décomposition du cisaillement en une contribution de compression/dilatation et une contribution de rotation. Grâce à cela, ils montrent que les contacts ont lieu majoritairement sur les axes de compression (Figure 66). Une inversion de cisaillement viendra inverser axes de compres-

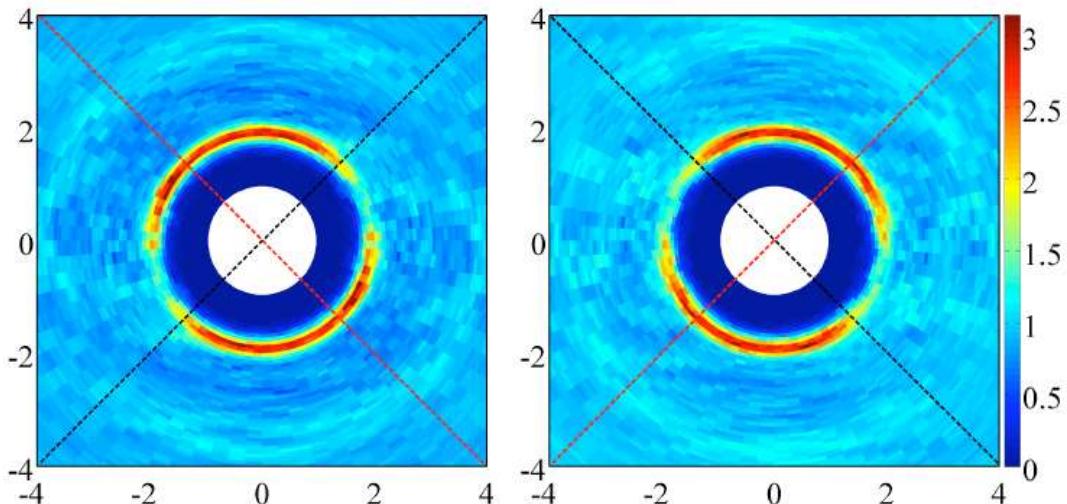


FIG. 5.28 – Fonctions de distribution de paires calculées sur les plateaux aller et retour après une inversion de cisaillement.  $\gamma < 0 : M = +50 \mu Nm$ ,  $\gamma > 0 : M = -50 \mu Nm$ .  $\Phi = 0.35$ .  $\Delta z/a = 0.8$ . Ligne pointillée rouge : axe de compression. Ligne pointillée noire : axe de dilatation.

Figure 66 - Tirée de F. Blanc et al. ,Local transient rheological behavior of concentrated suspensions, Journal of Rheology 55, 835 (2011)

sion et de dilatation, ce qui va forcer la microstructure à s'inverser elle aussi en passant par un état intermédiaire où la microstructure sera plus isotrope (minimum d'inversion) et le nombre de particules en contact sera le plus faible. En ce point, la contribution des forces de contact sera faible en comparaison de la contribution de l'hydrodynamique ( $\eta_{min}$ ). L'amplitude du saut de viscosité qui conduit au minimum ( $\Delta\eta = \eta_s - \eta_{min}$ ) sera donc caractéristique de la viscosité de contact.

Par la suite les travaux numériques de [35] sur l'inversion de cisaillement sur des suspensions de sphères frictionnelles ont permis d'expliquer l'origine physique du phénomène

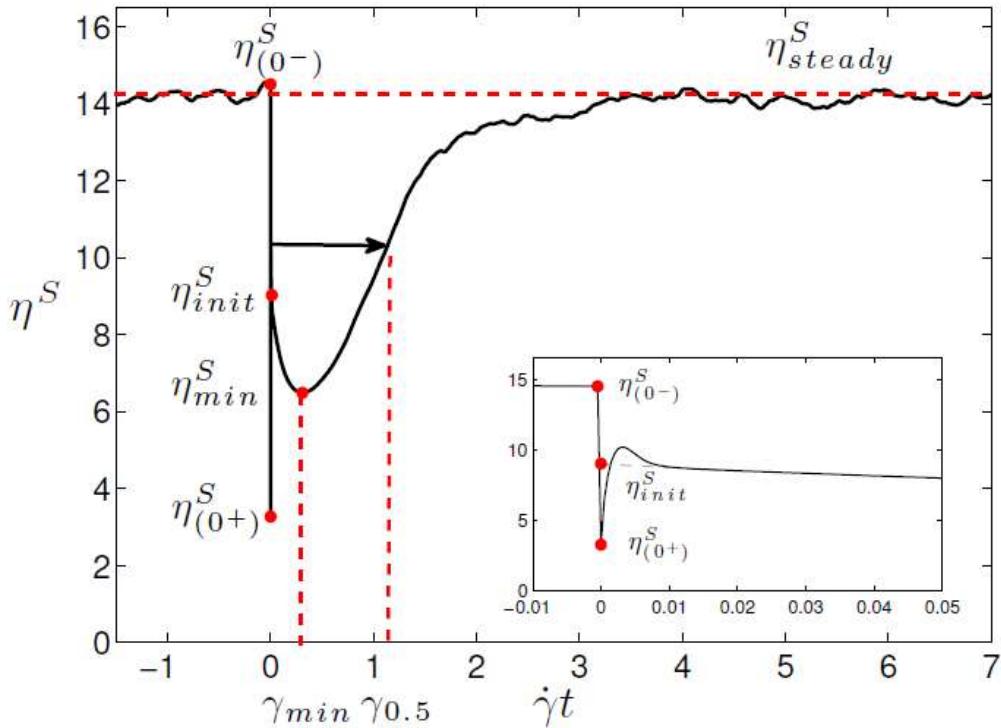


Figure 67 - Tirée de F.Peters et al., Rheology of non-Brownian suspensions of rough frictional particles under shear reversal: a numerical study, Journal of Rheology, 2016

ainsi que de prédire de nouveaux effets possibles encore invisibles. En effet, les auteurs observent lors d'une inversion la même diminution de viscosité que dans les articles expérimentaux (Figure 67). Cependant l'étude numérique leur permet de facilement faire varier de nombreux paramètres physiques et d'accéder à des grandeurs invisibles expérimentalement comme la valeur de  $\eta_{contact}$  et  $\eta_{hydro}$ . Notamment, ils confirment que la 'discontinuité' entre  $\eta^s$  et  $\eta_{init}^s$  provient de l'aspect frictionnel des particules. Dans un cas non frictionnel, cette discontinuité tend à disparaître ( $\eta^s \rightarrow \eta_{init}^s$ ). De plus ils montrent que, dans un système frictionnel, la mesure du minimum de l'inversion  $\eta_{min}^s$  permet de séparer la viscosité hydrodynamique de la viscosité de contact suivant les formules :

$$\eta_{contact}^s = 0.85 (\eta^s - \eta_{min}^s) \quad (54)$$

$$\eta_{hydro}^s = \eta^s - \eta_{contact}^s \quad (55)$$

Ces propositions confirment le fait que le minimum s'apparente à la viscosité hydrodynamique et que l'amplitude de l'inversion s'apparente à la viscosité de contact. Cependant, il reste 15% de contact dans le  $\eta_{min}^s$ , de ce fait, pour des fractions volumiques très

grandes pour lesquelles le contact est bien plus grand que l'hydrodynamique, il ne sera pas possible d'assimiler  $\eta_{min}$  à  $\eta_{hydro}$ .

Un second résultat plus inattendu montre la présence d'un appendice au tout début d'une inversion (Encart de la Figure 67). L'origine de cette baisse soudaine et violente de la viscosité est la relaxation des forces de contact entre les particules. En effet, lors d'un écoulement stationnaire, les particules en contact se touchent avec une force normale proportionnelle à la contrainte de cisaillement. Cela provoque l'enfoncement des particules au niveau de la zone de contact que l'on peut caractériser via une loi de contact de Hertz. Au moment de l'inversion, l'énergie emmagasinée dans le contact est restituée avec une contribution positive à l'écoulement, ce qui engendre une viscosité très faible pendant un très court instant ( $\eta^{0+}$ ). Cette relaxation a lieu sur des déformations qui dépendent de l'enfoncement des contacts dans un temps qui lui dépend de la viscosité jusqu'à atteindre une viscosité appelée viscosité initiale ( $\eta_{init}^s$ ,  $\gamma_{init}$ ,  $\tau_{init}$  appelé  $\tau_s$  sur la figure). En ce point, la contribution normale des forces de contact (flow II de la Figure 68) est totalement nulle et il ne reste plus que la contribution du flow I. De fait il est possible de séparer une nouvelle fois la viscosité de la façon suivante :

$$\eta^I = \frac{\eta^s + \eta^{0+}}{2} \quad (56)$$

$$\eta^{II} = \frac{\eta^s - \eta^{0+}}{2} \quad (57)$$

Cependant, expérimentalement l'accès à l'appendice est très compliqué, en effet, il se produit pour des déformations extrêmement faibles (de l'ordre de  $10^{-3}$  pour des sphères rigides classiques) ce qui n'est pas accessible avec un rhéomètre conventionnel. Il n'a donc jamais été observé expérimentalement.

Un dernier résultat surprenant proposé dans l'article consiste en la mise en évidence d'une ‘fonction universelle’ pour les suspensions de particules frictionnelles. En effet, ils montrent qu'en traçant  $(\Delta\eta/\eta)$  en fonction de  $(\phi_V/\phi_m)$  toutes les inversions à coefficients de friction différents s'unissent autour d'une même courbe. À la suite de ce résultat,

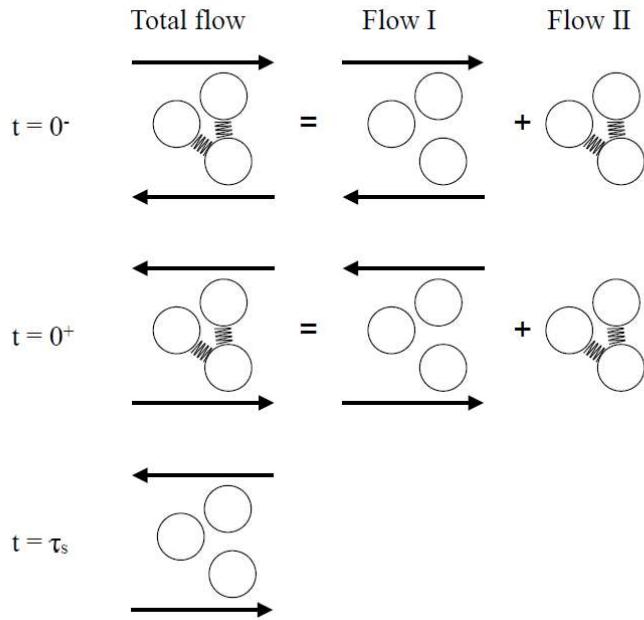


Figure 68 - Tirée de la figure 16 de F.Peters et al., *Rheology of non-Brownian suspensions of rough frictional particles under shear reversal: a numerical study*, *Journal of Rheology*, 2016

F. Blanc et al. utilisent plusieurs systèmes de particules frictionnelles incluant des particules facettées de sucre pour essayer de faire converger tous les résultats autour de cette courbe d'inversion autour d'une courbe universelle où la différence entre la viscosité stationnaire et la viscosité au minimum, normalisée par la viscosité stationnaire est une fonction unique de  $\phi/\phi_m$  [134]. Cette courbe nous permettra de comparer nos systèmes les uns avec les autres pour savoir s'ils sont semblables à des systèmes frictionnels.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps présenter une suspension de sphères infiniment rigides dont nous prendrons les résultats comme référence. Par la suite nous étudierons une suspension frictionnelle de particules de polystyrène. Après cela, nous regarderons les effets de l'adhésion sur des inversions de cisaillement dans les suspensions de particules de PDMS. Enfin, nous regarderons l'impact de la friction de roulement sur les inversions dans le cas extrême de particules cubiques rigides de résine SU-8.

Dans un second temps, grâce à l'observation d'un l'appendice dans les systèmes les plus mous, nous allons tenter de présenter une étude paramétrique de la variation des caractéristiques de l'appendice lors d'une inversion.

## 1.2 Suspensions de sphères rigides et modèle de viscosité

### 1.2.1 Suspensions modèles de sphères rigides : Billes de Verre

Les billes de verre immergées dans un liquide polaire comme de l'eau ont tendance à être adhésives. Cependant, comme nous l'avons montré dans le chapitre sur les écoulements stationnaires de ces suspensions, les sphères de verre subissent une adhésion dont l'impact est très faible du fait de leur très grande rigidité et donc des très faibles surfaces de contact mises en jeu. Par ailleurs, nous avons vu que leur rhéofluidification ne peut être expliquée par une diminution du coefficient de friction puisque les caractéristiques physiques du verre impliquent que le contact est toujours plastique sur toute notre gamme de contraintes (voir chapitre III.2). Cette plasticité induit un coefficient de friction constant (voir chapitre I.1). De ce fait, bien qu'elles soient frictionnelles, seule l'ad-

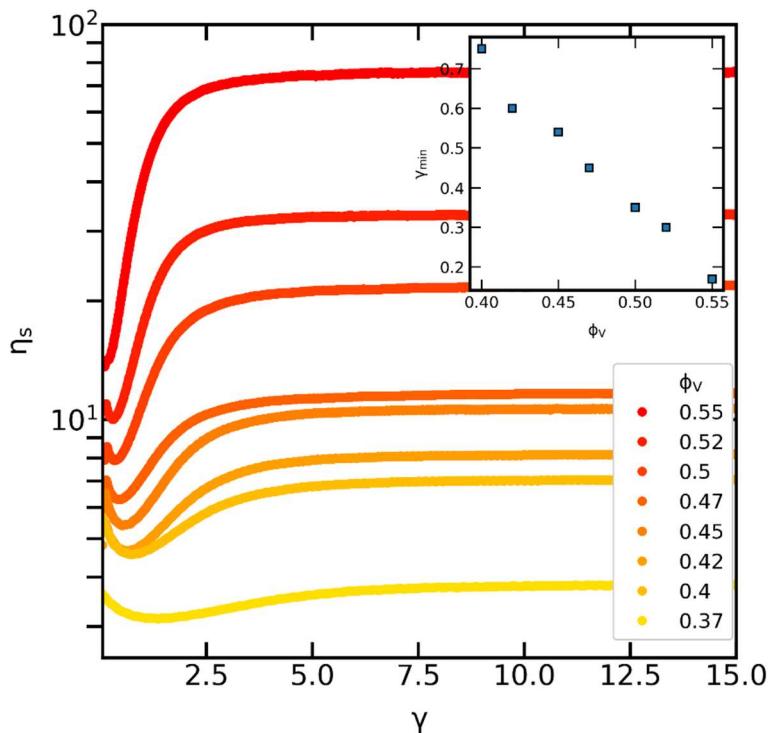


Figure 69 - Inversion de cisaillement pour un système de sphères de verre  
à  $\sigma = 10$  Pa pour multiples  $\phi_v$  (suspensions de verre)

hésion pourrait intervenir dans la rhéofluidification. Cependant, celle-ci est très faible et nous pouvons donc considérer notre système comme une suspension modèle de sphères rigides quasi-newtonienne. Cette propriété rare rend ce système intéressant notamment pour l'utiliser comme système de référence. Lorsque l'on trace les inversions de cisaillement à  $\sigma=10$  Pa en fonction de la fraction volumique (Figure 69), on voit le marqueur de la friction qu'est la chute instantanée de la viscosité au début de l'inversion ( $\eta^s \neq \eta_{init}^s$ ). De plus, en insert de cette figure, on peut voir que la position du minimum varie linéairement avec la fraction volumique ce qui est une propriété que l'on va retrouver pour toutes nos suspensions. Cette courbe de la position du minimum semble être reliée

à  $\phi_m(\sigma)$  puisqu'elle coupe l'axe des abscisses en  $\phi_V \approx 0.6$ . Cependant la faible gamme de  $\phi_m(\sigma)$  de ce système ne nous permet pas de l'affirmer. Nous verrons donc cela avec un autre système.

Pour une fraction volumique proche du Jamming  $\phi_V = 0.55$ , nous réalisons l'expérience d'inversion à de nombreuses contraintes. La Figure 70 montre encore une fois un comportement classique avec une position du minimum qui ne dépend pas de la contrainte et  $\eta_{min}$  qui semble légèrement rhéofluidifiant puis rhéoépaississant. Nous détaillons ce résultat sous la forme de rhéogrammes qui représentent  $\Delta\eta$  et  $\eta_{min}$  en fonction de  $\sigma$  pour plusieurs valeurs de  $\phi_V$  sur la Figure 71. Ce résultat est similaire à celui obtenu pour des sphères rigides frictionnelles de PMMA et des particules facettées de sucre de F. Blanc et al.

Dans le cas où l'on fait varier la fraction volumique, nous pouvons utiliser les travaux numériques de S. Gallier et al. pour comparer nos résultats [25]. Dans cette étude les auteurs caractérisent au moyen de simulations numériques le comportement de suspensions de particules sphériques frictionnelles dispersées dans un liquide newtonien et regardent la variation de la viscosité de contact et de la viscosité hydrodynamique avec la fraction volumique. Ils observent une augmentation de la viscosité de contact ( $\eta_C$ ) avec  $\phi_V$  avec une tendance à diverger pour  $\phi_V = \phi_m \approx 0.55 - 0.6$  augmentant avec le coefficient de friction ( $\mu$ ). A l'inverse, leur viscosité hydrodynamique ( $\eta_H$ ) ne dépend pas du coefficient de friction, et augmente plus lentement avec  $\phi_V$ . Notamment, elle ne semble pas diverger pour  $\phi_V = \phi_m$ . Il est important de noter que pour  $\mu=0.5$  à  $\phi_V \approx 0.4$  on a  $\eta_H \approx \eta_C$  alors que pour  $\mu=0$ , il faudrait attendre  $\phi_V \approx 0.5$  pour voir  $\eta_H \approx \eta_C$ .

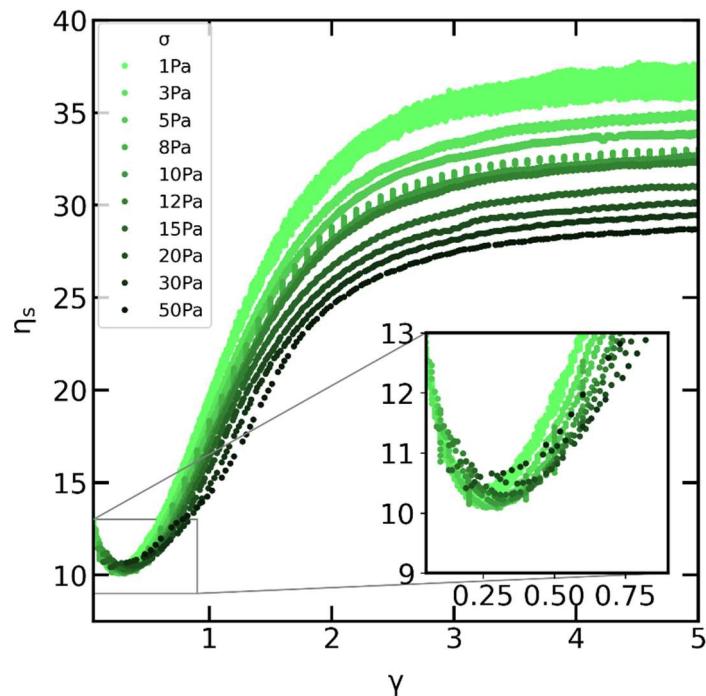


Figure 70 - Inversion de cisaillement à  $\phi_V = 0.55$  pour plusieurs contraintes (suspensions de verre)

En couplant ces informations avec les propositions de Peters et al. [35] ( $\Delta\eta \approx \eta_C$  et  $\eta_{min} \approx \eta_H$ ) nous sommes en capacité de comparer nos résultats. Ainsi, sur la Figure 71, nos mesures semblent en adéquation avec les leurs, en effet  $\eta_{min} \approx \eta_H$  varie peu avec la contrainte mais augmente avec la fraction volumique. A l'inverse,  $\Delta\eta \approx \eta_C$  augmente énormément avec la fraction volumique et diverge proche du Jamming. De plus, celle-ci dépend de la contrainte, notamment quand la contrainte est faible (i.e.  $\mu$  est grand)  $\Delta\eta$  est plus grand (i.e.  $\eta_C$  est plus grand).

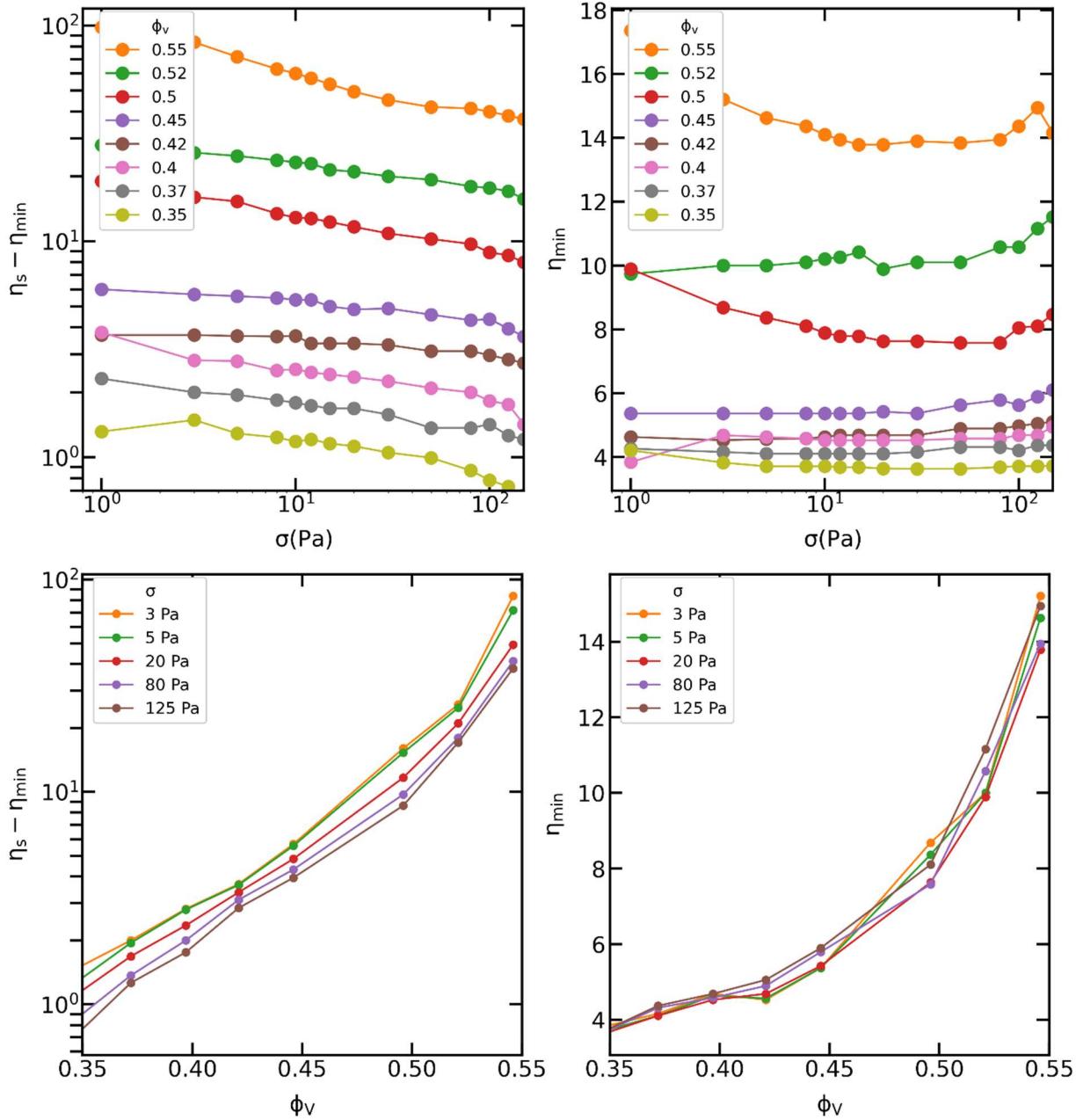


Figure 71 - Valeur de l'amplitude et du minimum de viscosité lors d'une inversion de suspension de sphères de verre

Afin de comparer  $\eta_C$  et  $\eta_H$  on peut tracer la contribution de  $\eta_C$  à la viscosité ( $\eta_C/\eta_s$ ) pour chaque couple  $(\phi_V, \sigma)$ . Pour cela on trace  $\Delta\eta/0.85 = \eta_C$  en fonction de la contrainte (Figure 72). On peut ainsi voir que pour  $\phi_V \approx 0.4$  on retrouve  $\Delta\eta/0.85 \approx 0.5$  soit  $\eta_C \approx \eta_H$  comme le prédisent les travaux numériques de S. Gallier et al. dans le cas de suspensions frottantes ( $\mu=0.5$ ).

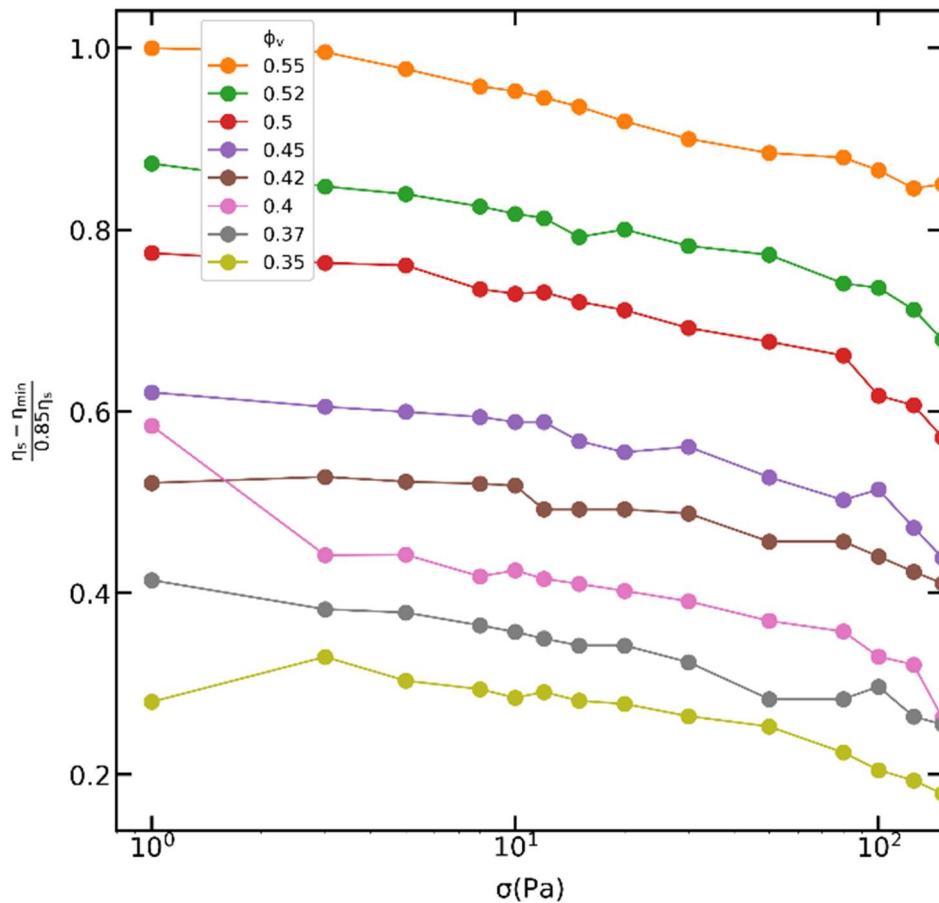


Figure 72 - Ratio contact/hydro pour des suspensions de sphères de verre

Finalement, un bon marqueur de la « simplicité » d'un système est que, si seule la friction joue un rôle dans sa rhéologie, le ratio  $\eta_C/\eta_s$  respecte une courbe universelle proposée par F. Blanc et al [134] (Figure 73).

En conclusion, sous inversion de cisaillement les suspensions de billes de verre se comportent comme des sphères rigides frictionnelles classiques. Nous pouvons donc considérer ce système comme notre suspension de référence pour la suite de nos traitements des inversions de cisaillement.

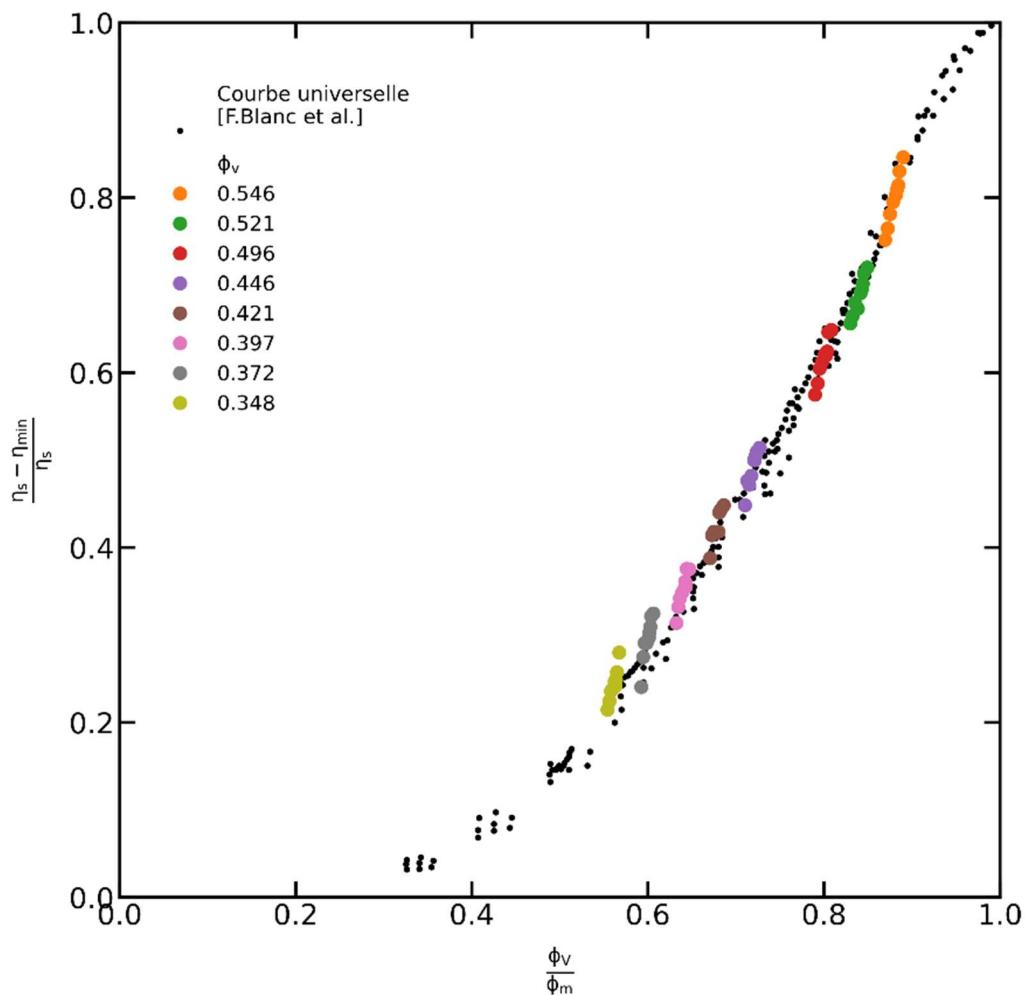


Figure 73 - Courbe universelle pour des suspensions de sphères de verre

### 1.2.2 Suspensions frictionnelles de TS80

Nous avons vu dans le chapitre I.1 qu'une des causes possibles de la rhéofluidification était la variation du coefficient de friction avec la contrainte. Dans ce cadre, nous nous proposons de réaliser une étude complète sur une large gamme de fractions volumiques et de contraintes pour un système frictionnel de particules de polystyrène [TS80, Dyno-seed] de diamètre 80 $\mu\text{m}$  immergées dans une huile silicone [47V1000, Bluesil]. Le polystyrène ne présente pas de caractère adhésif dans l'huile silicone, de plus, les densités mises en jeu sont similaires et permettent de négliger la présence de sédimentation. Nous commençons par présenter (Figure 74) des inversions de cisaillement pour de multiples fractions volumiques à une contrainte constante de 20 Pa. On peut voir que  $\Delta\eta$  augmente rapidement avec la fraction volumique. De façon analogue,  $\eta_{min}$  augmente avec  $\phi_V$  mais de façon moins violente.

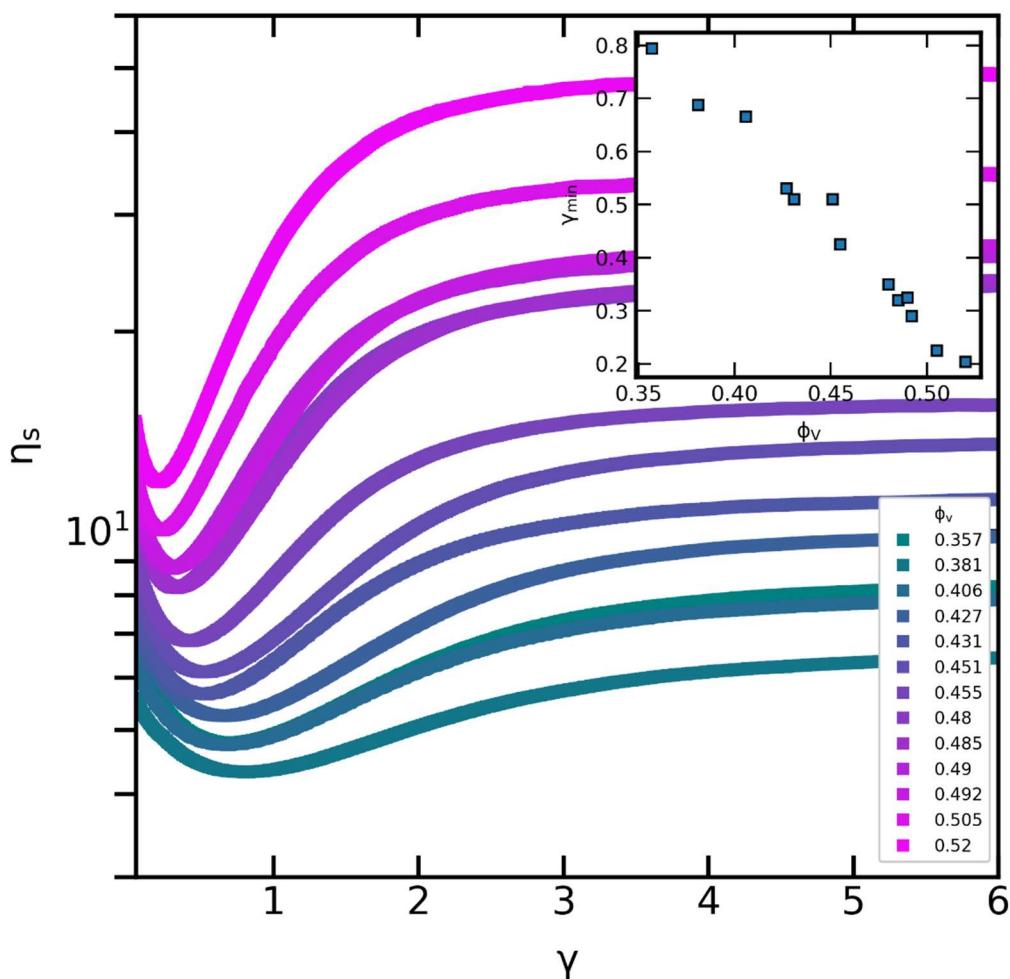


Figure 74 - Inversion de cisaillement à 20 Pa pour de multiples fractions volumique (suspensions de TS80 dans l'huile silicone)

Les positions des minimums d'inversion sont présentées en insert de la Figure 74 en fonction de  $\phi_V$ . On peut voir qu'elles varient avec la fraction volumique et semblent, comme dans le cas des particules de verre, prendre des valeurs nulles quand  $\phi_V \approx \phi_m(\sigma)$ .

Afin d'affiner notre compréhension il convient de montrer l'impact de la contrainte sur les inversions de cisaillement. Pour cela nous présentons (Figure 75) des inversions pour de multiples contraintes à une même fraction volumique.

On observe que  $\Delta\eta$  (i.e.  $0.85 * \eta_C$ ) est plus grand pour des contraintes plus faibles. De même  $\eta_{min}$  (i.e.  $\eta_H + 0.15 * \eta_C$ ) suit la même variation mais de façon moins importante.

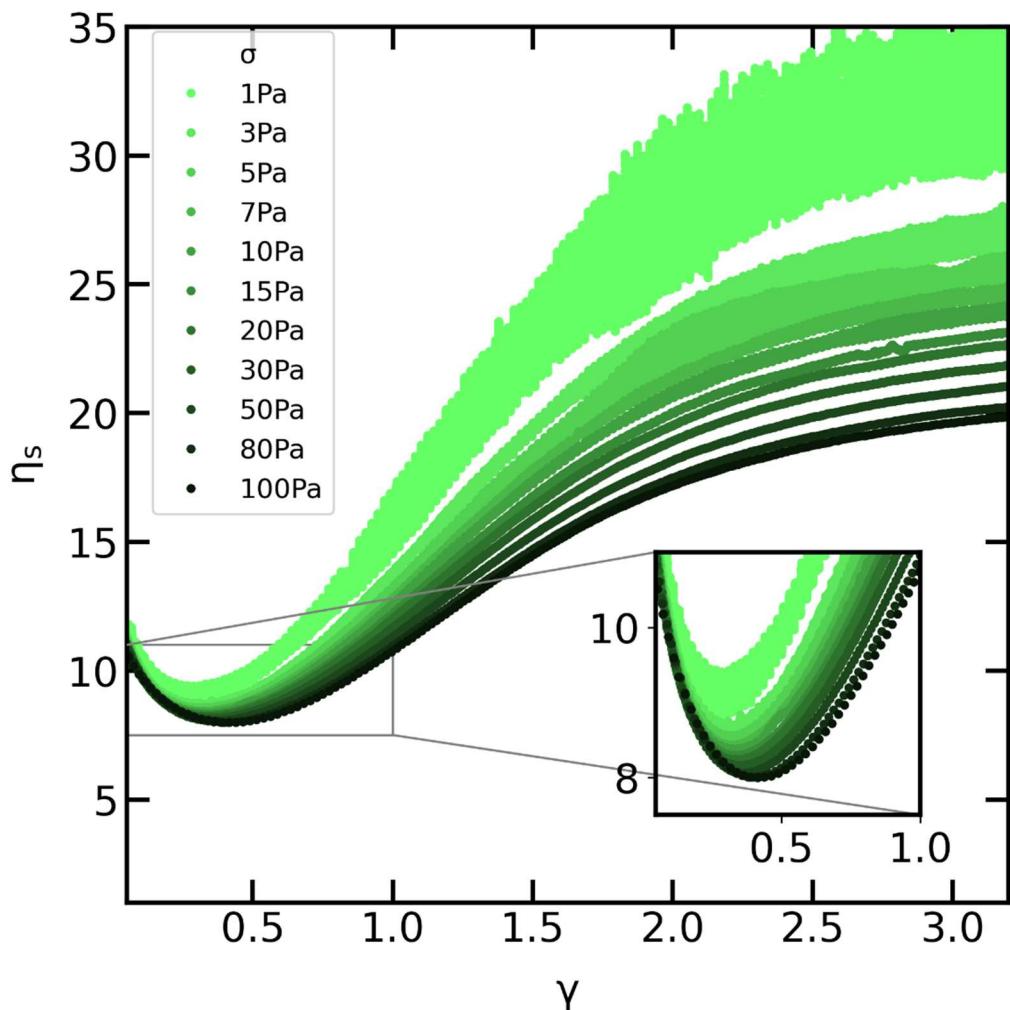


Figure 75 - Inversion de cisaillement à  $\phi_V = 0.492$  pour de multiples contraintes (suspensions de TS80 dans l'huile silicone)

Un autre résultat intéressant est que  $\gamma_{min}$  varie avec  $\sigma$  (en plus de varier avec  $\phi_V$ ). Dans ce contexte, il semble intéressant d'étudier la position des minimums pour plusieurs contraintes à plusieurs fractions volumiques.

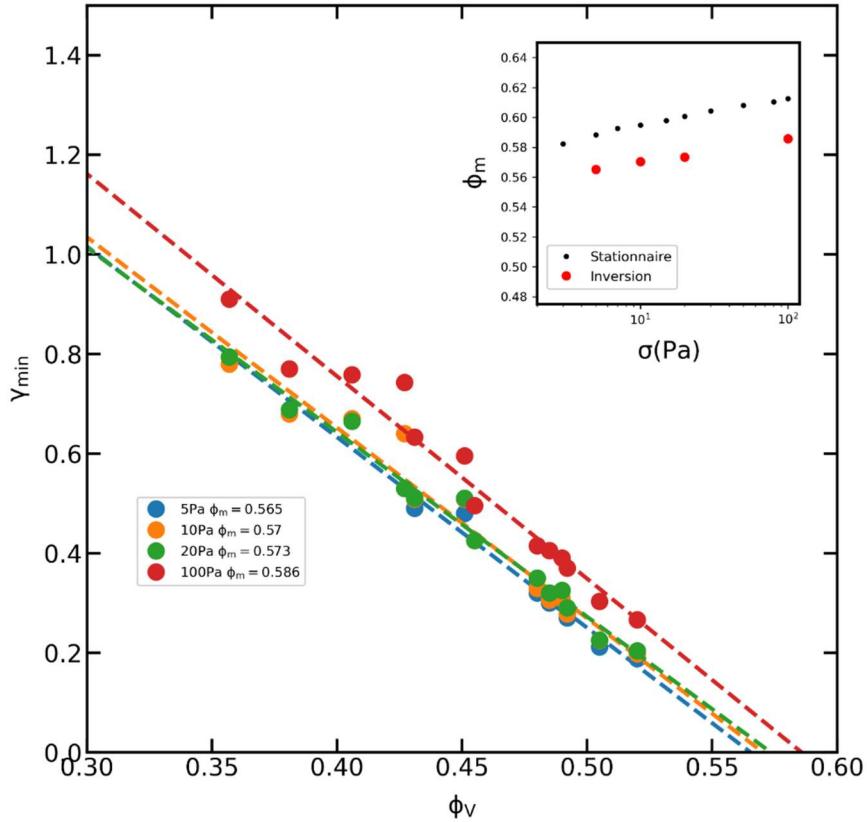


Figure 76 - Position des minimum de viscosité en fonction de la fraction volumique pour plusieurs contraintes. En insert : valeur des fractions volumiques maximales de Jamming prédictes par les positions des minima (suspensions de TS80 dans l'huile silicone)

Nous proposons en Figure 76 de tracer la position du minimum en fonction de la fraction volumique pour plusieurs contraintes et de fitter cette courbe par une équation linéaire de type  $\gamma_{min} = a * \phi_V + b$  avec  $-b/a = \phi_c$ . En insert on compare la valeur de  $\phi_c(\sigma)$  avec celles de  $\phi_m(\sigma)$  déduites de l'équation de Maron-Pierce. Il semblerait que les valeurs déduites des inversions soient similaires aux valeurs attendues mais avec un petit écart constant de 4% soit :

$$\phi_m = 1.04 \phi_c \quad (58)$$

Cet écart pourrait provenir du fait que la fonction n'est en réalité pas exactement une droite et qu'elle forme une sorte de queue quand elle s'approche trop de  $\phi_m$ .

Discutons maintenant de la réalité physique de cette proposition. La position du minimum correspond physiquement à la déformation qu'il faut produire pour déstructurer notre suspension, plus la structure est complexe et connectée (donc plus  $\phi_V$  est grand) et plus il est rapide (en déformation) de changer drastiquement cette microstructure. (i.e. de changer  $\eta$ ).

Cette méthode pourrait permettre de confirmer la valeur de  $\phi_m(\sigma)$  obtenue par d'autres méthodes ou même de la trouver directement. En effet, il est parfois difficile pour des

systèmes thixotropes ou encore des systèmes adhésifs de savoir à quoi correspond réellement la viscosité stationnaire puisqu'elle est susceptible de varier durant la mesure. Cependant, la position du minimum est peu sensible à la valeur de la viscosité avant l'inversion puisqu'elle correspond au moment où la suspension est déstructurée. Il peut donc être intéressant d'utiliser cette méthode dans certains cas mais elle nécessite toutefois de réaliser de nombreuses suspensions comme dans le cas d'un fit de Maron-Pierce. Mais pour confirmer cela, il sera nécessaire de confirmer la loi empirique,  $\phi_m = 1.04 \phi_c$ , pour d'autres systèmes. Il est probable que dans le cas de fractions volumiques plus faibles, la fonction  $\gamma_{min}(\sigma)$  s'écarte d'un comportement linéaire.

Maintenant que nous avons amélioré notre compréhension de la forme des inversions de cisaillement, nous proposons d'analyser la variation de  $\Delta\eta$  (i.e.  $\eta_s - \eta_{min}$  i.e.  $0.85 * \eta_C$ ) et de  $\eta_{min}$  (i.e.  $\eta_H + 0.15 * \eta_C$ ) avec la contrainte.

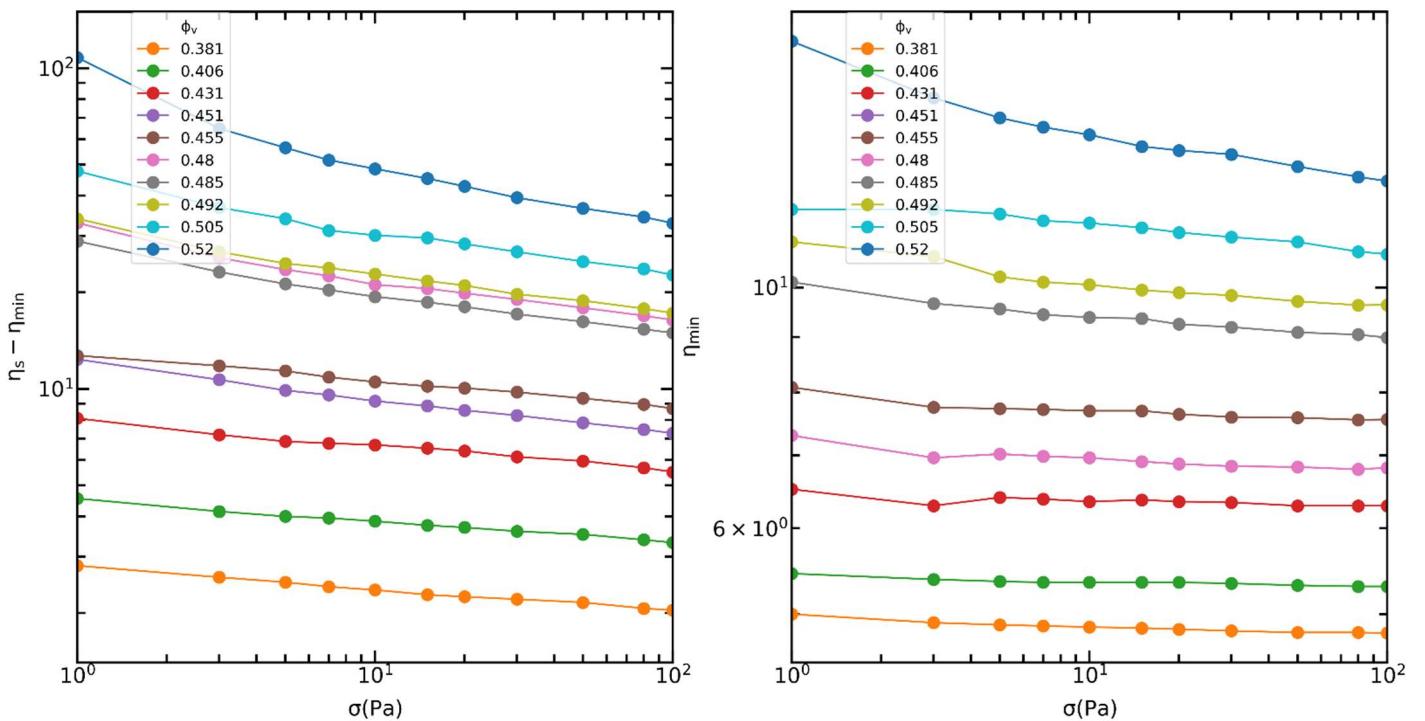


Figure 77 - Amplitude et minimum de viscosité des inversions de TS80 en fonction de la contrainte (suspensions de TS80 dans l'huile silicone)

Figure 77, on peut voir que  $\Delta\eta$  a un comportement rhéofluidifiant tandis que  $\eta_{min}$  semble quasi newtonienne. Ces deux résultats sont cohérents avec les travaux de S. Gallier et al. qui prédisent que  $\eta_C$  augmente quand  $\mu$  augmente tandis que  $\eta_H$  est indépendant de  $\mu$ . Or comme nous l'avons vu dans le chapitre sur la viscosité stationnaire des suspensions frictionnelles de TS80, leur coefficient de friction varie avec  $\sigma$ . Notamment, il diminue lorsque  $\sigma$  augmente ce qui explique que  $\eta_C$  diminue lorsque  $\sigma$  augmente. Pour le comportement de  $\eta_{min}$ , il faut se rappeler qu'il reste 15% de la viscosité de contact dans sa valeur. Ceci explique que  $\eta_{min}$  augmente légèrement quand  $\sigma$  décroît.

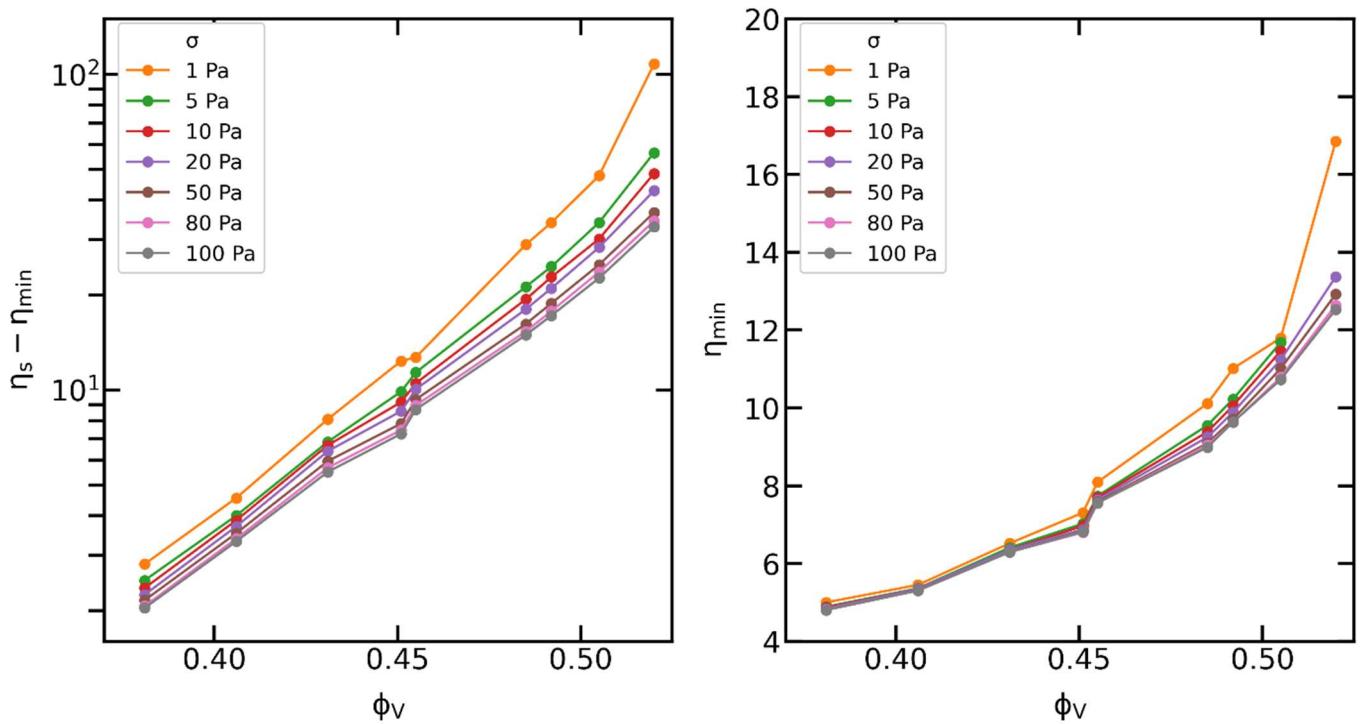


Figure 78 - Amplitude et minimum de viscosité des inversions de TS80 en fonction de la fraction volumique

Afin d'y voir plus clair on trace Figure 78 l'évolution de ces viscosités en fonction de la fraction volumique. Comme dans le cas du verre, la viscosité du minimum augmente avec la fraction volumique. De même,  $\Delta\eta$  augmente avec la fraction volumique mais de façon bien plus importante. Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature on décide de tracer  $\Delta\eta/\eta_s$  en fonction de  $\phi_V/\phi_m$ . Ainsi Figure 79, on peut voir que comme dans le cas des particules de verre, le système de TS80 respecte la courbe universelle proposée par F. Blanc et al. [134] sur toute notre gamme de  $\phi_V/\phi_m$ . Il semble que la proportion de viscosité de contact soit une fonction de  $\phi_V/\phi_m$ . On peut se poser la question de savoir si c'est le cas pour  $\eta_C$  et  $\eta_H$ . Pour cela on propose de tracer ces deux variables en fonction de  $\phi_V$  et de  $\phi_V/\phi_m$ .

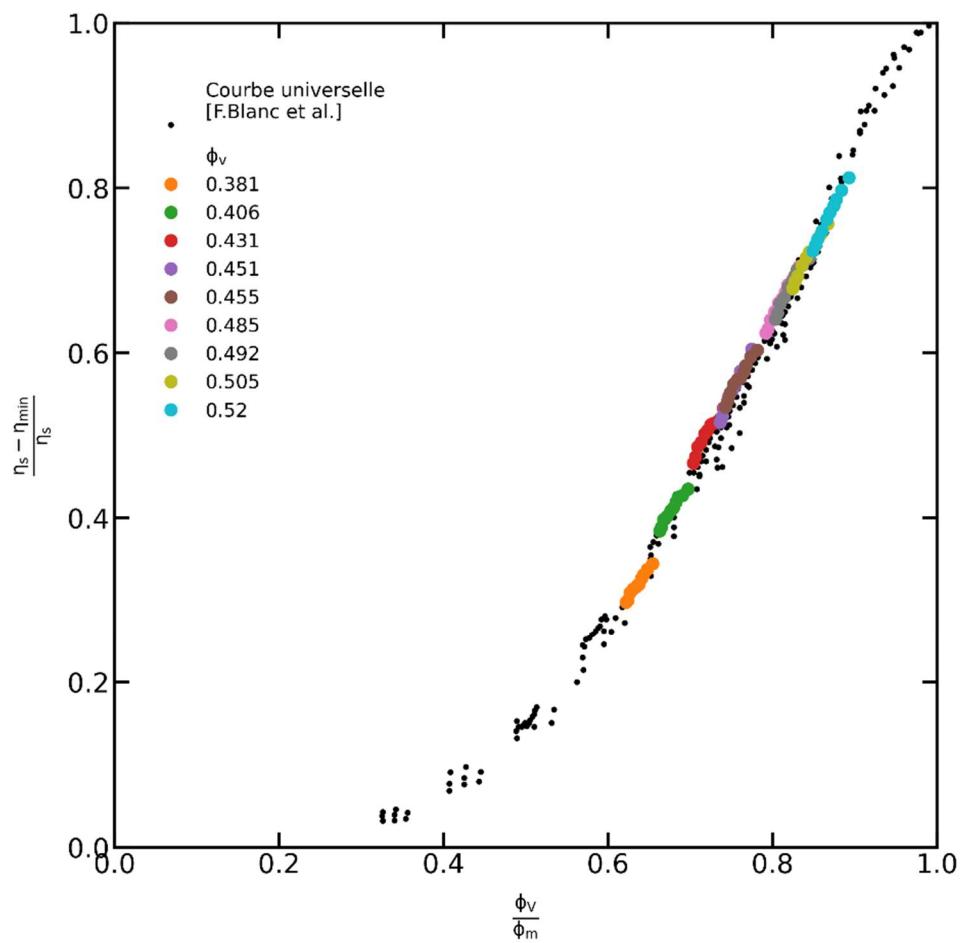


Figure 79 - Courbe universelle pour des suspensions de TS80 dans l'huile silicone

Figure 80,  $\Delta\eta$  et  $\eta_{min}$  semblent mieux collapser lorsqu'on les trace en fonction de  $\phi_V/\phi_m$  et non en fonction de  $\phi_V$ . Ce résultat est attendu pour  $\Delta\eta$  (i.e.  $0.85 * \eta_C$ ) qui dépend du coefficient de friction et donc de  $\phi_V/\phi_m(\sigma)$ .

Cependant S. Gallier et al. obtiennent comme résultat de leurs simulations que  $\eta_H$  est une fonction de  $\phi_V$  indépendante de  $\mu$  (i.e. indépendante de  $\phi_V/\phi_m(\sigma)$ ).

Cependant, il semble que dans notre cas,  $\eta_{min}$  (i.e.  $\eta_H + 0.15 * \eta_C$ ), collapse mieux en  $\phi_V/\phi_m(\sigma)$  qu'en  $\phi_V$ . Ce résultat est plutôt étonnant mais nous permet d'ouvrir la porte à un modèle de viscosité qui tiendrait compte de cette tendance.

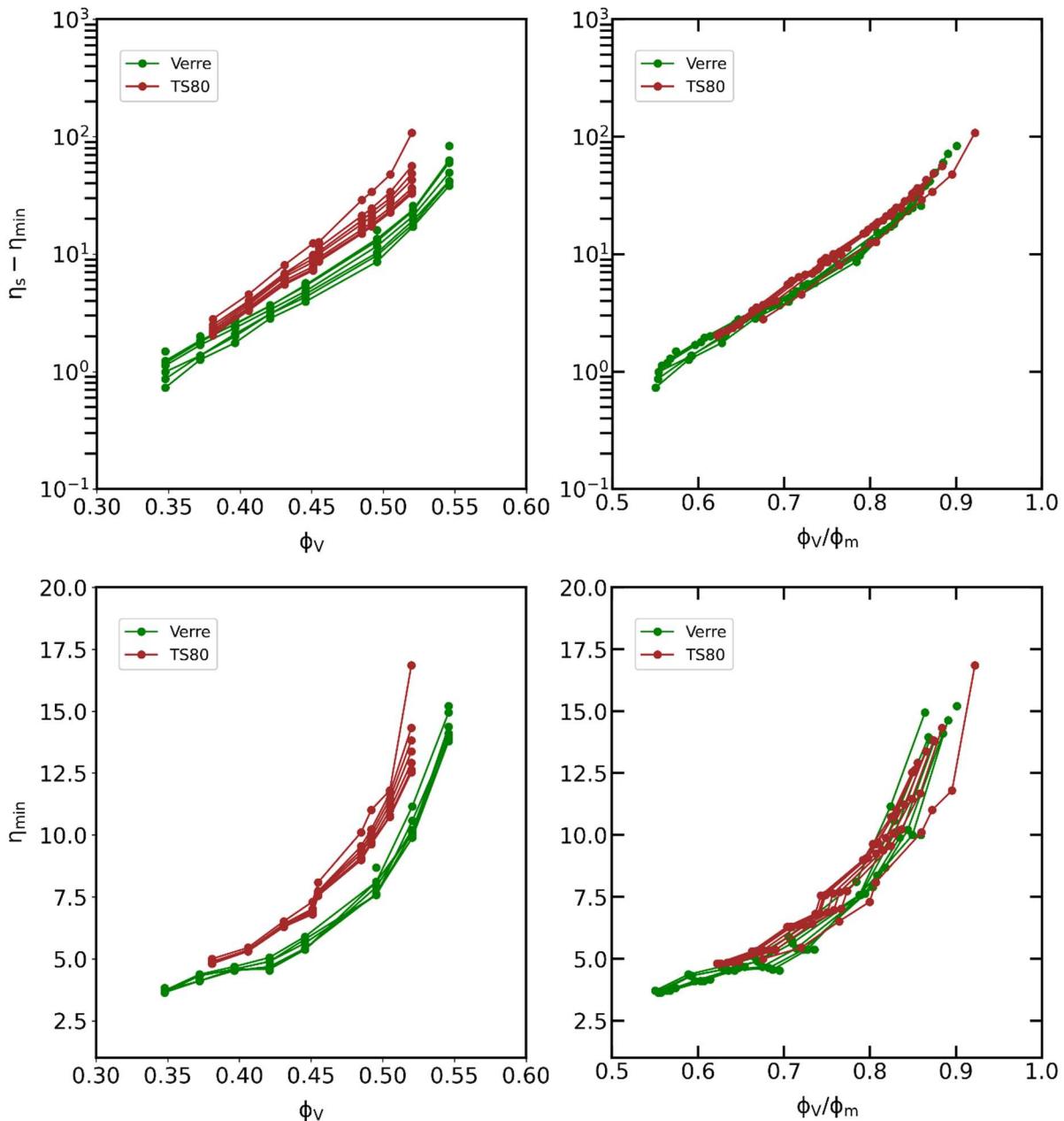


Figure 80 - Amplitudes et minimum de viscosité des systèmes de billes de verre et de TS80 en fonction de  $\phi_V$  et de  $\phi_V/\phi_m$

### 1.2.3 Un modèle de viscosité dissociant Contact/Hydrodynamique?

Une des récentes problématiques que nous avons rencontrée avec nos travaux est la difficulté de fitter correctement la viscosité hydrodynamique et la viscosité de contact lorsque nous y avons accès (i.e. lorsque le système est frictionnel par exemple). F. Blanc et al. ont proposé la possibilité de comparer deux systèmes frictionnels via la contribution de la viscosité du contact et de l'hydrodynamique (courbe universelle). Cependant il pourrait être intéressant de relier les viscosités par une loi paramétrique afin d'avoir des grandeurs quantifiables et comparables.

Les résultats précédents semblent rendre possible l'écriture d'une fonction de fit qui sépare  $\eta_{\text{contact}}(\phi_V/\phi_m)$  et  $\eta_{\text{hydro}}(\phi_V/\phi_m)$ . Cette fonction, dans l'idéal, ferait une distinction claire entre la contribution hydrodynamique ( $\eta_H$ ) et la contribution du contact ( $\eta_C$ ). De plus, à petite fraction volumique,  $\eta_s$  devra tendre vers  $\eta_s = 1 + [\eta]\phi_V$  avec  $[\eta]$ , la viscosité intrinsèque. Enfin, à grande fraction volumique, cette fonction tendra vers une équation proche de celle de Maron-Pierce (i.e.  $\eta_s = \alpha / \left(1 - \frac{\phi_V}{\phi_m}\right)^2$ ) avec  $\alpha$  et  $\phi_m$  deux fonctions dépendant de la contrainte.

Finalement, un marqueur de la fiabilité de ce modèle serait que la fonction  $\phi_m(\sigma)$  soit proche de celle obtenue via un fit de Maron-Pierce puisque comme nous avons pu le voir dans le chapitre III.2,  $\phi_m(\sigma)$  est la fonction inverse de  $\sigma_C(\phi_V)$  la fonction donnant la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique.

Nous proposons donc une nouvelle loi de fit de viscosité dissociée hydro/contact de la forme suivante :

$$\eta_s = 1 + [\eta] \frac{\phi_V}{1 - \frac{\phi_V}{\phi_m(\sigma)}} + K_{\text{contact}}(\sigma) \frac{\phi_V^2}{\left(1 - \frac{\phi_V}{\phi_m(\sigma)}\right)^2} \quad (59)$$

Avec  $[\eta]$  la viscosité intrinsèque au sens d'Einstein qui est une constante,  $K_{\text{contact}}(\sigma)$  un paramètre qui est directement relié au paramètre  $\alpha$  de nos modèles copiés sur Maron-Pierce et  $\phi_m(\sigma)$  la fonction donnant les fractions volumiques de Jamming à chaque contrainte.

Quand  $\phi_V/\phi_m \ll 1$ , nous sommes dans le régime hydrodynamique avec  $\eta_s \approx \eta_H^{\text{modèle}} \approx 1 + [\eta]\phi_V$ . A l'inverse, quand  $\phi_V \rightarrow \phi_m$  en limite, nous sommes dans le régime du contact avec  $\eta_s \approx \eta_C^{\text{modèle}} \approx K_{\text{contact}}(\sigma) \frac{\phi_m(\sigma)^2}{\left(1 - \frac{\phi_V}{\phi_m(\sigma)}\right)^2}$  ce qui est semblable aux lois classiques d'Einstein et de Maron-Pierce.

Afin de vérifier la véracité de nos propos, nous allons tenter de fitter nos différentes viscosités avec cette loi et en déduire les paramètres  $\phi_m(\sigma)$  et  $K_{contact}(\sigma)$ . Pour la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ , elle sera égale à  $5/2$  dans le cas de sphères rigides et non adhésives (TS80, Verre), et elle sera fittée par une constante dans les autres cas et comparée à la viscosité intrinsèque théorique ou expérimentale (PDMS et Cubes).

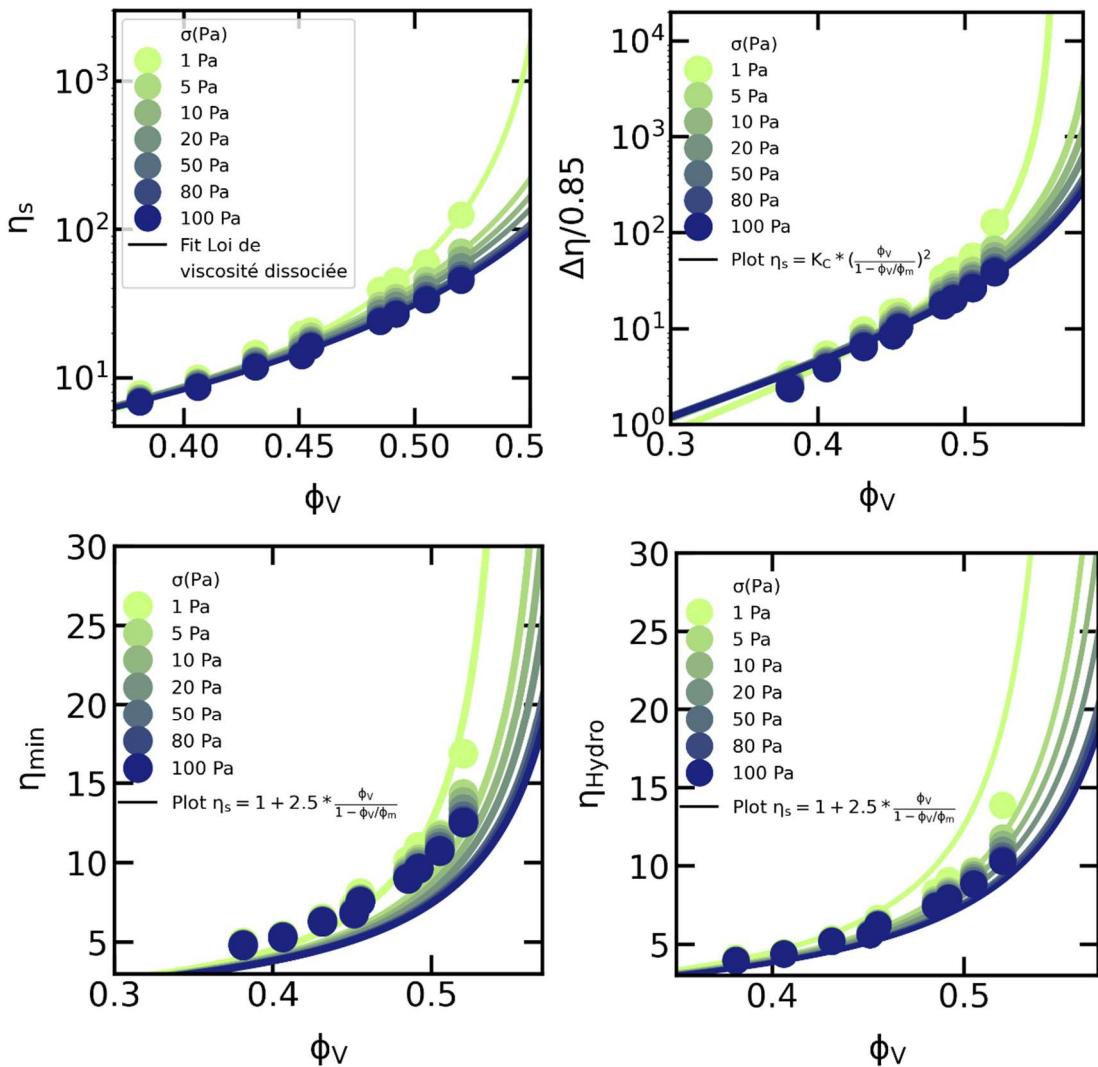


Figure 81 - Fit de la loi de viscosité dissociée hydro/contact pour le système de TS80

Les résultats du fit de la viscosité stationnaire et des plots de  $\eta_C$ ,  $\eta_{min}$  et  $\eta_H$  pour le système de TS80 sont proposés en Figure 81. Les paramètres  $\phi_m(\sigma)$  et  $K_{contact}(\sigma)$  de ces fits sont présentés en Figure 82, où  $\phi_m(\sigma)$  obtenue avec cette loi phénoménologique est comparée aux valeurs de  $\phi_m(\sigma)$  déduites du modèle de Maron-Pierce.

Pour le fit de la viscosité stationnaire, il semble robuste sur toute notre gamme de contraintes et de fractions volumiques. On rappelle qu'ici, on a imposé  $[\eta] = 5/2$ . Sur la Figure 82 on voit que la fonction  $\phi_m(\sigma)$  obtenue est très similaire à celle obtenue par un fit de Maron-Pierce. Empiriquement, nous sommes aperçus que la fonction  $\phi_m(\sigma)$  déduite du modèle de Maron-Pierce était proche de la fonction inverse des contraintes seuil  $\sigma_c^{-1}(\phi_V)$ . En ce sens, se rapprocher des valeurs obtenues par le modèle de Maron-Pierce est plutôt un résultat positif.

Pour ce qui est du paramètre  $K_{contact}(\sigma)$ , il est comparable à la fonction  $\alpha^0(\sigma)$  des travaux expérimentaux de F. Blanc et al. par exemple. Dans le cas de suspensions de sphères rigides frictionnelles, les auteurs trouvent que  $\alpha^0(\sigma)$  est une fonction croissante  $\alpha^0(\sigma) \in [1 ; 1.2]$ . Dans notre cas,  $K_{contact}$  est aussi une fonction croissante de  $\sigma$  et dont les valeurs sont proches de  $1/\phi_m^2(\sigma)$ .

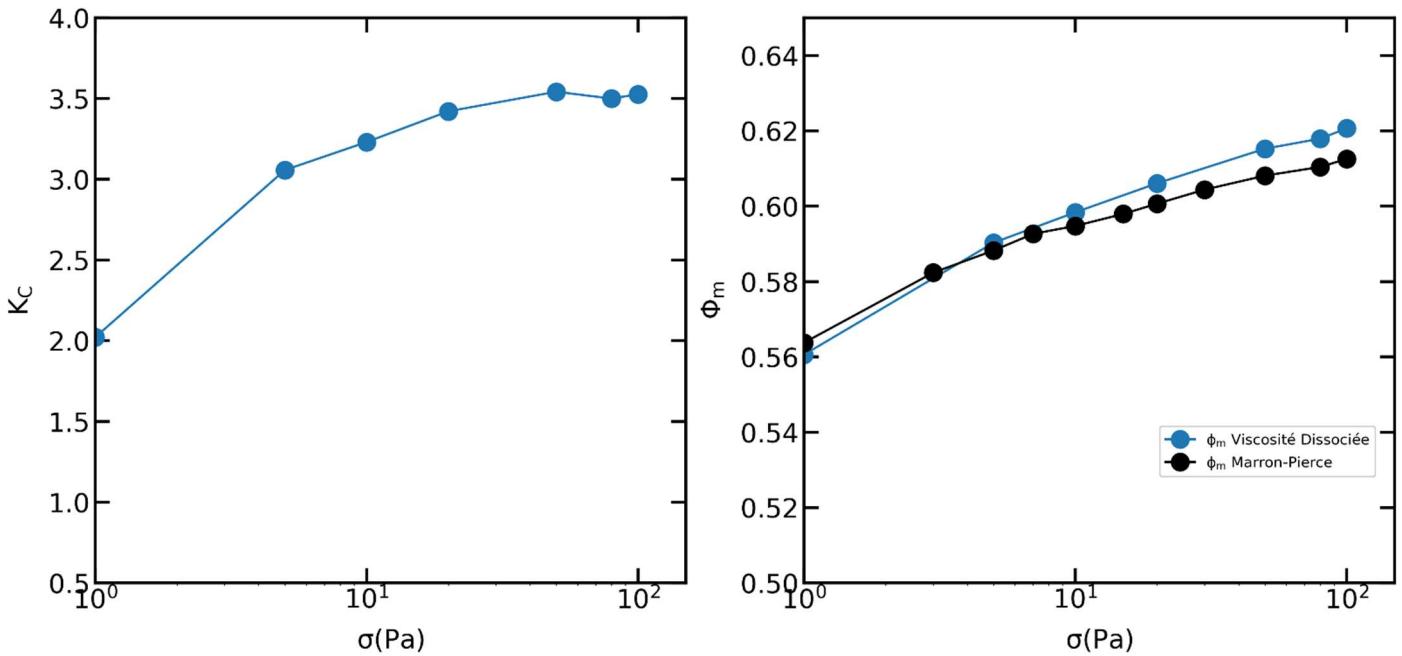


Figure 82 - Résultats des fits du modèle de viscosité dissociée pour les TS80

Figure 81, on peut voir les tracés de  $\eta_C^{modèle}$  et  $\eta_H^{modèle}$  avec les paramètres obtenus en superposition des valeurs expérimentales de  $\eta_{min}$ ,  $\eta_C$  et  $\eta_H$ . Ainsi on peut voir que notre loi phénoménologique représente correctement les valeurs de  $\eta_C$  et  $\eta_H$  déduites des expériences d'inversion sauf à basses contraintes où il semble y avoir un petit écart. De même pour la partie hydrodynamique le tracé du modèle se superpose à  $\eta_H$  assez correctement sauf pour la plus basse contrainte.

Afin de confirmer notre avis positif sur ce modèle, nous réalisons la même analyse sur notre système de référence, les suspensions de sphères de verre. Une nouvelle fois nous fixons  $[\eta] = 5/2$  et nous fittons la viscosité stationnaire avec notre modèle. Le ré-

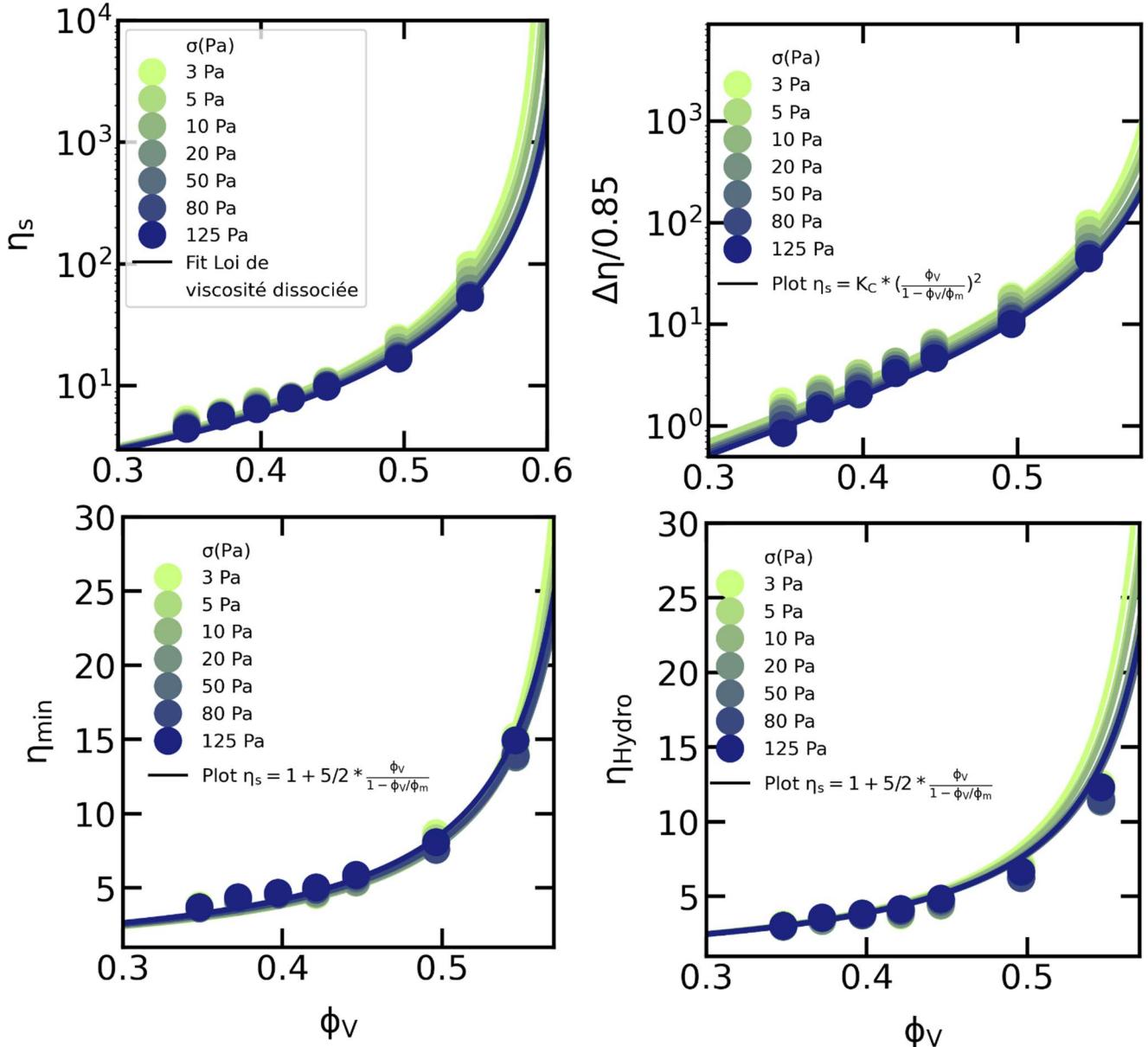


Figure 83 - Fit de viscosités de suspensions de verre par le modèle de viscosité dissociée

sultat de ce fit ainsi que les tracés de  $\eta_C^{mo}$  et  $\eta_H^{modèle}$  avec les paramètres obtenus en superposition des valeurs expérimentales de  $\eta_{min}$ ,  $\eta_C$  et  $\eta_H$  sont proposés en Figure 83. Nous traçons en Figure 84 les résultats des paramètres de fit en fonction de la contrainte. Une nouvelle fois les fits semblent robustes et on retrouve comme résultat une fonction  $\phi_m(\sigma)$  qui semble proche de celle obtenue par un fit de modèle de Maron-Pierce. Pour  $K_{contact}(\sigma)$ , il décroît très légèrement avec la contrainte, exactement comme le

$\alpha^0(\sigma)$  obtenu par un fit de Maron-Pierce (Voir chapitre III.2). A noter cette fois que  $K_{contact}(\sigma) * \phi_m^2(\sigma)$  se situe plutôt autour de 0.65.

Les tracés de  $\eta_C^{modèle}$  et  $\eta_H^{modèle}$  (Figure 83) montrent une corrélation avec les résultats expérimentaux encore meilleure que pour les TS80. Notamment à basse fraction volumique  $\eta_H$  et  $\eta_H^{modèle}$  se superposent parfaitement. De même que pour  $\eta_C$  et  $\eta_C^{modèle}$  à haute fraction volumique.

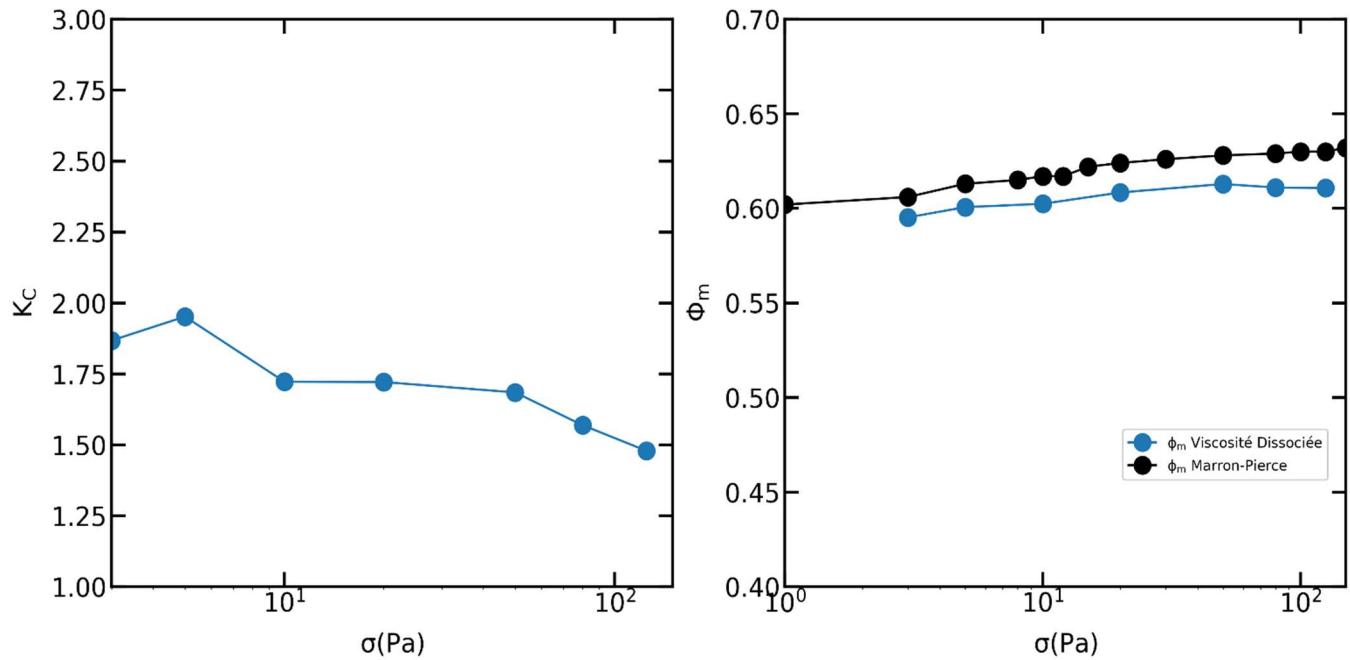


Figure 84 - Résultats des fits du modèle de viscosité dissociée pour les particules de verre

En conclusion, il semble possible d'utiliser un modèle de viscosité dissociée qui s'écrit comme la somme d'une viscosité hydrodynamique et d'une viscosité de contact pour obtenir un modèle de fit convaincant. Ce modèle pourrait permettre de fitter la viscosité au minimum ainsi que l'amplitude des inversions indépendamment puisqu'il se décompose en deux limites.

- Quand  $\phi_V \rightarrow 0 \Rightarrow \eta_s \approx \eta_H^{modèle} \approx 1 + [\eta]\phi_V$ , on retrouve le modèle d'Einstein.
- Quand  $\phi_V \rightarrow \phi_m \Rightarrow \eta_s \approx \eta_C^{modèle} \approx K_{contact}(\sigma) \frac{\phi_m(\sigma)^2}{(1 - \frac{\phi_V}{\phi_m(\sigma)})^2}$ , on retrouve un modèle proche de celui proposé par Maron-Pierce.

L'équation du modèle a une double dépendance en  $\phi_V$  et  $\phi_V/\phi_m$  qui permet de tenir compte à la fois des grandes différences de fractions volumiques parfois mises en jeu dans les expériences et d'aider les numériciens à fitter leurs données.

Par ailleurs, on retrouve avec ce modèle une fonction  $\phi_m(\sigma)$  très proche de celle obtenue par l'équation Maron-Pierce. Ce fait semble anecdotique cependant la fonction  $\phi_m(\sigma)$  est un paramètre physique mesurable de nos suspensions puisqu'il correspond à la fonction inverse de  $\sigma_c(\phi_V)$  qui est la valeur du seuil d'écoulement à une fraction volumique donnée. Empiriquement, la fonction  $\phi_m(\sigma)$  déduite du modèle de Maron-Pierce s'est avérée très similaire à la fonction inverse de  $\sigma_c(\phi_V)$ , il est donc rassurant de trouver avec notre modèle des  $\phi_m(\sigma)$  similaires. Contrairement au modèle de Maron-Pierce, le modèle de viscosité dissociée permet de fitter sur une large gamme de  $\phi_V/\phi_m$  nos viscosités. De plus, il permet d'expliquer pourquoi nos viscosités au minimum semblent colapsers non pas en  $\phi_V$  mais en  $\phi_V/\phi_m$ . Ce résultat reste néanmoins très surprenant. En effet, les travaux numériques semblent plutôt tendre vers une viscosité hydrodynamique peu ou pas sensible à la fraction volumique de Jamming. Il est d'ailleurs difficile d'imaginer une viscosité hydrodynamique qui diverge en  $\phi_V = \phi_m$ . Malgré cela, la qualité avec laquelle notre modèle phénoménologique prédit la différence entre contribution hydrodynamique et la contribution de contact invite à penser qu'il peut être utilisé avec confiance et ce, même sans forcément réaliser d'inversion.

### 1.3 Suspensions frictionnelles adhésives de PDMS

Les suspensions de particules sphériques frictionnelles sont des systèmes dont la réaction à une inversion de cisaillement commence à être bien connue. Le cas des suspensions de particules sphériques frictionnelles et adhésives est tout autre. En effet, la présence d'adhésion ajoute une force normale attractive au moment de la séparation des particules. Cette force peut engendrer des différences lors d'une inversion de la contrainte. Contrairement au caractère frictionnel qui ne varie que très peu avec l'élasticité des particules, l'impact de l'adhésion est très sensible à la surface de contact entre les particules et donc au module d'Young. Nous montrons dans le chapitre III.2 que la contrainte caractéristique d'adhésion mesurée en rhéologie (comme le prédisent les travaux de JKR) ne dépend pas de l'élasticité des particules. Cependant nous observons une très forte diminution de  $\phi_m(0)$  quand le module d'Young diminue.

Dans le cas de particules frictionnelles peu adhésives de verre (chapitre IV.1), nos travaux sur les inversions de cisaillement ne montrent aucune différence avec un comportement frictionnel classique.

Dans le but de mettre en évidence des potentielles différences qui pourraient apparaître lors de l'augmentation du caractère adhésif d'une suspension, nous allons procéder à des expériences d'inversion de cisaillement sur des systèmes mous de sphères adhésives. En l'occurrence nous avons fabriqué (chapitre III.1) deux types de sphères de PDMS d'une centaine de microns de diamètre et de module d'Young  $E=1.8$  MPa (appelé PDMS mou) et  $E=15$  MPa (appelé PDMS dur). La physico-chimie de ces systèmes étant identique, leur comparaison nous permet de mettre en évidence l'impact de l'élasticité dans des systèmes de particules frictionnelles adhésives (chapitre III.2).

Nous commençons par tracer, pour plusieurs fractions volumiques, des inversions à 20 Pa avec des suspensions de particules de PDMS mou (Figure 85). Au niveau de la forme globale de la figure d'inversion, elle semble classique à un détail près, lorsque l'on zoomé sur la première partie de la courbe (voir insert), elle présente un appendice. Celui-ci est le marqueur de l'élasticité des particules et représente la relaxation des forces de contact entre celles-ci. C'est la première fois que l'appendice est observé expérimentalement. Il est présent dans tous nos systèmes élastiques et sera étudié dans une sous-partie dédiée. A part cela, les inversions semblent classiques mais présentent un transitoire marqué même à faible fraction volumique en comparaison des systèmes de sphères rigides. En effet, ici, pour  $\phi_V = 0.225$  le minimum reste visible alors que pour des sphères rigides, il disparaissait quand  $\phi_V < 0.3$ . Cette observation semble aller dans le sens d'une variation de l'amplitude d'inversion contrôlée par le rapport  $\phi_V/\phi_m$ .

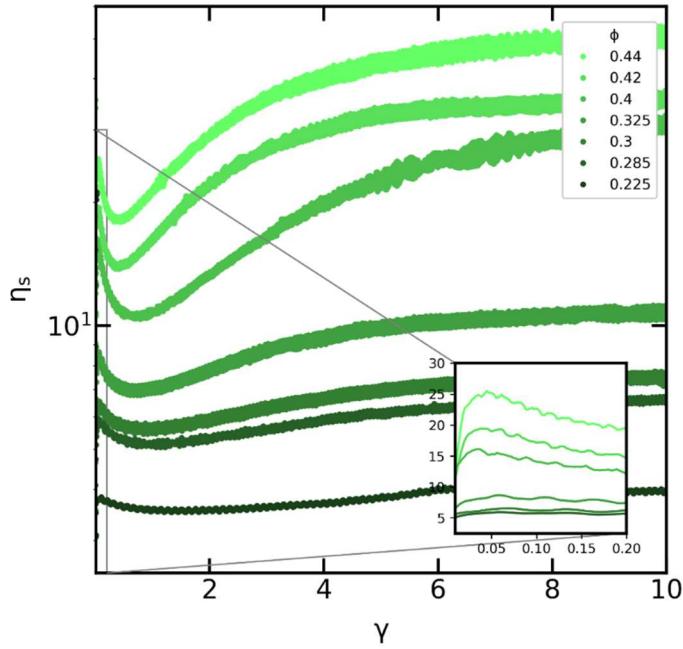


Figure 85 - Inversion de cisaillement à  $\sigma = 20$  Pa pour plusieurs fraction volumique (PDMS mou)

Pour les PDMS dur, la forme des courbes est quasiment identique avec simplement des valeurs de viscosités différentes. L'appendice est encore une fois visible et sera aussi discuté dans une sous-partie dédiée.

Figure 86, on trace cette fois l'évolution des inversions d'une suspension de PDMS mou à une fraction volumique donnée pour de multiples contraintes. On peut notamment voir que  $\eta_{min}$  semble plus rhéofluidifiant que dans le cas des systèmes précédents. De même la viscosité stationnaire semble plus rhéofluidifiante.

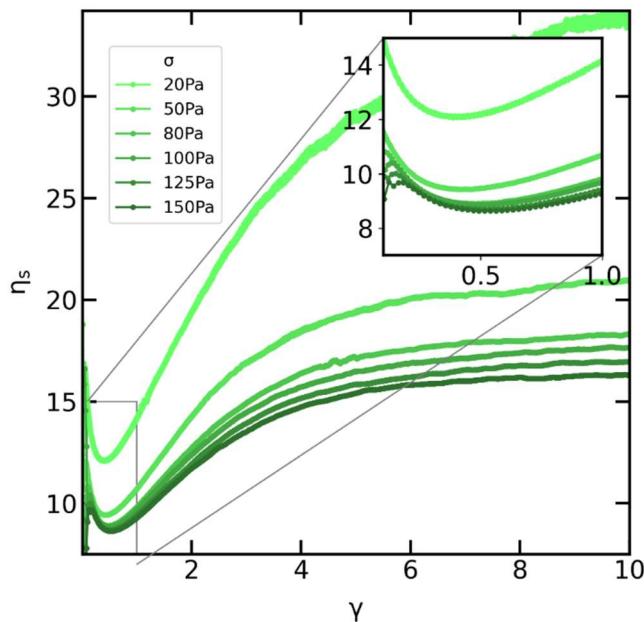


Figure 86-1 - Inversion de cisaillement à  $\phi_V = 0.423$  pour plusieurs contraintes (PDMS mou)

Sur la figure 86-2, on trace des résultats d'inversion pour une suspension concentrée ( $\phi_V = 0.4$ ) à trois contraintes, une très inférieure à la contrainte d'adhésion ( $\sigma_{adh} \approx 10Pa$ ), une égale à la contrainte d'adhésion et une supérieure à la contrainte d'adhésion. Quelque chose de particulier se produit alors, on voit que lorsque  $\sigma < \sigma_{adh}$ , après l'inversion, la viscosité semble ne pas remonter jusqu'à sa valeur stationnaire précédente. Dans le cas  $\sigma \approx \sigma_{adh}$ , la viscosité remonte selon deux régimes, un premier (dans la zone verte) jusqu'à un palier puis un second jusqu'à atteindre l'état stationnaire d'avant inversion. Lorsque  $\sigma > \sigma_{adh}$ , il n'y a qu'un seul régime, classique, qui fait remonter la viscosité sur une déformation d'environ 10.

Nous avons observé ce phénomène pour nos deux systèmes adhésifs, et de façon plus marquée dans le cas du PDMS mou. Nous l'observons aussi dans le cas de suspensions adhésives de sphères de polymères (PEHA , PiBa) dans une étude extérieure à cette thèse. Il semblerait donc que cela soit un marqueur important du caractère adhésif d'un système.

La présence d'adhésion dans une suspension est responsable de la création de clusters. Plus la contrainte est faible et plus le nombre de sphères impliquées dans ces clusters est grand. Dans le cas  $\sigma < \sigma_{adh}$ , l'inversion du cisaillement pourrait détruire en partie ces clusters via la relaxation des forces de contact d'une part et la séparation de la microstructure d'autre part. Il n'y a cependant pas de raison pour que la cinétique de création de ces clusters soit identique à la cinétique de reconstruction de la microstructure. De ce fait, la microstructure peut se reconstruire en quelques déformations (i.e.  $\gamma \approx 10$  ici) mais l'état stationnaire atteint sera différent de l'état d'avant inversion. Par la suite, l'écoulement de la suspension permettra de recouvrir lentement la viscosité en créant des clusters (cette étape n'est pas présente dans le cas  $\sigma = 4$  Pa car le temps attendu pour atteindre ces déformations aurait été trop long).

Dans le cas  $\sigma \approx \sigma_{ad}$  , le phénomène semble être le même que précédemment mais simplement avec une cinétique de reconstruction des clusters plus rapide (en déformation du moins). En effet, il semble que dans la zone verte (i.e.  $\gamma < 10$ ), la cinétique de remontée ressemble à une inversion classique. Cependant, on voit que la viscosité ralentit sa montée pour une valeur très inférieure à l'état stationnaire précédent. Ensuite, pour  $\gamma > 10$ , il semble qu'un second régime prenne place, probablement celui de la création de clusters. Une fois tous les clusters reconstruits, la viscosité est la même qu'avant l'inversion.

Finalement dans le cas  $\sigma > \sigma_{adh}$ , l'inversion est classique et la viscosité atteint un état stationnaire pour  $\gamma \approx 10$ , là où semble commencer un ‘second régime’, pour les deux autres contraintes  $\sigma \lesssim \sigma_{adh}$ .

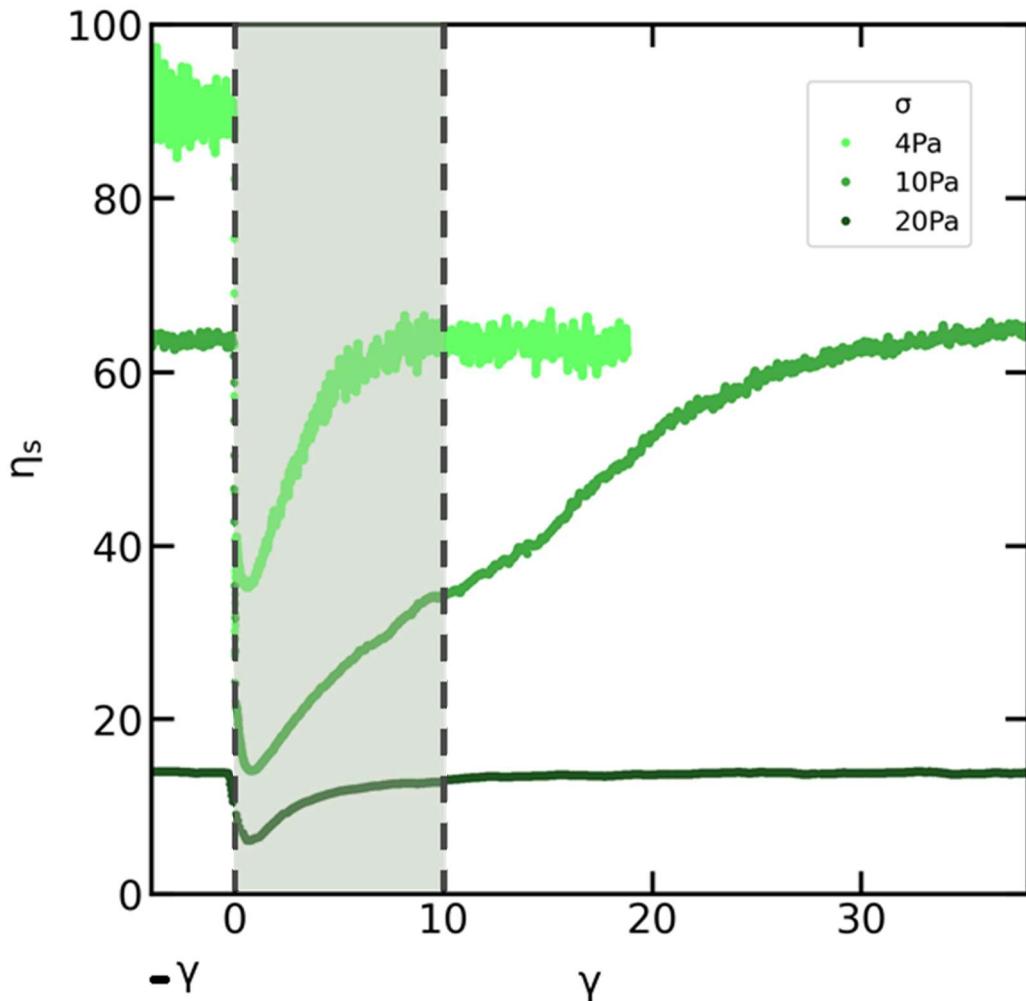


Figure 86-2 - Inversion de cisaillement à  $\phi_V = 0.4$  pour plusieurs contraintes (PDMS mou)

La présence de ce phénomène amène deux conclusions. La première est que pour des contraintes trop faibles, là où il nous est impossible de complètement recouvrir la viscosité, nous n'étudierons pas les inversions. Concrètement, nous nous arrêterons à  $\sigma = 7$  Pa et parfois avant dans le cas de suspensions très concentrées.

La seconde conclusion est que dans le cas où ce phénomène n'apparaît pas, on pourra dire que l'adhésion ne modifie pas la viscosité via la création de clusters. Cette conclusion nous sera utile dans le cas des suspensions de particules cubiques.

Si l'on revient sur notre proposition d'une nouvelle méthode pour trouver  $\phi_m(\sigma)$  basée sur la variation de la déformation au minimum de viscosité en fonction de la fraction volumique, elle revient à dire que pour des systèmes dont la fonction  $\phi_m(\sigma)$  varie

beaucoup (ce qui est le cas pour les suspensions de PDMS, voir chapitre 2), la position du minimum à une fraction volumique donnée devrait varier de façon significative quand  $\sigma$  varie contrairement aux cas des suspensions de sphères rigides uniquement frictionnelles. Il semble que cela soit le cas pour nos deux systèmes de particules molles frictionnelles adhésives, la Figure 86-1 montre que la position des minimums varie sensiblement

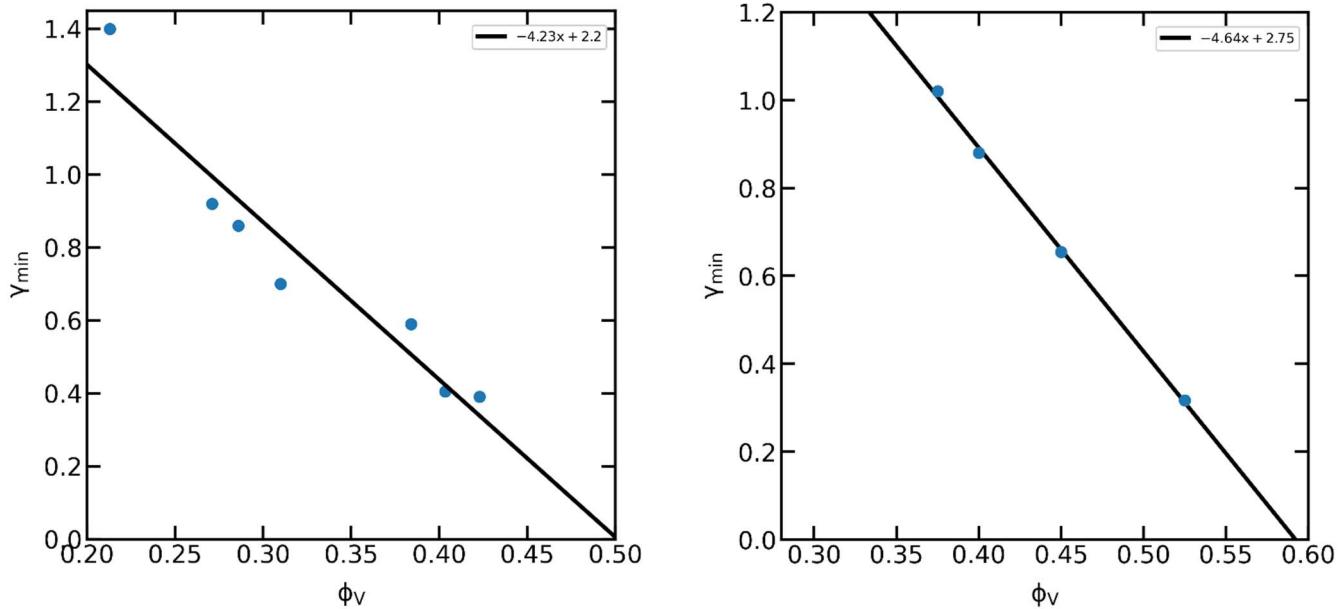


Figure 87 - Position des minima en fonction de  $\phi_V$  pour  $\sigma = 20$  Pa (PDMS mou à Gauche / PDMS dur à Droite)

avec la contrainte, notamment  $\gamma_{min}$  augmente quand  $\sigma$  augmente.

Nous traçons Figure 87 la position des minimums en fonction de la fraction volumique pour nos deux systèmes à  $\sigma = 20\text{Pa}$ , ainsi il semble possible de fitter cette courbe avec une droite affine qui croise l'axe des abscisses pour une fraction volumique proche de  $\phi_m$ . Cependant, on peut voir que les valeurs sont plus bruitées dans le cas du PDMS mou, certainement en raison de la très forte adhésion qui rend difficile la définition du minimum. Malgré le bruit, la courbe semble croiser l'axe des abscisses en  $\phi_C(20\text{ Pa})=0.52$  ce qui est proche de  $\phi_m(20\text{ Pa})=0.522$ .

On choisit le système de PDMS dur dont les résultats sont moins bruités pour réaliser une étude plus complète de la position des minimums à  $\sigma$  et  $\phi_V$  donnés. Sur la Figure 88 on observe que  $\gamma_{min}$  tend vers zéro pour des valeurs  $\phi_V = \phi_C$  en respectant approximativement la formule  $1.04 * \phi_C = \phi_m$  comme dans le cas des TS80 et du verre. Ceci tend à dire que la position des minimums d'inversion même en présence d'adhésion, peut permettre de trouver la fonction  $\phi_m(\sigma)$ .

Cette méthode permet de s'affranchir d'un problème très fréquent avec les suspensions adhésives et/ou colloïdales : la thixotropie. En effet il est parfois difficile de définir correctement et avec précision la valeur de la viscosité stationnaire. La microstructure étant dépendante de la fabrication et de la destruction de clusters, elle peut mettre du temps (ou plutôt des déformations) à complètement se former pour atteindre son état stationnaire. L'inversion permet ici de s'affranchir au moins partiellement de la valeur de la

viscosité stationnaire. La mesure de la viscosité stationnaire peut donc s'avérer longue et délicate, en particulier à petites contraintes pour lesquelles le temps qui correspond à une déformation devient trop grand pour permettre la mesure. Or nous avons observé que l'état qui précédait une inversion de cisaillement avait peu d'influence sur les caractéristiques ( $\eta_{min}$ ,  $\gamma_{min}$ ) du transitoire. Il est donc sans doute plus facile de déduire  $\phi_m$  de la mesure de  $\gamma_{min}$  que de la mesure de  $\eta_s$ . Cependant cette méthode possède aussi ses faiblesses, elle nécessite de corriger correctement l'inertie ainsi que l'inhomogénéité du taux de cisaillement en plan-plan.

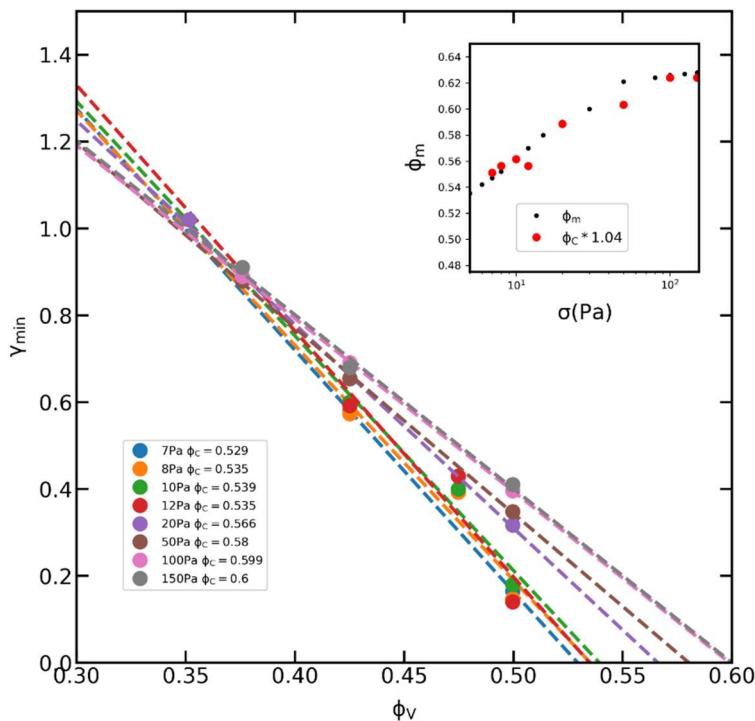


Figure 88 - Position des minimas d'inversion en fonction de la fraction volumique (comparaison des valeurs de Jamming en insert) (PDMS dur)

Contrairement aux cas frictionnels sans adhésion que nous avons vu avant, le modèle de viscosité dissociée ne permet pas de décrire de façon satisfaisante la variation de la viscosité hydrodynamique notamment à basses contraintes. Il prédit cependant correctement la variation de la viscosité de contact des deux systèmes. Ce phénomène pourrait provenir encore une fois de la présence de clusters à basse contraintes qui font probablement varier le rapport contact/hydrodynamique dans la viscosité. L'analyse des viscosités par le modèle de viscosités dissociées ne sera donc pas discutée.

Cependant, afin de comparer de façon globale les viscosités d'inversion entre PDMS mou, PDMS dur et suspensions frictionnelles classiques on trace les résultats obtenus avec les particules de PDMS dur et de PDMS mou indépendamment sur la courbe universelle (Figure 91 A, B et C). On voit qu'à  $\phi_V$  donnée (Chaque fraction volumique correspond

à une couleur donnée), la variation de  $\phi_m$  avec la contrainte ne permet pas un alignement des points sur la courbe ni même un alignement des fractions volumiques entre elles. Ceci tend à laisser penser qu'il existe une dépendance en  $\phi_V$  en plus de la dépendance en  $\phi_V/\phi_m$ . La présence de clusters pourrait encore une fois être à l'origine de ce phénomène mais ce n'est qu'une supposition et il faudra améliorer grandement notre compréhension des systèmes adhésifs pour le savoir.

Néanmoins, la forme globale des courbes semble être proche de la courbe universelle à part à basses contraintes pour les PDMS mou, où la contribution des forces de contact est supérieure à celle d'une suspension frictionnelle classique.

Concrètement, dans le cas des suspensions de PDMS cette courbe dite universelle permet d'obtenir la fonction  $\phi_m(\sigma)$  avec une précision d'environ 5% en réalisant des inversions de cisaillement avec une seule suspension à  $\phi_V$  donnée. Ainsi, l'utilisation de la courbe universelle peut éventuellement présenter un intérêt concret pour évaluer la fraction de blocage et sa variation avec la contrainte. Cependant l'alignement médiocre des points montre que l'adhésion et la friction ne peuvent pas être traitées sur le même plan et qu'il reste à mieux comprendre l'effet de l'adhésion sur la réponse d'une suspension à une inversion de cisaillement.

En conclusion, le comportement transitoire des suspensions de particules adhésives frictionnelles est assez similaire à celui de suspensions purement frictionnelles à grandes contraintes et grandes fraction volumique.

Lorsque  $\sigma < \sigma_{adh}$ , des différences sur le transitoire apparaissent ainsi que des différences sur les rapports de viscosité hydrodynamique et de contact à  $\phi_V/\phi_m$  donné. Il semble donc que les inversions de suspensions adhésives ajoutent une complexité au problème que seul une meilleure compréhension du contact adhésif pourra régler.

## Chapitre IV. Inversion de cisaillement (shear reversal)

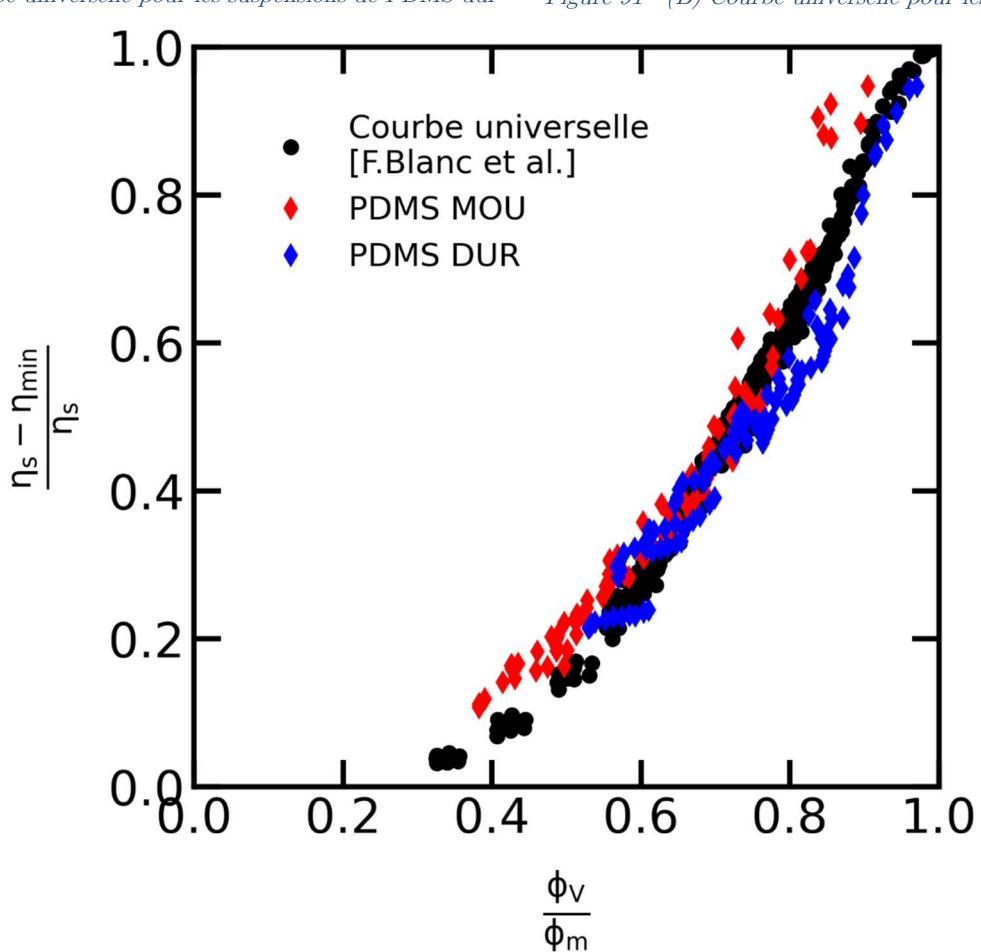
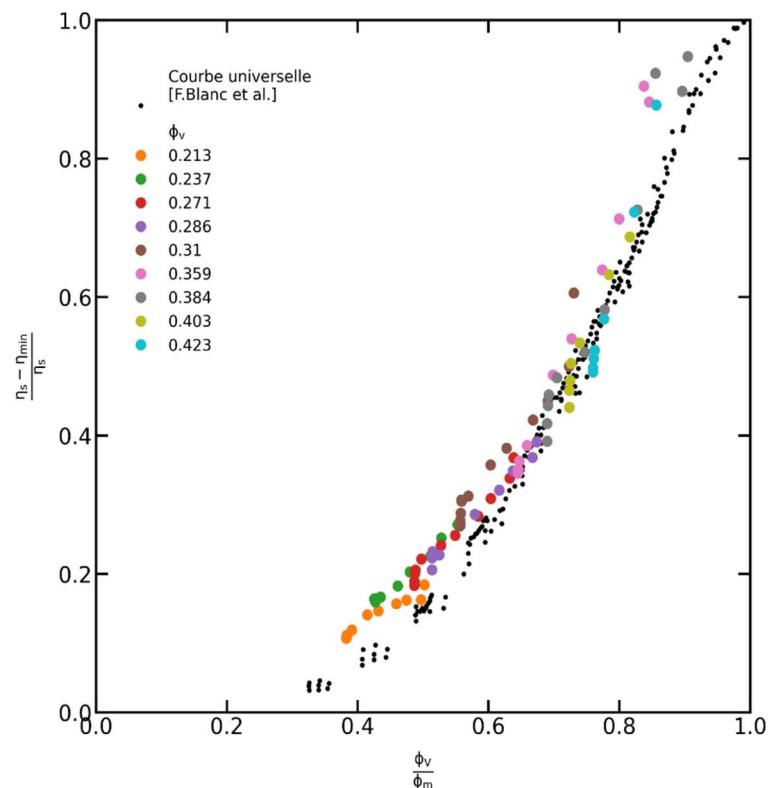
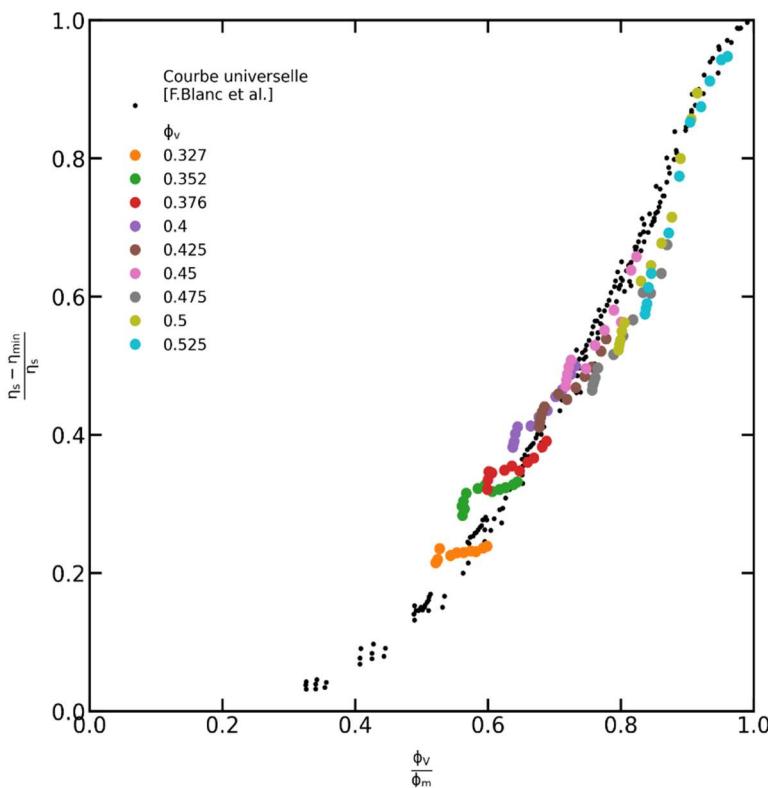


Figure 91 - (C) Courbe universelle superposée PDMS mou/Dur

## 1.4 Cas des particules cubiques

Dans le cadre de notre étude sur la variation des propriétés d'écoulement d'une suspension en fonction de la forme, nous avons fabriqué des cubes en résine époxy photoréticulable [résine SUEX, Micro Resist] de trois types différents,  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  (29% en masse),  $150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$  (60% en masse) et  $110\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  (11% en masse). Ces cubes ont été immergés dans une huile suspendante de densité identique et de viscosité  $\eta_o = 1.055 \text{ Pa.s}$  [Cargill]. Les expériences de rhéologie sont réalisées avec une géométrie plan-plan de diamètre 40 mm dont les parois ont été sablées avec des billes de verre d'environ  $100\mu\text{m}$ . Cette rugosité des parois permet d'éviter le glissement induit par la structuration des particules aux parois potentiellement très présente dans le cas d'un système de cubes qui peuvent facilement s'ordonner.

Dans le chapitre sur le comportement stationnaire de ces suspensions, nous avons pu

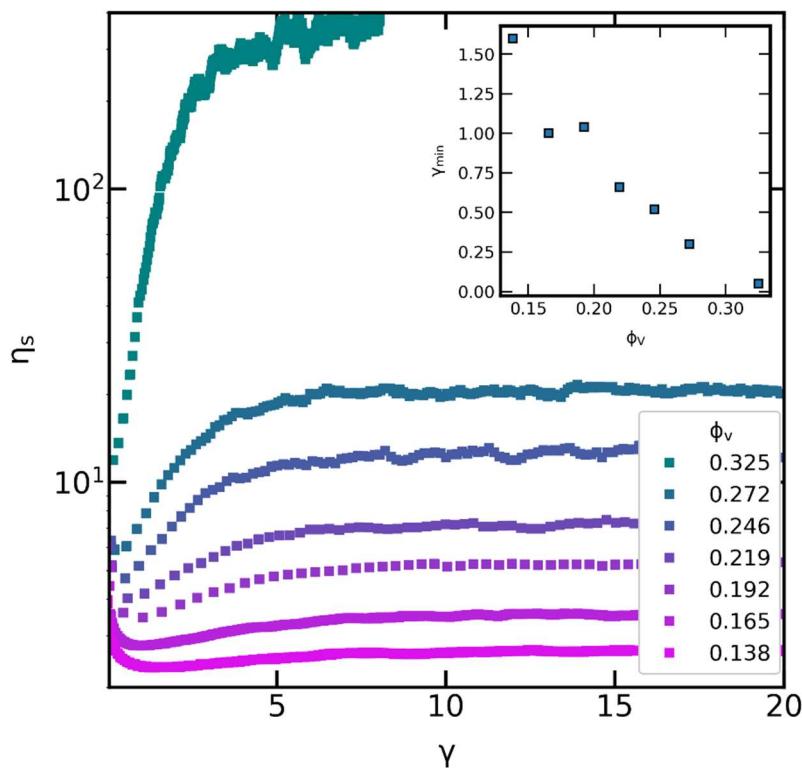


Figure 92 - Inversion de cisaillement de suspensions de particules cubiques à une contrainte de 20 Pa pour de multiples  $\phi_V$

voir que celles-ci respectaient de façon quasi parfaite la loi de Maron-Pierce avec un paramètre  $\alpha(\sigma) \approx 1$ . De plus nous avons pu voir que les fractions volumiques maximales de Jamming  $\phi_m(\sigma)$  étaient très faibles et très resserrées (entre 0.32 et 0.355). Ce système reste toutefois frictionnel dans certaines de ses caractéristiques. Il convient maintenant de vérifier nos hypothèses ou au moins de les renforcer grâce à l'utilisation de la méthode d'inversion. Nous avons réalisé cette expérience sur une large gamme de fractions volumiques et de contraintes afin de faire varier le paramètre  $\phi_V/\phi_m$ . Nous pouvons voir sur la Figure 92 que  $\Delta\eta$  augmente très rapidement avec la fraction volumique. Dans le

cas de sphères rigides, une inversion de cisaillement ne sera visible/mesurable qu'à partir de  $\phi_V = 0.3 - 0.35$ , à l'inverse dans le cas des suspensions de cubes à  $\phi_V = 0.138$  il est possible d'observer une réponse transitoire de la viscosité. En insert de cette figure on peut voir que la position du minimum de l'inversion évolue linéairement avec la fraction volumique comme on l'observe pour les autres systèmes. Pour une fraction volumique donnée, l'impact de la contrainte semble quant à lui moins impressionnant. En effet Figure 93, la viscosité du minimum varie très peu avec la contrainte. De même, la déformation à laquelle se situe le minimum ne varie pas ou peu avec la contrainte ce qui va dans le sens de nos observations en stationnaire qui montraient un système plutôt newtonien.

La forme du transitoire et la position du minimum sont assez similaires à celles d'un

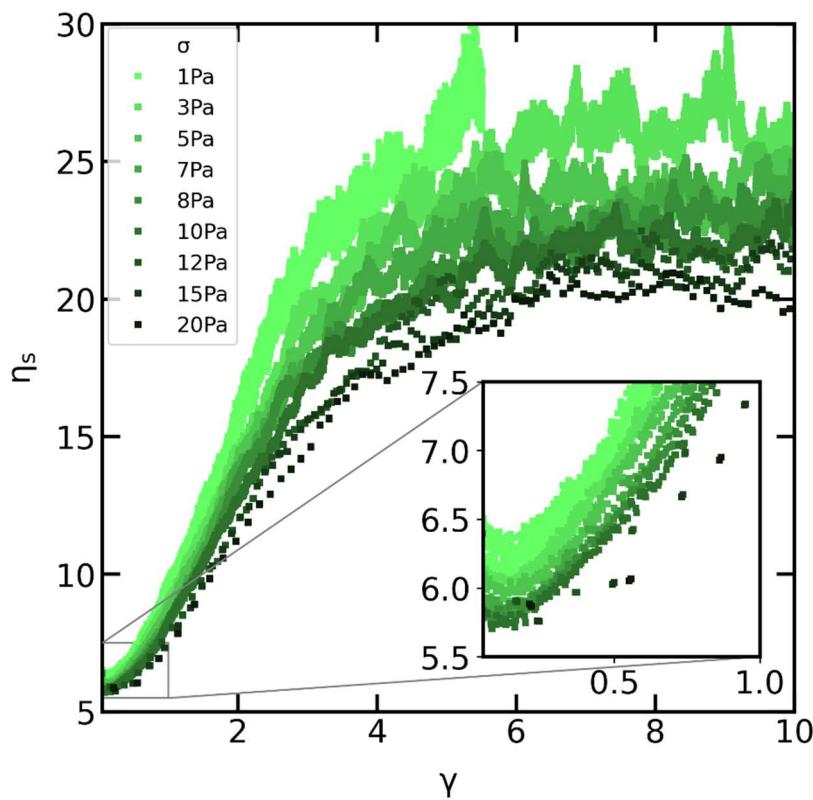


Figure 93 - Inversion de cisaillement de suspensions de particules cubiques à  $\phi_V = 0.272$

système frictionnel classique, cependant  $\Delta\eta$  est beaucoup plus grand pour une même fraction volumique.

Une remarque importante est que pour toutes les contraintes, les inversions de cisaillement ne présentent jamais deux régimes de remontée de la viscosité comme nous l'avons observé avec les suspensions adhésives de PDMS mou (Figure 86-2). On peut donc supposer que sur la gamme de contraintes étudiées, il n'y a pas d'impact de l'adhésion.

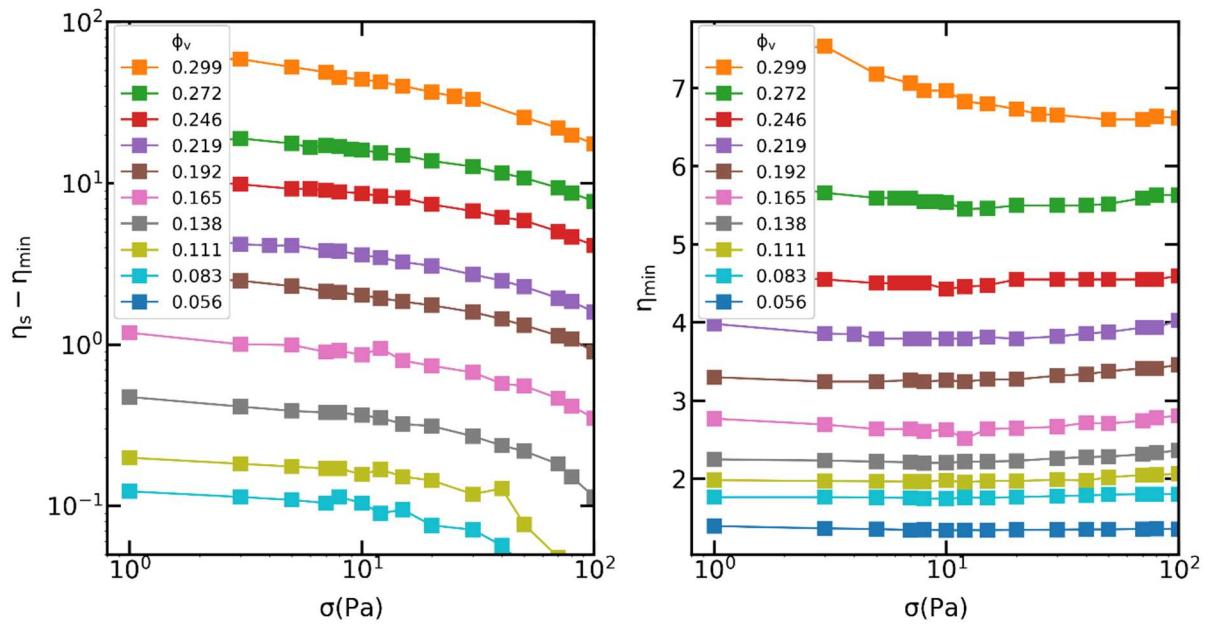


Figure 95 - Variation de l'amplitude et de la valeur du minimum pour des inversions de cisaillement dans des suspensions de particules cubiques

Pour en avoir le cœur net, nous commençons par étudier la variation de  $\Delta\eta$  et  $\eta_{min}$  avec la contrainte et la fractions volumiques (Figure 95). Sur cette figure,  $\Delta\eta$  montre une rhéofluidification assez légère tandis que  $\eta_{min}$  est à peu près constante sauf pour la plus grande fraction volumique.

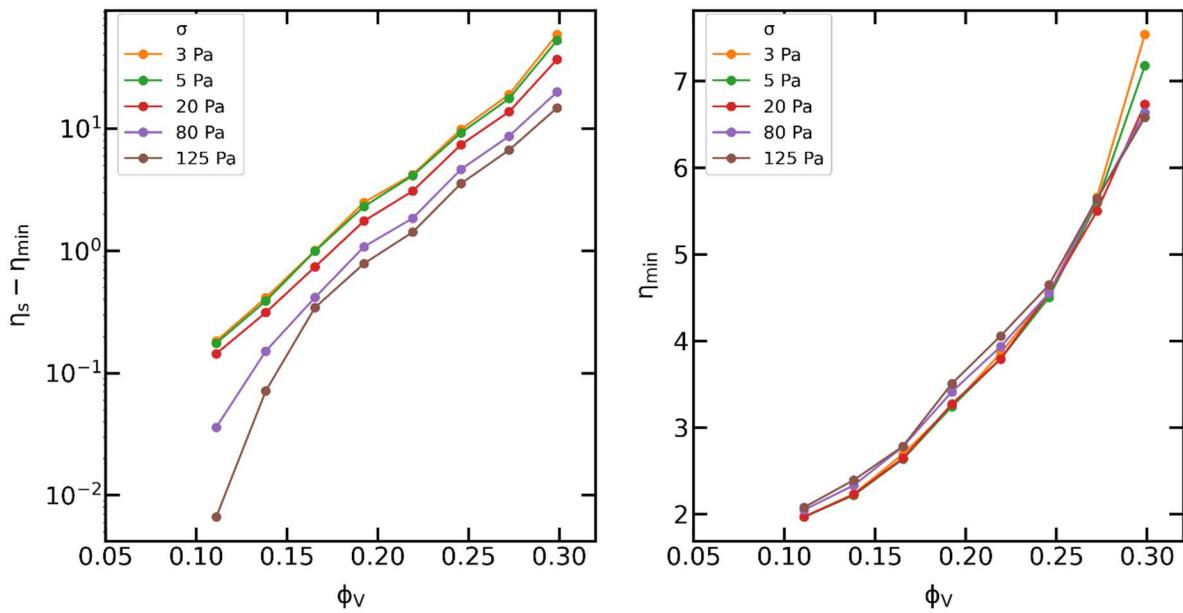


Figure 94 - Variation de l'amplitude et de la valeur du minimum pour des inversions de cisaillement dans des suspensions de cubes en fonction de la fraction volumique

Intéressons-nous maintenant à l'évolution de  $\Delta\eta$  et  $\eta_{min}$  avec la fraction volumique (Figure 94). Les viscosités semblent assez similaires à nos résultats précédents. Notamment,  $\Delta\eta$  augmente fortement avec  $\phi_V$  tandis que  $\eta_{min}$  subit une augmentation plus

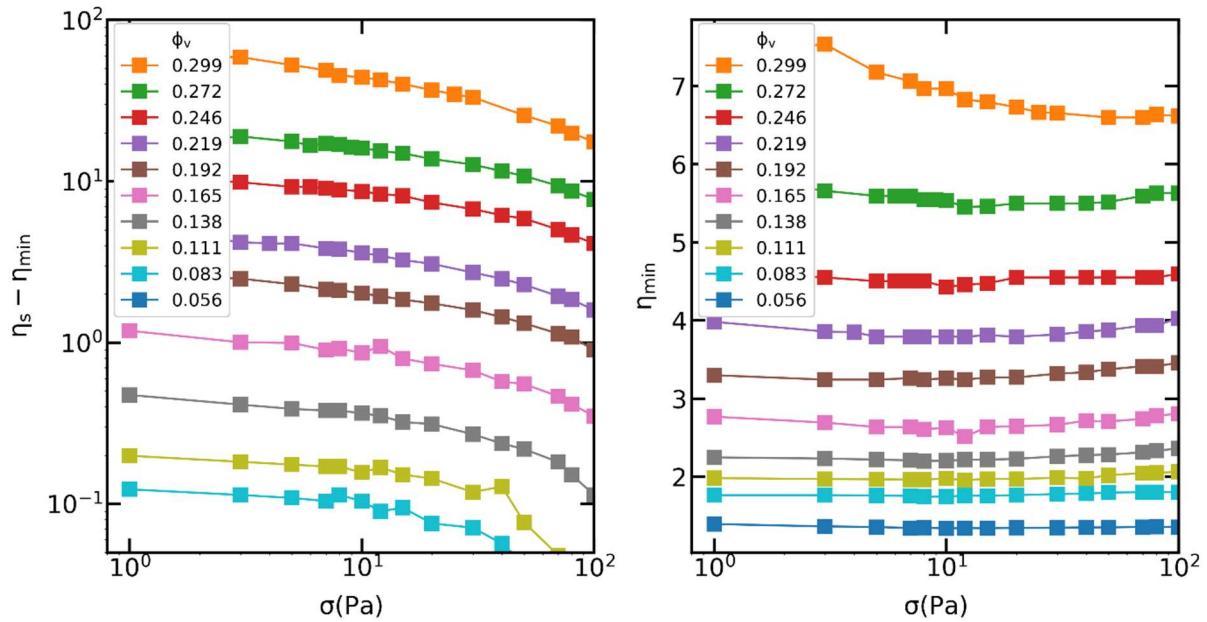


Figure 95 - Variation de l'amplitude et de la valeur du minimum pour des inversions de cisaillement dans des suspensions de particules cubiques

Pour en avoir le cœur net, nous commençons par étudier la variation de  $\Delta\eta$  et  $\eta_{min}$  avec la contrainte et la fractions volumiques (Figure 95). Sur cette figure,  $\Delta\eta$  montre une rhéofluidification assez légère tandis que  $\eta_{min}$  est à peu près constante sauf pour la plus grande fraction volumique.

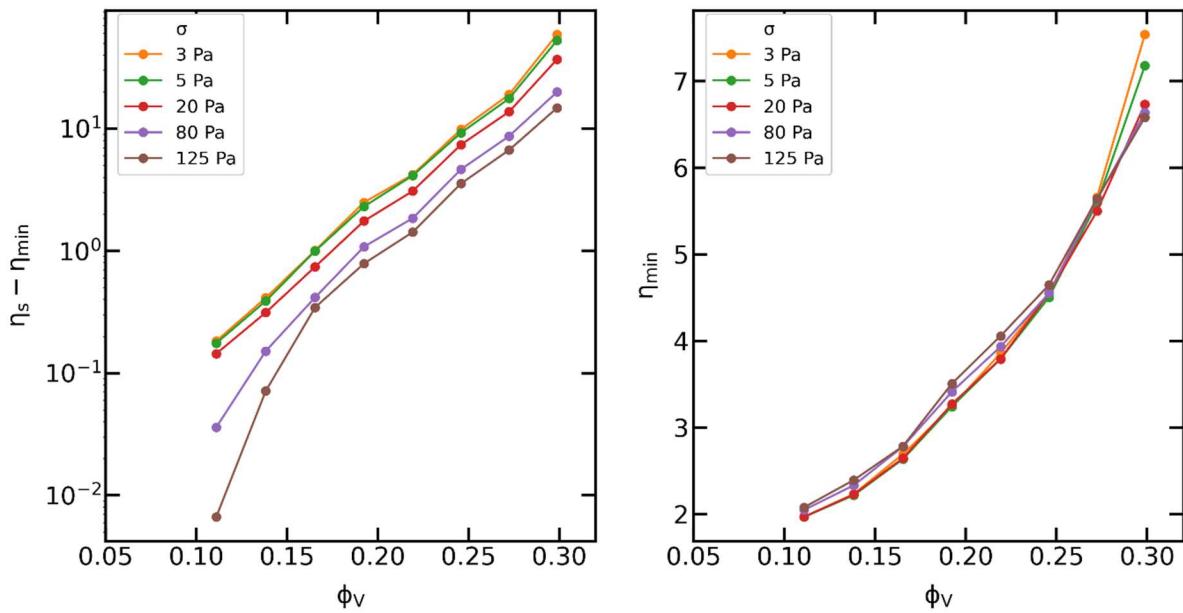


Figure 94 - Variation de l'amplitude et de la valeur du minimum pour des inversions de cisaillement dans des suspensions de cubes en fonction de la fraction volumique

Intéressons-nous maintenant à l'évolution de  $\Delta\eta$  et  $\eta_{min}$  avec la fraction volumique (Figure 94). Les viscosités semblent assez similaires à nos résultats précédents.

Notamment,  $\Delta\eta$  augmente fortement avec  $\phi_V$  tandis que  $\eta_{min}$  subit une augmentation plus légère. Comparons maintenant les valeurs de  $\Delta\eta$  et de  $\eta_{min}$  obtenues avec les suspensions de cubes aux valeurs que nous avions mesurées pour les autres systèmes.

Sur la Figure 96, on peut voir que la viscosité stationnaire ( $\eta_s$ ) se superpose parfaitement avec celle de nos autres systèmes quand elle est tracée en fonction de  $\phi_V/\phi_m$ . Ceci nous renvoie à notre résultat du fit du modèle de Maron-Pierce sur ces suspensions qui était quasi-parfait sur toute la gamme de fractions volumiques. En revanche, le tracé de  $\Delta\eta$  et de  $\eta_{min}$  en fonction de  $\phi_V/\phi_m$  permet de regrouper tous les points obtenus pour tous les systèmes sur une courbe unique mais l'épaisseur de celle-ci demeure importante.

En particulier, on voit clairement que pour les petites fractions volumiques, les valeurs de  $\Delta\eta$  à  $\phi_V$  donnée ne s'alignent pas sur une courbe unique et qu'il en va de même pour les valeurs de  $\eta_{min}$ . On peut donc se poser la question de la pertinence de notre modèle de viscosité dissociée dans ce cas ?

Ainsi nous réalisons un fit de la viscosité stationnaire des cubes avec le modèle de viscosité dissociée en utilisant nos résultats en régime dilué (voir chapitre III.3) pour en déduire  $[\eta] = 3.8 \pm 0.6$  et l'injecter dans le modèle (Figure 97). On voit ainsi que le modèle respecte correctement la viscosité stationnaire en prédisant des  $\phi_m(\sigma)$  presque identiques à ceux du modèle de Maron-Pierce. De plus on a  $K_C$  quasi constant comme le  $\alpha_0$  de Maron-Pierce. Cependant, le modèle prédit assez mal  $\eta_H$  et  $\eta_C$  indépendamment .

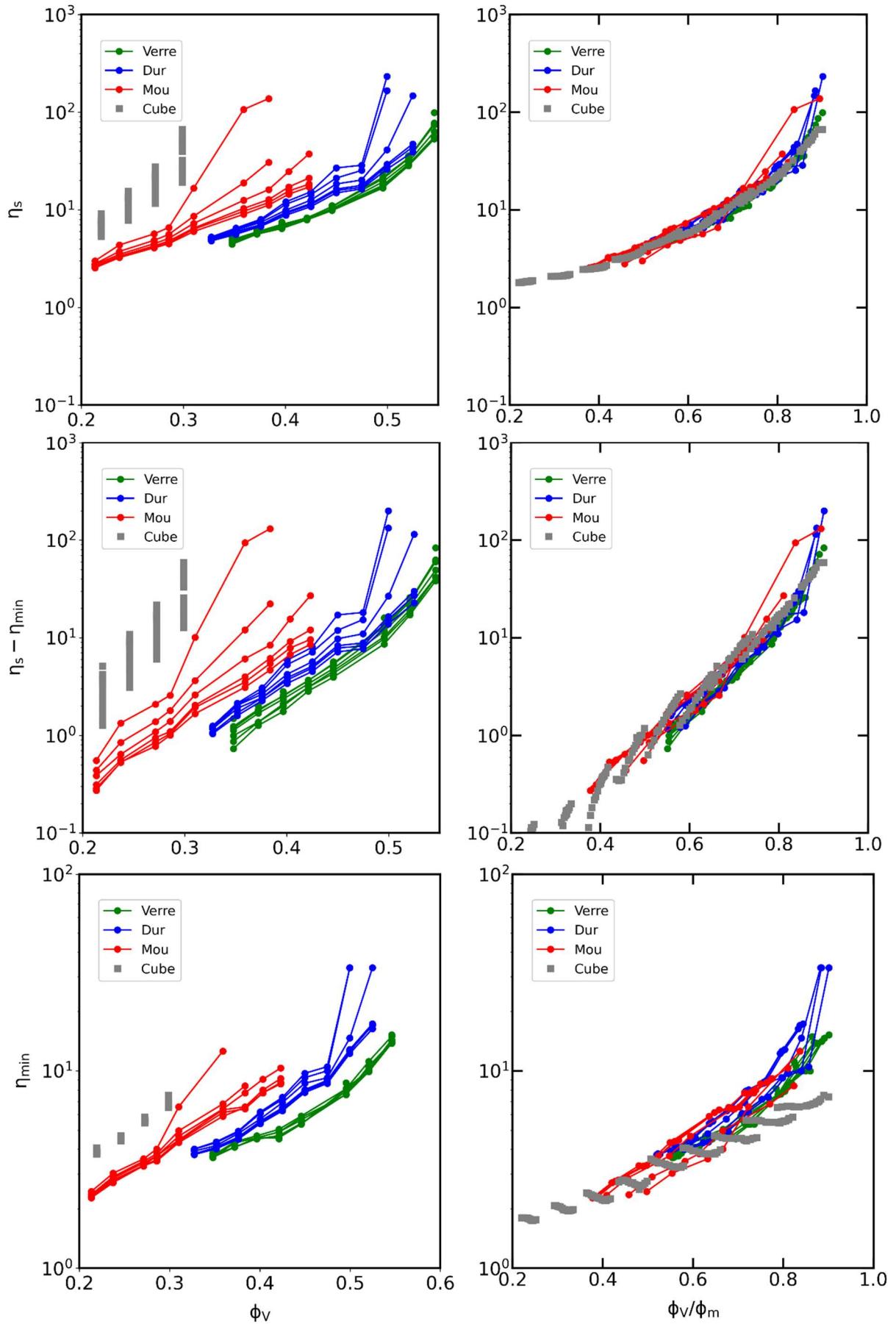


Figure 96 - Comparaison de  $\eta_s$ ,  $\Delta\eta$  et  $\eta_{min}$  en fonction de  $\phi_V$  et de  $\phi_V/\phi_m$  pour nos systèmes de Verre/PDMS/Cube

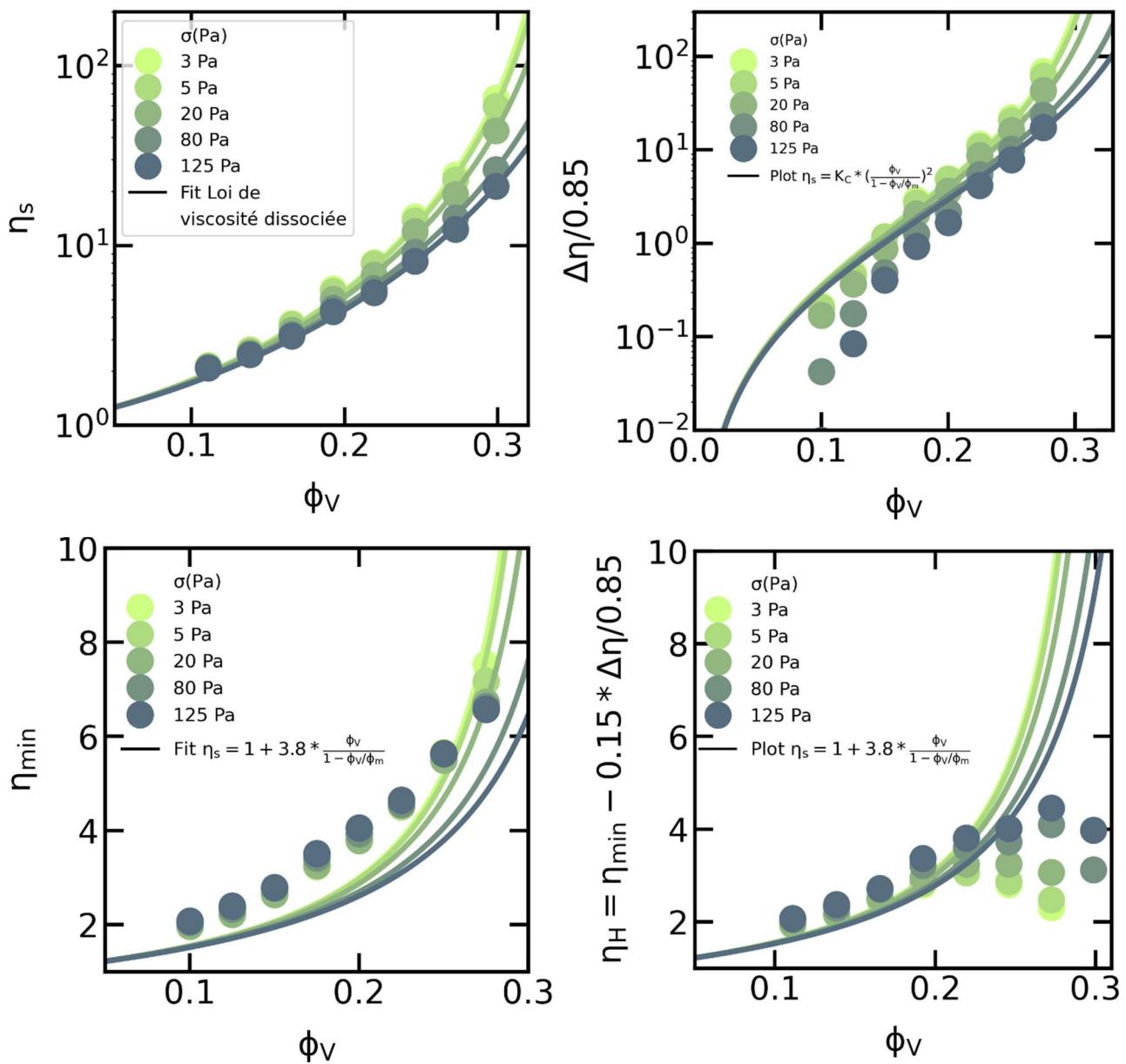


Figure 97 - Fit et tracés du modèle de viscosité dissociée pour le système de suspension de cubes

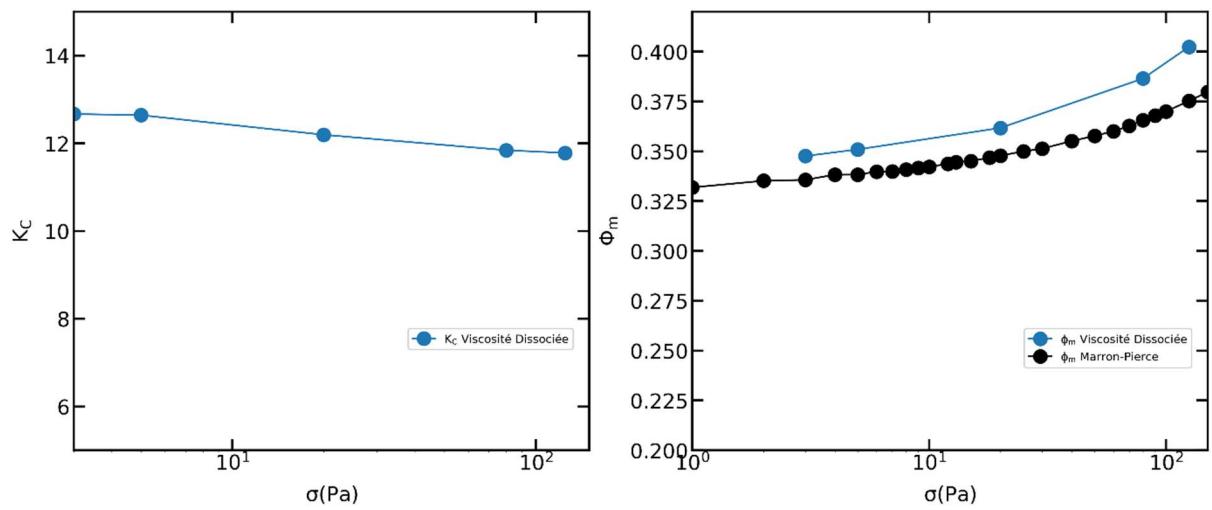


Figure 98 - Paramètres de fit pour le modèle de viscosité dissociée appliquée aux suspensions de cubes

## Chapitre IV. Inversion de cisaillement (shear reversal)

En conclusion, les suspensions de particules cubiques se comportent globalement comme des suspensions frictionnelles. Cependant, elles possèdent des fractions volumiques maximales de Jamming  $\phi_m$  très faibles en comparaison des suspensions frictionnelles de sphères rigides. Le modèle de viscosité dissociée fitte de façon très satisfaisante nos viscosités stationnaires. Ce qui confirme l'idée que ce modèle peut être utilisé avec confiance même pour des systèmes complexes. A noter cependant que dans ce cas précis, le modèle échoue à prédire correctement  $\eta_H$  et  $\eta_C$ . Ce qui n'empêche en rien son utilisation comme loi de fit pour la viscosité globale.

Enfin, il faut noter que pour tous les systèmes, les viscosités stationnaires se superposent assez bien lorsqu'elles sont tracées en fonction de  $\phi_V/\phi_m$ .

Nous pouvons mettre en regard nos résultats avec les travaux de resuspension de E. D'Ambrosio [133] sur le même système. Il montre que la resuspension du système de particules cubiques est beaucoup plus efficace que celle de sphères rigides par exemple. Notamment, il montre que les contraintes particulières sont beaucoup plus grandes dans le cas d'une suspension de cubes que dans le cas d'une suspension de sphères (2 voire 3 décades de différences), à  $\phi_V$  fixée. La différence est moins grande quand les contraintes normales particulières sont tracées en fonction de  $\phi_V/\phi_m$  mais elles restent quand même supérieures à celles de suspensions de sphères frictionnelles rigides. Ce résultat est cohérent avec les nôtres puisque nous observons des contributions de la viscosité de contact (assimilables à la présence de contraintes particulières) supérieures dans le cas des suspensions de cubes à  $\phi_V$  et  $\phi_V/\phi_m$  fixé.

## 1.5 Etude de la relaxation des forces de contact

La relaxation des forces de contact entre les particules est le phénomène qui se produit dans une suspension lorsque l'on inverse le sens de la contrainte qui lui est appliquée. Les particules, initialement en contact principalement selon les axes de compression se retrouvent alors instantanément (au temps de diffusion de la quantité de mouvement  $\tau_{mvt}$  près) sur un axe de dilatation. Il n'y a alors plus de forces normales qui les pousse l'une contre l'autre et donc la situation d'enfoncement élastique dans laquelle elles se trouvent devient instable. Comme des ressorts, les particules se repoussent dans des directions normales à leur surface de contact.

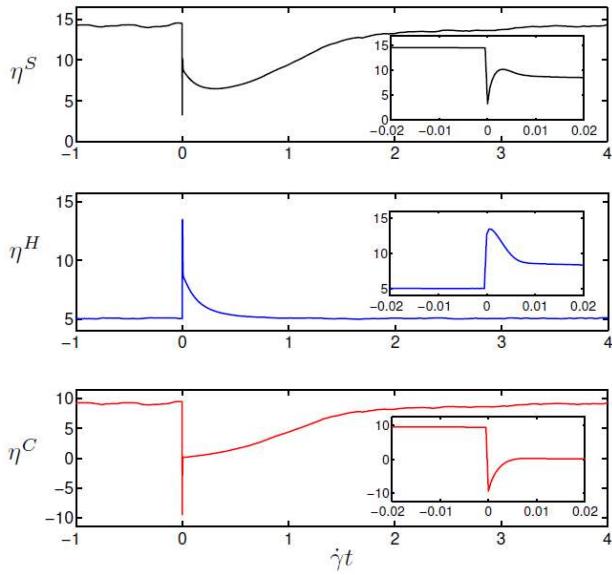


FIG. 3. The relative viscosity  $\eta^S$  of a suspension under shear reversal  $\phi = 0.45$ ,  $\mu = 0.5$ ,  $h_r/a = 5.10^{-3}$  as a function of shear strain  $\dot{\gamma}t$  (top), together with the hydrodynamic contribution  $\eta^H$  (middle) and contact contribution  $\eta^C$  (bottom) from Eq. (24). The inset shows the fast dynamics due to the relaxation of the contact forces. The shear reversal takes place at  $t = 0$ .

Figure 99 - Tirée de F.Peters et al. [F.Peters et al., *Journal of Rheology*, 2016, doi: 10.1122/1.4954250]

Cette situation a été observée dans les résultats des simulations numériques des travaux de F. Peters et al. [35]. En effet, cette relaxation engendre une contribution positive à l'écoulement car les forces élastiques répulsives se trouvent alors en direction des axes de dilatation (voir Figure 99 [FIG 9 et 16 du papier]). Cette contribution va se traduire par une viscosité de contact ( $\eta_C$ ) qui devient négative ce qui va diminuer la viscosité de la suspension. En parallèle, les forces de lubrification qui ont tendance à lutter contre la séparation trop rapide des surfaces vont augmenter fortement ce qui va augmenter la viscosité de la suspension. Finalement, la somme de ces deux événements

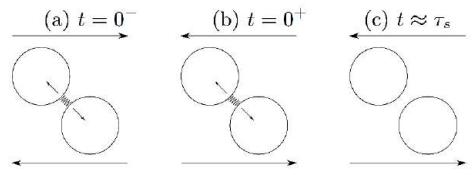


FIG. 9. Sketch of a particle pair aligned in the compressional quadrant of the initial ambient shear flow (a) before shear reversal (b) just after shear reversal (c) after contact force relaxation.

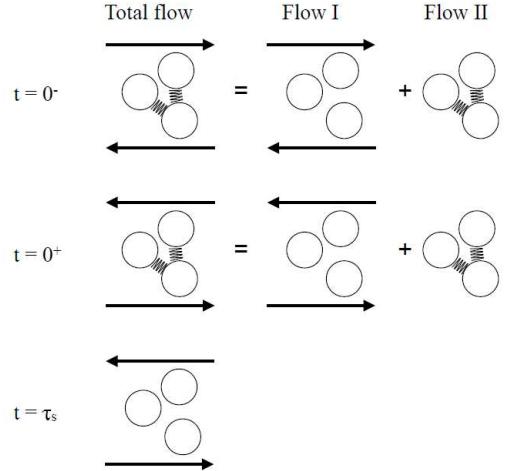


FIG. 16. Schematic view of the splitting of the flow into two flows driven either by the ambient shear flow (flow I) or the contact forces (flow II).

se traduira par l'apparition d'un appendice au moment de l'inversion (voir Figure 100) qui rejoindra ensuite une courbe d'inversion plus classique. Cependant ce phénomène bien que prédict par les travaux numériques n'a encore jamais été observé expérimentalement. En effet, il est très difficile d'accès puisqu'il se produit sur des déformations de l'ordre de grandeur de [35]:

$$\tau_{init} \dot{\gamma} \approx \frac{\bar{\epsilon}}{8(1 - \bar{\epsilon})}$$

Avec  $\bar{\epsilon} \propto (6\pi\eta\dot{\gamma}/E)^{2/3} = (6\pi\sigma/E)^{2/3}$ , la déformation caractéristique du contact ( $E$  étant le module d'Young des particules) et  $\tau_{init}$ , le temps caractéristique de relaxation (appelé  $\tau_s$  par les auteurs). Cette équation conduit, dans le cas de particules rigides comme les polystyrènes (TS80), à des enfoncements (quand  $\sigma \in [1; 100]\text{Pa}$ ) très inférieurs à la taille d'une rugosité soit 100nm. Ce type de déformation est inaccessible (i.e.  $\gamma \ll 100\text{nm}/50\mu\text{m} = 5 * 10^{-3}$ ) pour un rhéomètre classique.

Cependant, dans le cas de particules de faible module élastique ( $10^6$ ,  $10^3$  fois et  $10^2$  fois plus molles pour respectivement : les particules d'Aquakeep, de PDMS mou et de PDMS dur), il est imaginable de mesurer cette relaxation.

On rappellera toutefois que les travaux numériques de F. Peters et al. ont lieu pour des déformations faibles tels que  $\gamma_{init} \ll \gamma_{min}$ , ce qui implique que dans leur cas les

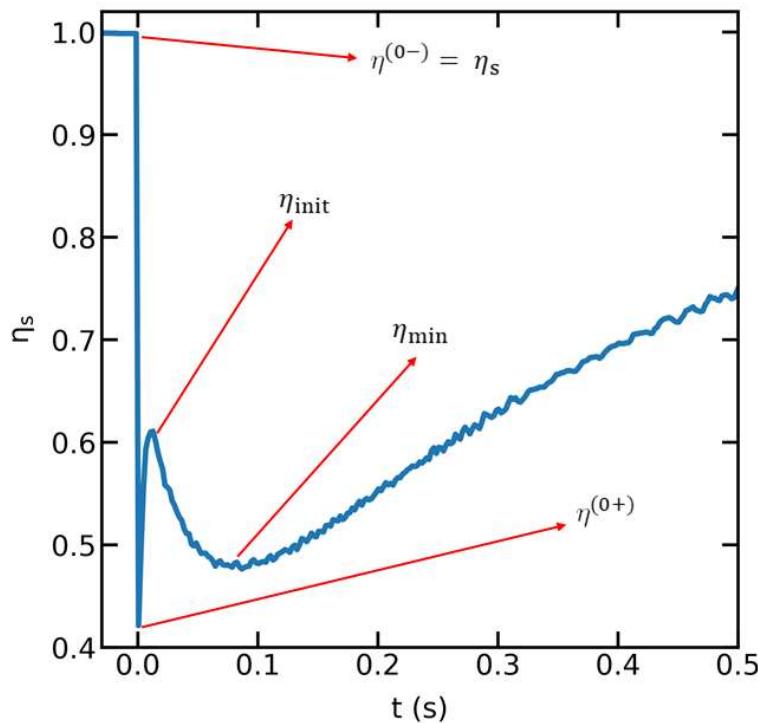


Figure 100 - résultat d'inversion montrant la relaxation des forces de contact au moment d'une inversion de cisaillement dans une suspension d'Aquakeep dans un mélange eau/PEG

déformations associées à la relaxation des forces de contact d'une part et à la réorganisation de la microstructure d'autre part peuvent être complètement découplées.

Si l'on définit les variables de viscosité comme sur la Figure 100, les travaux numériques et théoriques de F. Peters et al. prédisent :

$$\eta^I = (\eta^{0-} + \eta^{0+})/2$$

$$\eta^{II} = (\eta^{0-} - \eta^{0+})/2$$

Avec  $\eta^I$  et  $\eta^{II}$  les contributions des flow I et II (voir Figure 99, FIG 16) à l'écoulement.

On ajoutera que  $\eta_{init} \approx \eta^I$  et  $\eta^{0-} - \eta_{init} \approx \eta^{II} \Rightarrow (\eta^{0-} - \eta^{0+}) \approx 2(\eta^{0-} - \eta_{init})$ .

Cependant tous ces résultats restent uniquement numériques et il faudra les vérifier si nos mesures le permettent.

La Figure 100 montre une inversion pour un de nos systèmes élastiques. Sur celle-ci on peut voir que l'inversion présente un appendice en son début, marqueur de la relaxation des forces de contact. Cette observation a été répétée dans tous nos systèmes de faible module élastique (Aquakeep, PDMS dur et mou). La méthode des tangentes décrite en Figure 101 nous permet de tenir compte de la largeur de l'appendice qui est convoluée en quelque sorte avec le reste de l'inversion, ce qui modifie leurs deux formes. Pour la suite de cette étude, nous appellerons  $\eta_{init}$  la valeur obtenue avec la méthode des tangentes. Pour chacune de ces inversions et chacun de ces systèmes, nous mesurons les valeurs suivantes :  $\eta_s$ ,  $\eta_{init}$ ,  $\eta_{min}$ ,  $\gamma_{init}$  et  $\tau_{init}$ .

Dans le but d'avoir au moins un de nos systèmes qui soit un système non adhésif (i.e. par opposition aux suspensions de particules de PDMS dur et mou), nous avons changé la viscosité du fluide suspendant des suspensions d'Aquakeep. En effet, avec la viscosité de l'eau, l'appendice était à peine visible. Nous avons fait gonfler les particules d'Aquakeep dans un mélange eau/PEG 20 000 [**Aldrich Chemistry**] avec une viscosité

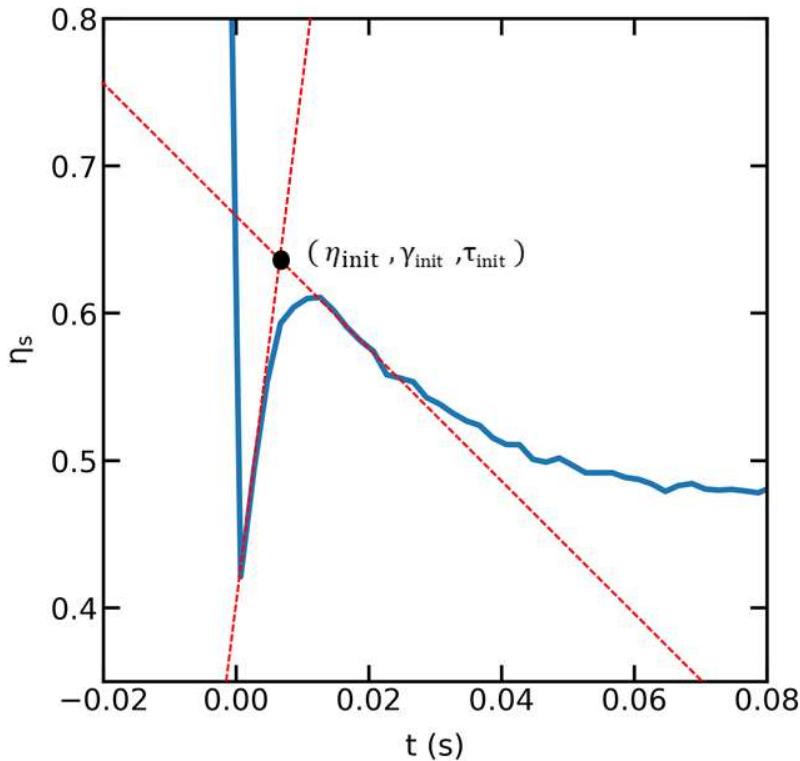


Figure 101 - Illustration de la méthode des tangentes

de  $\eta_0 = 110 \text{ mPa.s}$ . Les appendices deviennent alors visibles et il est possible de les analyser.

Dans ce chapitre nous allons donc analyser les propriétés de la relaxation des forces de contact lors d'une inversion de cisaillement pour les différents systèmes présentés dans le tableau 7 :

Tableau 7 - Données rhéologiques et mécaniques du PDMS mou, dur et des Aquakeep

Système :	PDMS mou	PDMS dur	Aquakeep
$\eta_0$ (Pa.s)	1.5	1.5	0.11
E	$1.8 \pm 0.2 \text{ MPa}$	$15 \pm 2 \text{ MPa}$	$\approx 2.5 \text{ KPa}$

Dans un premier temps nous allons présenter et analyser les mesures de viscosité ( $\eta_s$ ,  $\eta_{init}$  et  $\eta_{min}$ ). Dans un second temps nous discuterons de la position ( $\gamma_{init}$  et  $\tau_{init}$ ) de l'appendice et de son impact sur le minimum d'inversion.

Observons dans un premier temps les résultats de viscosité pour le système non adhésif d'Aquakeep. On commence par tracer  $\eta^{0+}$  et  $\eta_s$  (Figure 102) en fonction de la contrainte. On voit que là où  $\eta_s$  a un comportement rhéofluidifiant,  $\eta^{0+}$  a un comportement plutôt rhéoépaississant. Sur la même figure, on a tracé les variables  $\eta^I$  et  $\eta^{II}$  en fonction de la contrainte.  $\eta^I$  semble quasi constant sauf pour le premier point qui est un peu plus haut que les autres.  $\eta^{II}$  en revanche semble être un peu plus rhéofluidifiant. Quand la contrainte augmente on voit que le rapport  $\eta^{II}/\eta^I$  diminue. Enfin lorsque l'on compare  $\eta^I$  et  $\eta_{init}$ , on voit qu'ils sont tous les deux rhéofluidifiants et ont des valeurs très proches.

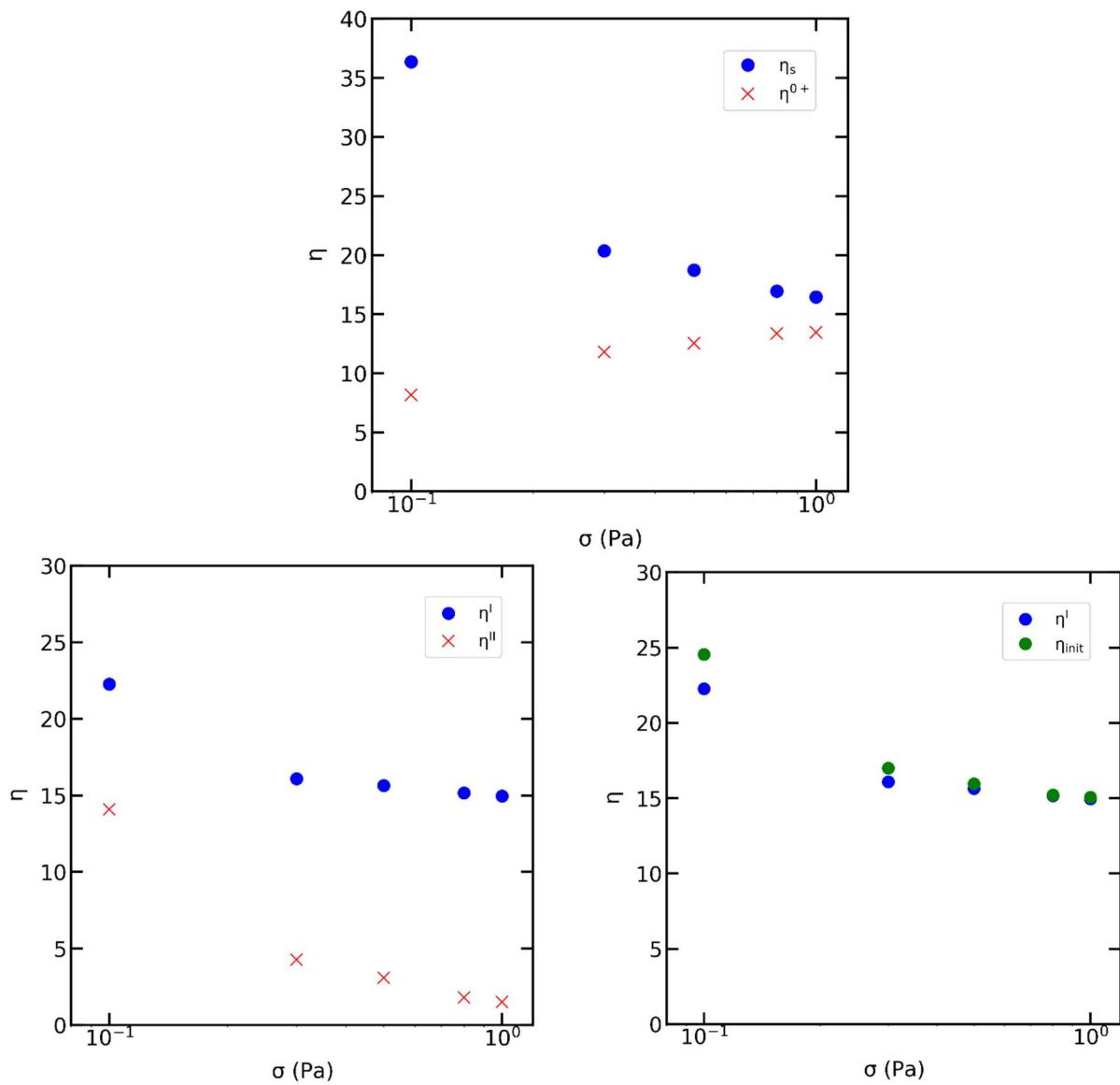


Figure 102 -  $\eta^I$  et  $\eta^{II}$  en fonction de la contrainte et comparaison de  $\eta^I$  avec  $\eta_{init}$  pour le système d'Aquakeep à  $\phi_v = 0.434$

Un second système plus complexe mais aussi plus fourni en données est le système de suspension de particules de PDMS dur. Bien qu'il soit adhésif, nous avons vu dans le chapitre IV.1 que son adhésion avait un effet modéré sur la rhéologie. Une remarque importante est à faire ici, les suspensions de particules de PDMS mou, plus adhésives, seront aussi étudiées dans cette partie, cependant les appendices sont moins marqués malgré le module d'Young plus faible. Il est probable que ce phénomène soit d'origine adhésive et que ce soit l'adhésion forte du PDMS mou qui gomme les appendices. Les résultats des viscosités du régime transitoire des suspensions de particules de PDMS dur sont présentés en Figure 103.

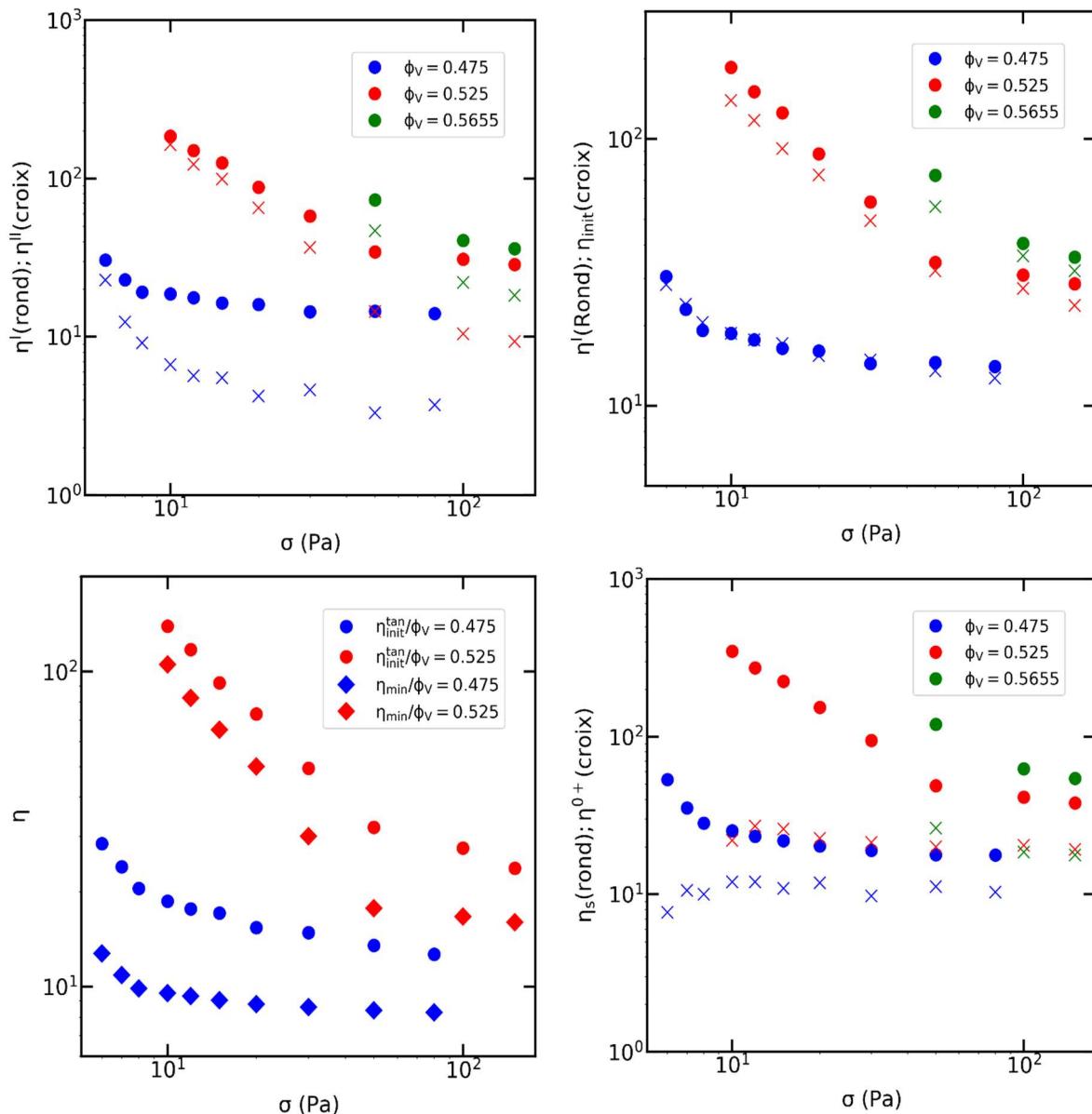


Figure 103 - Evolution des différentes viscosités du régime transitoire avec la contrainte pour le système de PDMS dur

Les résultats semblent très similaires entre les suspensions de particules de PDMS dur et d'Aquakeep. Cependant ici, nous disposons de plusieurs fractions volumiques. On notera dans un premier temps que plus la fraction volumique est grande et plus  $\gamma_{min}$ , la position du minimum, est proche de zéro (i.e. proche de l'appendice). De ce fait, il est de plus en plus difficile de décorrérer la déformation associée à la relaxation des forces de contact à celle qui caractérise le réarrangement de la microstructure (comme supposé dans le papier de F. Peters et al. [35],  $\gamma_{init} \ll \gamma_{min}$ ).

On retrouve dans nos valeurs la proposition  $\eta_{init} \approx \eta^I$  comme cela est prévu par les travaux numériques de F. Peters et al. même si  $\eta^I$  s'éloigne de  $\eta_{init}$  pour les grandes fractions volumiques, peut-être à cause d'un biais de mesure que ne peut pas empêcher la méthode des tangentes.

Enfin, il semble assez clair que  $\eta^{0+}$  augmente légèrement avec la contrainte puis devient constant sur notre gamme de contraintes.

Finalement, on résume la tendance  $(\eta^{0-} - \eta^{0+}) \approx 2(\eta^{0-} - \eta_{init})$  en traçant le ratio de ces deux différences en fonction de la contrainte pour chaque système (Figure 104). On voit ainsi que pour des basses contraintes (i.e. quand la mesure de l'appendice est claire) ce ratio tourne autour de la valeur 2 comme prévu dans les travaux numériques.

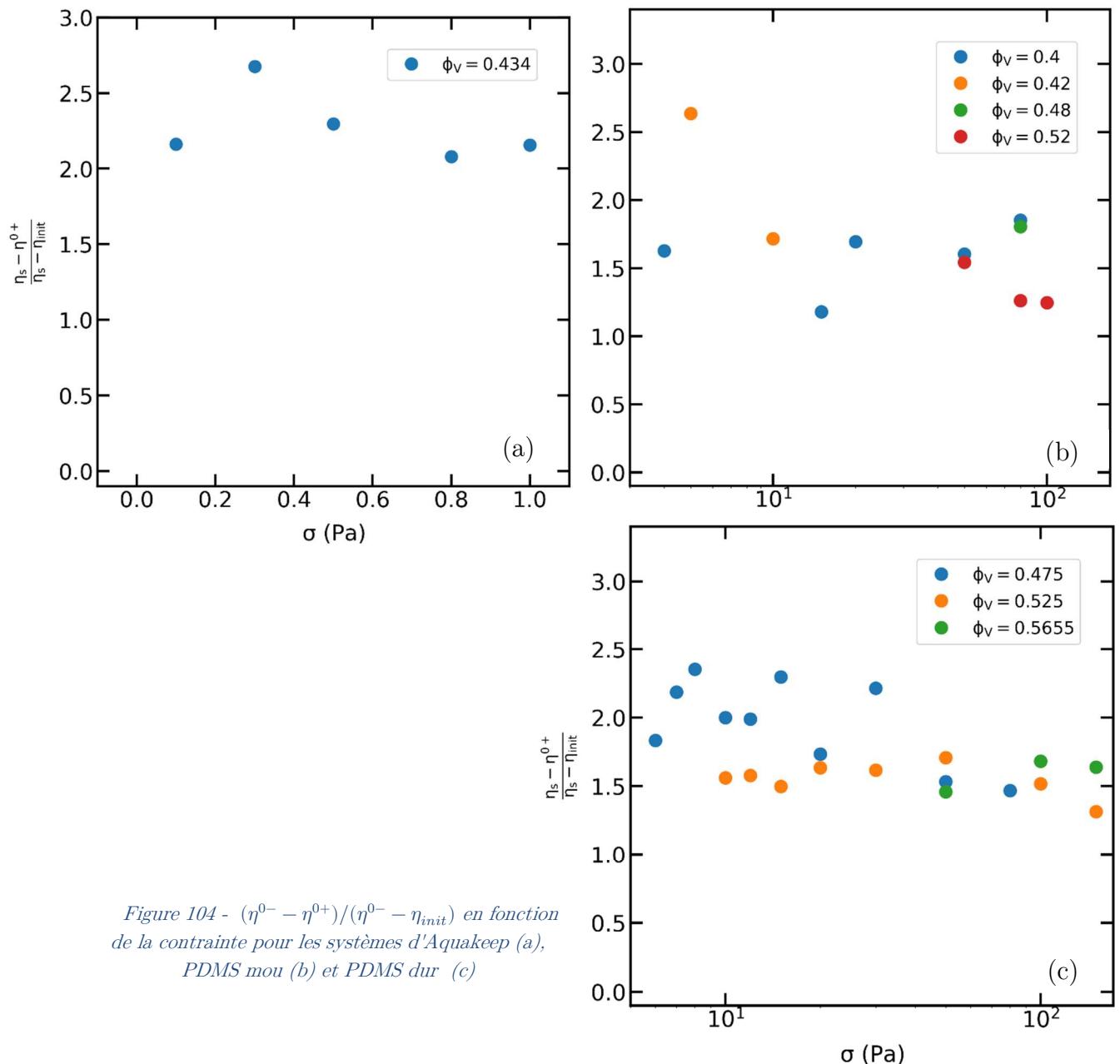


Figure 104 -  $(\eta^{0-} - \eta^{0+})/(\eta^{0-} - \eta_{init})$  en fonction de la contrainte pour les systèmes d'Quakeep (a), PDMS mou (b) et PDMS dur (c)

Nous allons maintenant étudier la position en temps et en déformation de l'appendice. Cette position est caractérisée par les valeurs  $\gamma_{init}$  et  $\tau_{init}$ . Afin de mettre en évidence les variables de référence ainsi que les normalisations qui font collapser les différents systèmes, on rappelle dans un premier temps que l'on dispose uniquement de deux grandeurs physiques,  $\eta_0$  (la viscosité du fluide suspendant) et  $E$  (le module d'élasticité).

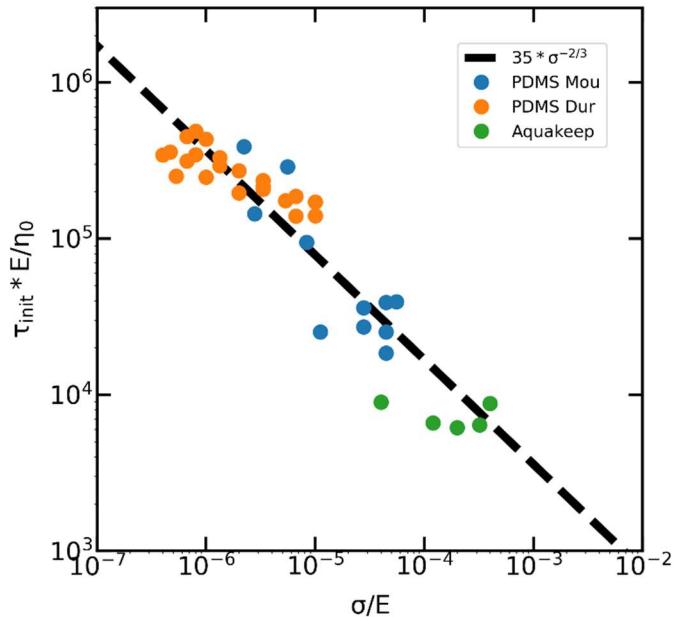


Figure 105 - Position de l'appendice en fonction de la contrainte et de la contrainte normalisée (Tout système)

La fonction la plus triviale que l'on puisse proposer est de tracer le temps auquel apparaît l'appendice ( $\tau_{init}$ ) normalisé par le temps viscoélastique  $\eta_0/E$  en fonction de la contrainte normalisée par le module d'Young. En traçant cette fonction en Figure 105, on peut voir que cette normalisation marche à peu près pour relier les trois systèmes entre eux. Notamment, il semble que les trois systèmes convergent vers une courbe commune en  $\tau_{init} \propto \sigma^{-2/3}$ . Cependant, on peut noter qu'au sein d'un même système, les différentes fractions volumiques ne forment pas une courbe unique. La normalisation que nous avons choisie ne tient en aucun cas compte de la différence de fraction volumique.

Une remarque est à noter, en traçant  $\gamma_{init}$  en fonction de  $(\sigma/E * 1/\eta_{init})^{2/3}$  (Figure 106) on s'aperçoit que les différentes fractions volumiques de chaque système convergent autour d'une droite commune. Notamment, pour le système de suspensions de particules de PDMS dur (Figure 106 ,B), on voit que toutes les fractions volumiques se confondent parfaitement.

Cependant (Figure 106 ,A), les différents systèmes restent très différents les uns des autres.

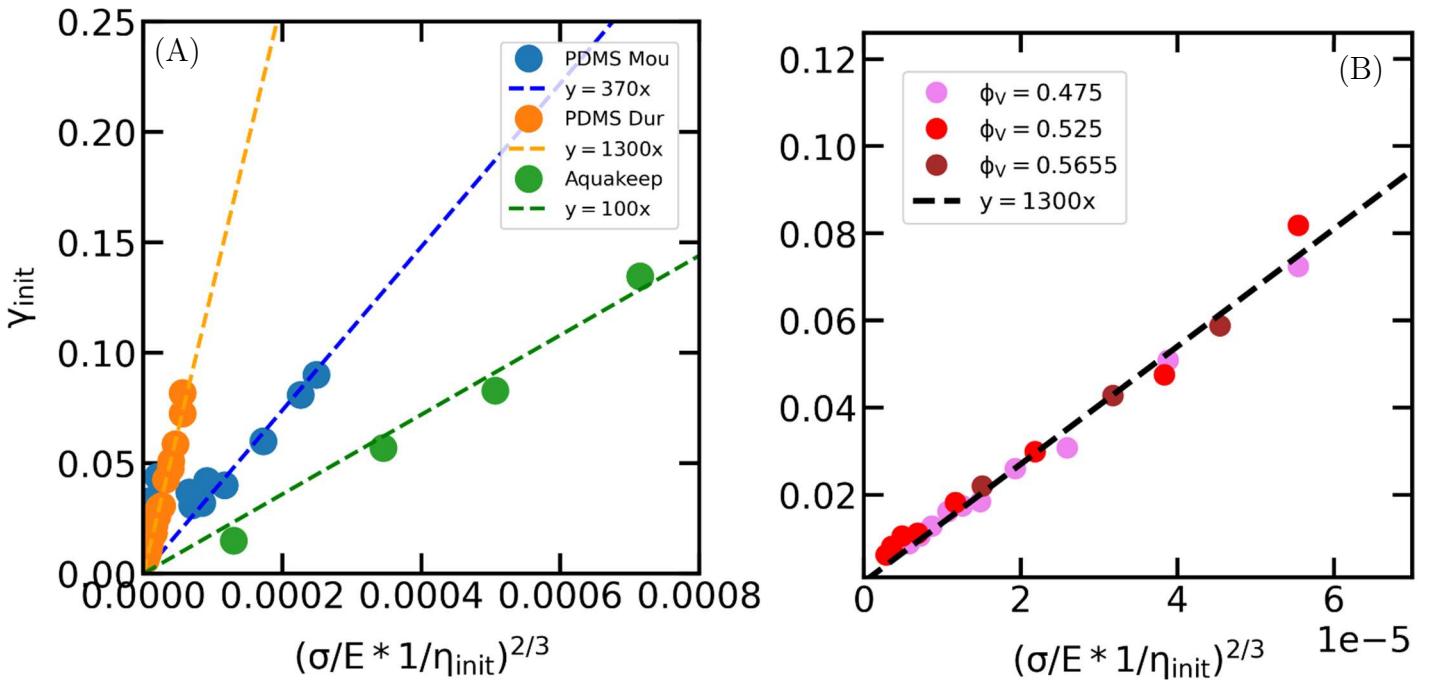


Figure 106 - Position de l'appendice en fonction du taux de cisaillement normalisé (A) Tous les systèmes (B) PDMS dur

Les travaux numériques de F. Peters et al. [35] prédisent cette tendance dans les conditions de leurs simulations puisqu'ils prédisent que  $\tau_{init}$  est proportionnel à  $(\sigma/\eta_{init} * \eta_0)^{2/3}$ .

Il faut néanmoins noter que le régime de déformations qu'ils étudient correspond à une déformation très locale du contact. Au maximum, leur enfoncement sera de 10% d'une rugosité soit 0.01% du rayon total de la particule.

Dans notre cas si l'on regarde le rapport  $\delta/a$  de l'enfoncement du contact sur le rayon d'une particule à une contrainte de 10Pa pour nos trois systèmes on trouve :  $\delta/a = 0.2\%$  pour le PDMS dur,  $\delta/a = 1\%$  pour le PDMS mou et  $\delta/a = 5\%$  pour les particules d'Aquakeep. Ces valeurs sont très supérieures à celles étudiées par F. Peters et al. Dans ces conditions il est probable que les forces de lubrification interviennent de façon non triviale dans la déformation caractéristique de relaxation des forces de contact. De plus, on voit que ces déformations ne sont pas petites devant la déformation du minimum, or celle-ci caractérise le changement de microstructure. Donc, comme nous l'avons déjà évoqué, il est probable qu'il existe un couplage entre relaxation des forces de contact et relaxation de la microstructure qui complique le problème, ce qui pourrait expliquer le lien non trivial entre  $\gamma_{init}$  et  $\tau_{init}$ .

Pour de prochaines études, il serait intéressant d'améliorer le set de données notamment en accumulant plus de systèmes avec des modules d'Young différents afin d'obtenir de réelles conclusions. De plus, il doit être possible de faire varier indépendamment  $\eta_0$  et E

notamment en utilisant un système unique de particules dans différents solvants (des huiles silicone par exemple) ou, plus difficile, de fabriquer plusieurs systèmes (non adhésifs) avec des modules différents immergés dans un même solvant. Cela permettrait de dissocier l'effet de  $\eta_0$  et de  $E$ .

En conclusion, la relaxation des forces de contact entre les particules au moment d'une inversion de cisaillement vient d'être mise en évidence expérimentalement. Jusqu'alors inaccessible à cause de sa position en déformation et en temps qui est, pour un système de sphères rigides, bien en dessous de ce que peut mesurer un rhéomètre classique, ses propriétés restent difficiles à caractériser.

Nous avons montré qu'une corrélation acceptable des données des trois systèmes (PDMS mou PDMS dur et Aquakeep) était possible en normalisant le temps  $\tau_{init}$  avec le temps viscoélastique  $\eta_0/E$  et la contrainte par  $E$ .

Nous avons observé que pour chacun des systèmes, indépendamment les uns des autres, une corrélation de meilleure qualité était obtenue quand la déformation  $\gamma_{init}$  était tracée en fonction de  $\sigma/(\eta_0\eta_{init})$ .

Nous pensons qu'une étude paramétrique de  $\eta_0$  et  $E$  pourrait permettre de caractériser de façon prédictive et peut-être quantitative la relaxation des forces de contact.



## 1.6 Conclusions

En conclusion, nous avons proposé un modèle de viscosité dissociée en deux parties, une partie hydrodynamique qui tend vers le modèle d'Einstein quand  $\phi_V$  tend vers zéro et une partie contact qui ressemble à un modèle de Maron-Pierce quand  $\phi_V$  tend vers  $\phi_m$ . Ce modèle semble efficace pour fitter les viscosités de suspensions simples comme des suspensions de sphères rigides mais aussi des suspensions plus complexes comme des suspensions de cubes ou encore des suspensions adhésives de particules élastiques de PDMS. Notamment, il permet de traduire correctement la variation de viscosité sur une très grande gamme de fractions volumiques et c'est là son avantage principal.

Il permet aussi de prédire avec précision la viscosité de contact et la viscosité hydrodynamique de suspensions de particules sphériques frictionnelles. Cependant, il échoue à le faire pour des suspensions plus complexes.

La courbe universelle proposée par F. Blanc et al. fonctionne parfaitement pour nos systèmes purement frictionnels (TS80 et Verre). Pour les suspensions adhésives que nous avons présentées le résultat est beaucoup plus mitigé. La tendance globale des courbes dessinées par les suspensions de PDMS mou et dur (Figure 107) est assez similaire à la courbe universelle mais avec

des écarts très supérieurs à ceux que l'on obtient pour des suspensions purement frictionnelles. Finalement, on peut donc dire que cette courbe universelle est très adaptée au traitement et à la compréhension de systèmes purement frictionnels mais ne semble pas très utile pour des suspensions plus complexes. Un bémol cependant est que dans le cas de suspensions de particules facettées, F. Blanc et al. montrent que la courbe universelle fonctionne parfaitement malgré le caractère très différent des

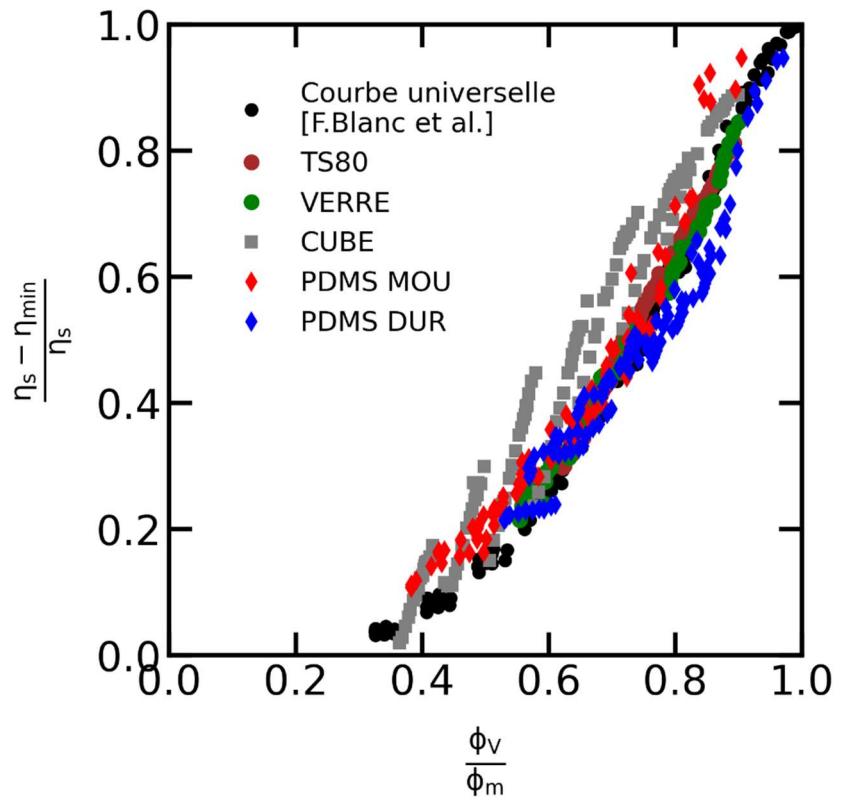


Figure 107 - Comparaison de la Courbe universelle avec l'amplitude des inversions en fonction de  $\frac{\phi_V}{\phi_m}$

## Chapitre IV. Inversion de cisaillement (shear reversal)

réponses transitoires. Nous avons ici probablement trouvé une limite à cette conclusion, dans le cas de particules à la géométrie exagérément éloignée d'une géométrie sphérique (i.e. cubes), la courbe universelle et plus globalement les travaux de F. Peters et al. ne réussissent pas à décrire correctement les résultats d'inversion de cisaillement (Figure 107).

Finalement, l'inversion de cisaillement est un outil très puissant pour étudier les suspensions de particules frictionnelles. Elle permet de trouver de plusieurs façons la fonction  $\phi_m(\sigma)$  et de décrire avec précision la proportion de contact et d'hydrodynamique à chaque contrainte et fraction volumique. Toutefois, pour élargir cette conclusion à des systèmes plus complexes, il faudra certainement attendre que la compréhension de ce phénomène s'améliore encore.

Néanmoins, la forme des transitoires semble être caractéristique dans le cas de la présence d'adhésion. L'inversion de cisaillement peut alors aider à mettre en évidence la présence d'adhésion et à caractériser la contrainte caractéristique d'écoulement.

Certains des systèmes que nous avons étudiés sont des suspensions de particules élastiques. Leurs réponses transitoires à une inversion de cisaillement a mis en évidence la présence d'un appendice sur la viscosité au moment de l'inversion. Nous allons maintenant nous focaliser sur la compréhension de ce phénomène que nous avons observé pour la première fois expérimentalement.

## Conclusion

Ce travail de thèse est une étude expérimentale sur la rhéologie des suspensions non-browniennes de particules molles / déformables et éventuellement de forme non sphérique. Je m'intéresse particulièrement au phénomène de rhéofluidification qui apparaît dans ces systèmes. Cette thèse se place dans un contexte bibliographique où la présence de rhéofluidification dans les suspensions non-browniennes est une observation devenue classique et pour laquelle il existe principalement deux origines physiques possibles : la présence d'adhésion et la variation du coefficient de friction avec la contrainte. Ces phénomènes commencent à être bien compris pour des suspensions de sphères rigides [8], [9], [11], [12], [25], [35], [143]. Cependant très peu d'études font varier les propriétés élastiques et la forme des particules. J'ai donc décidé d'étudier l'impact de l'élasticité et de la forme des particules sur la rhéofluidification des suspensions non-browniennes.

Dans le premier chapitre de cette thèse j'ai présenté des généralités sur la rhéologie et sur la fabrication de particules. Dans le deuxième chapitre, j'ai étudié la rhéofluidification de trois systèmes purement frictionnels de particules élastiques et déformables à l'échelle du contact, élastiques et macroscopiquement déformables et pour finir un système de particules cubiques rigides. Dans le troisième chapitre j'ai étudié l'impact de la variation du module d'élasticité sur des suspensions frictionnelles et adhésives. Enfin dans le dernier chapitre j'ai appliqué des protocoles d'inversion de cisaillement sur tous ces systèmes.

La définition d'une suspension de particules déformables est très importante. Toute suspension pourra être considérée comme une suspension de particules déformables selon la contrainte que l'on appliquera au système. Il faut donc définir la déformabilité des particules en fonction de la contrainte appliquée en utilisant le nombre Capillaire  $Ca = \sigma/E$ . De façon empirique on peut définir trois types de systèmes. Les systèmes dits rigides pour des nombres capillaires  $Ca < 10^{-7}$ . Les systèmes considérés comme semi rigides ou microscopiquement déformables pour des nombres capillaire tels que  $10^{-7} < Ca < 10^{-4}$ . Enfin tous les systèmes avec  $Ca > 10^{-4}$ , considérées comme macroscopiquement déformables dont la déformabilité des particules pourra contribuer directement à l'écoulement.

Dans le cas de particules semi-rigides ou microscopiquement déformables (TS80 et PDMS), l'impact de l'élasticité sur le comportement rhéologique dépend de l'origine physique du comportement rhéofluidifiant.

Dans le cas où la rhéofluidification provient de la variation du coefficient de friction avec la contrainte de cisaillement (TS80, Chapitre II.1), j'ai montré que le modèle de rhéofluidification proposé par Lobry et al. [6] permet d'interpréter correctement les

résultats expérimentaux, en particulier la variation de la fraction volumique de Jamming avec la contrainte,  $\phi_m(\sigma)$ , qui reste comprise dans la gamme [0.545 – 0.64] et la valeur de la contrainte caractéristique de rhéofluidification, cette dernière étant fixée par les caractéristiques mécaniques des particules (module d'élasticité, contrainte seuil de plasticité, module de Poisson).

En changeant un paramètre matériau il est donc possible d'influencer le comportement rhéofluidifiant d'une suspension en modifiant la gamme de contraintes sur laquelle la viscosité de la suspension varie avec la contrainte sans toutefois changer l'amplitude de cette rhéofluidification. Notamment, si on a une contrainte caractéristique de rhéofluidification très faible (comme dans le cas des particules de verre par exemple), le système obtenu sera quasi-newtonien. A l'inverse, si l'objectif est d'avoir un système rhéofluidifiant, il suffira de choisir les propriétés matériau de sorte que la contrainte caractéristique de rhéofluidification se situe au milieu de la gamme de travail.

Dans le cas d'une rhéofluidification d'origine adhésive, la variation de la rigidité des particules se traduit de façon très différente sur le comportement rhéologique. En étudiant le comportement rhéologique de deux types de suspensions constituées de particules de PDMS plus ou moins rigide (1.8 et 15 MPa), j'ai montré que la contrainte caractéristique de rhéofluidification due à l'adhésion ( $\sigma_{adh}$ ) respectait la théorie JKR [1] et par conséquent ne dépendait pas de la rigidité des particules (chapitre III.2). En revanche, l'amplitude de la fonction  $\phi_m(\sigma)$  varie de façon spectaculaire avec le module d'élasticité. A taille de particule donnée et énergie d'adhésion donnée, la valeur de  $\phi_m(0)$  diminue lorsque le module d'élasticité diminue. Dans le cas des suspensions de particules de PDMS mou et dur, la valeur de  $\phi_m(0)$  passe de 0.39 à 0.5. Ce résultat est non négligeable pour une application industrielle par exemple. Si l'objectif est de charger au maximum une suspension de particules adhésives, on pourra donc soit augmenter la rigidité des particules, si tant est que cela soit possible. Si c'est impossible, il faudra alors lutter contre l'adhésion en ajoutant un tensioactif dans la suspension afin d'empêcher les contacts ; on pourra aussi réduire au maximum l'énergie d'adhésion en choisissant intelligemment le fluide suspendant par exemple.

Dans le cas de suspensions de particules macroscopiquement déformables (Particules d'hydrogel, chapitre II.2), l'application d'une contrainte déforme macroscopiquement les particules, ce qui engendre des particularités dans l'écoulement. Je montre dans le chapitre II.2 que la déformation des particules avec la contrainte permet un écoulement des suspensions même pour des fractions volumiques très supérieures aux fractions volumiques de Jamming de suspensions de sphères rigides ( $\phi_m(+\infty) \in [0.58 – 0.64]$ ). Je mets en évidence l'existence de deux régimes d'écoulement séparés par une fraction volumique critique  $\phi_c$ . Si l'on définit  $\phi_m(\sigma)$  uniquement grâce aux fractions volumiques  $\phi_V < \phi_c$ , il semble que la fraction volumique critique soit égale à  $\phi_m(0)$ .

Dans le cas où  $\phi_V$  s'approche ou dépasse  $\phi_c$ , la déformation macroscopique des particules permet encore à la suspension de s'écouler. Le comportement de la suspension peut alors

être décrit par un modèle de Herschel-Bulkley. La présence d'un écoulement au-dessus du Jamming était déjà connue dans la littérature et prédicta par des études numériques [108], [113]–[115]. Cependant, le résultat le plus important dans cette étude est qu'il semble que le comportement des suspensions soit frictionnel pour  $\phi_V < \phi_c$ . En effet, j'ai montré que la rhéologie des suspensions de particules d'hydrogel pour  $\phi_V < \phi_c$  présentait une rhéofluidification sur une gamme de  $\phi_m(\sigma)$  qui est cohérente avec les travaux de L. Lobry et al. J'ai aussi montré qu'il était possible de fitter les rhéogrammes obtenus avec le modèle de viscosité de L. Lobry et al. et que la contrainte caractéristique de rhéofluidification obtenue était parfaitement cohérente avec les données matériau en notre possession. La variation de  $\mu$  avec  $\sigma$  est donc un très bon candidat à l'explication de la présence de rhéofluidification dans les suspensions de particules déformables d'hydrogel (en dessous de  $\phi_c$ ).

La particularité des particules d'hydrogel immergées dans l'eau est qu'elles ne présentent pas d'adhésion car elles sont composées quasi-exclusivement du fluide suspendant. Je n'ai donc pas pu étudier l'impact de la déformation macroscopique sur la rhéologie de suspensions de particules adhésives.

Le cas des suspensions de particules frictionnelles non sphériques a été beaucoup étudié, notamment pour des suspensions de fibres. Très récemment, les travaux de F. Blanc et al. [134] ont montré que des suspensions de particules frictionnelles facettées de sucre présentaient une réponse transitoire de la viscosité lors d'une expérience d'inversion du cisaillement similaire à celles de suspensions de sphères rigides quand les viscosités stationnaires et au minimum sont tracées en fonction de  $\phi_V/\phi_m$ . Ils observent par ailleurs des valeurs de  $\phi_m(\sigma)$  très faibles en comparaison de suspensions classiques. Dans ce contexte j'ai choisi de réaliser des mesures de viscosité sur des suspensions de particules cubiques. J'ai ainsi mis en évidence un impact de la géométrie cubique sur la viscosité dans le régime dilué. Cet impact peut se traduire via la variation du coefficient d'Einstein ( $K_E$ ) qui est de 5/2 pour des sphères et que je mesure à  $K_E = 3.8$  pour les cubes.

Le régime concentré est très rapidement atteint puisque les fractions volumiques de Jamming sont très faibles ( $\phi_m(\sigma) \in [0.33 - 0.38]$ ). Ces résultats vont dans le même sens que les conclusions de F. Blanc et al. [134] pour des particules facettées mais avec des valeurs encore plus faibles de  $\phi_m$ .

Il semble que la présence de friction de roulement dans les suspensions de cubes ne puisse pas totalement expliquer les valeurs de  $\phi_m(\sigma)$ . D'autres mécanismes plus complexes sont probablement mis en jeu comme la présence d'une forte lubrification par exemple.

Pour finir, pour chacun des systèmes j'ai réalisé des expériences d'inversion de cisaillement. Ce protocole permet, pour des suspensions frictionnelles de séparer la viscosité de contact de la viscosité hydrodynamique comme le montrent les travaux numériques de F. Peters et al. [35]. J'ai vérifié dans un premier temps que les suspensions de TS80 et de particules de verre respectaient parfaitement le comportement prédict par

F. Peters et al. J'ai montré que pour les suspensions de particules adhésives de PDMS les résultats étaient assez similaires sans être parfaitement identiques. Notamment, pour des contraintes inférieures à la contrainte caractéristique d'adhésion la viscosité à la suite d'une inversion de cisaillement ne remonte pas directement à un état stationnaire mais passe par un palier de viscosité puis remonte lentement jusqu'à l'état stationnaire précédent l'inversion. J'ai montré que ce phénomène était caractéristique d'un système adhésif.

Les suspensions de cubes quant à elles, présentent des transitoires de viscosité avec des  $\Delta\eta$  très grands à  $\phi_V/\phi_m$  donné en comparaison de toutes les autres suspensions. Ce résultat semble aller dans le sens des observations de E. D'Ambrosio [133] qui mesure une efficacité de resuspension très grande pour les suspensions de cubes à  $\phi_V/\phi_m$  donné.

Les conclusions de F. Blanc et al. pour des systèmes facettés ont donc une limite quand la géométrie est très différente d'une géométrie sphérique.

Les inversions de cisaillement des suspensions de particules d'hydrogel très déformables m'ont permises d'observer pour la première fois la présence d'un appendice de viscosité au moment de l'inversion du cisaillement. Ce phénomène a été prédit par les travaux de F. Peters et al. cependant, l'appendice n'avait jamais été observé expérimentalement car sa largeur (en déformation) correspond, pour des systèmes de sphères rigides, à des déformations inférieures aux limites de résolution des rhéomètres classiques. Les particules d'hydrogel et les particules de PDMS étant molles, la largeur de leurs appendices m'a permis de les observer même avec un rhéomètre rotatif conventionnel.

Finalement, je retiens de mes travaux sur les inversions de cisaillement qu'ils sont un outil puissant, voire indispensable lorsque l'on étudie des suspensions de particules quasi-sphériques frictionnelles. Les inversions donnent accès à  $\eta_H$  et  $\eta_C$ , deux grandeurs inaccessibles autrement et très importantes pour comprendre un système. Je ne peux qu'inviter finalement le lecteur à pratiquer des protocoles d'inversion de cisaillement s'il étudie des systèmes frictionnels. Toutefois, l'étude des inversions de cisaillement appliquées à des suspensions plus complexes où les particules peuvent interagir via des forces adhésives ou avoir des formes qui s'éloignent beaucoup de la forme sphérique pose encore de nombreuses questions et ne permet pas, pour l'instant, d'avoir accès quantitativement à  $\eta_H$  ou  $\eta_C$ .

Enfin, je propose dans le chapitre IV.1 un modèle de viscosité séparée en deux parties, une partie hydrodynamique qui tend vers le modèle d'Einstein quand  $\phi_V$  tend vers zéro et une partie contact qui ressemble à un modèle de Maron-Pierce quand  $\phi_V$  tend vers  $\phi_m$ .

Ce modèle semble efficace pour fitter les viscosités de suspensions simples comme des suspensions de sphères rigides mais aussi des suspensions plus complexes comme des suspensions de cubes ou encore des suspensions adhésives de particules élastiques de

PDMS. Notamment, il permet de traduire correctement la variation de viscosité sur une très grande gamme de fractions volumiques et c'est là son avantage principal.

Il permet aussi de prédire avec une certaine précision la viscosité de contact et la viscosité hydrodynamique de suspensions de particules sphériques frictionnelles. Cependant, il échoue à le faire pour des suspensions plus complexes.

En perspective, je pense que ces travaux ne font qu'effleurer la complexité de l'étude de suspensions de particules déformables ou de formes complexes. La mise en œuvre d'une étude systématique de l'impact du module d'Young sur les propriétés de rhéofluidification d'un système pourrait aider à confirmer ou infirmer les conclusions de ce manuscrit. Notamment, une étude faisant varier le nombre capillaire d'un système sur une très large gamme permettrait de mettre en évidence la valeur critique d'apparition d'un écoulement au-dessus du Jamming.

De même, la dépendance pour un système adhésif de  $\phi_m(0)$  avec  $E$  sur une plus large gamme pourrait être mise en évidence en créant des systèmes de propriétés d'adhésion identiques avec des modules différents (comme nos PDMS).



## Bibliographie

- [1] Kenneth Langstreth Johnson, Kevin Kendall and A. D. Roberts, « Surface energy and the contact of elastic solids », *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 324, n° 1558, p. 301-313, sept. 1971, doi: 10.1098/rspa.1971.0141.
- [2] S. Tomotika, « On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, vol. 150, n° 870, p. 322-337, 1935.
- [3] S. H. Maron et P. E. Pierce, « Application of ree-eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles », *Journal of Colloid Science*, vol. 11, n° 1, p. 80-95, févr. 1956, doi: 10.1016/0095-8522(56)90023-X.
- [4] L. Lobry, E. Lemaire, F. Blanc, S. Gallier, et F. Peters, « Shear thinning in non-Brownian suspensions explained by variable friction between particles », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 860, p. 682-710, févr. 2019, doi: 10.1017/jfm.2018.881.
- [5] A. Einstein, « Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen », *Annalen der Physik*, vol. 324, n° 2, p. 289-306, 1906, doi: 10.1002/andp.19063240204.
- [6] G. K. Batchelor et J. T. Green, « The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 56, n° 2, p. 375-400, nov. 1972, doi: 10.1017/S0022112072002927.
- [7] P. Pham, B. Metzger, et J. E. Butler, « Particle dispersion in sheared suspensions: Crucial role of solid-solid contacts », *Physics of Fluids*, vol. 27, n° 5, p. 051701, mai 2015, doi: 10.1063/1.4919728.
- [8] F. Blanc, F. Peters, et E. Lemaire, « Local transient rheological behavior of concentrated suspensions », *Journal of Rheology*, vol. 55, n° 4, p. 835-854, juill. 2011, doi: 10.1122/1.3582848.
- [9] R. Mari, R. Seto, J. F. Morris, et M. M. Denn, « Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-Brownian suspensions », *Journal of Rheology*, vol. 58, n° 6, p. 1693-1724, nov. 2014, doi: 10.1122/1.4890747.
- [10] A. Acrivos, « BINGHAM AWARD LECTURE—1994 Shear-induced particle diffusion in concentrated suspensions of noncolloidal particles », *Journal of Rheology*, vol. 39, n° 5, p. 813-826, sept. 1995, doi: 10.1122/1.550619.
- [11] G. Chatté *et al.*, « Shear thinning in non-Brownian suspensions », *Soft Matter*, vol. 14, n° 6, p. 879-893, 2018, doi: 10.1039/C7SM01963G.
- [12] J. A. Richards, B. M. Guy, E. Blanco, M. Hermes, G. Poy, et W. C. K. Poon, « The role of friction in the yielding of adhesive non-Brownian suspensions », *Journal of Rheology*, vol. 64, n° 2, p. 405-412, mars 2020, doi: 10.1122/1.5132395.
- [13] F. Blanc, E. D'Ambrosio, L. Lobry, F. Peters, et E. Lemaire, « Universal scaling law in frictional non-Brownian suspensions », *Physical Review Fluids*, vol. 3, n° 11, nov. 2018, doi: 10.1103/PhysRevFluids.3.114303.

- [14] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*. New York: Oxford University Press, 1999.
- [15] S. C. Jana, B. Kapoor, et A. Acrivos, « Apparent wall slip velocity coefficients in concentrated suspensions of noncolloidal particles », *Journal of Rheology*, vol. 39, n° 6, p. 1123-1132, nov. 1995, doi: 10.1122/1.550631.
- [16] F. Blanc, E. Lemaire, A. Meunier, et F. Peters, « Microstructure in sheared non-Brownian concentrated suspensions », *Journal of Rheology*, vol. 57, n° 1, p. 273-292, janv. 2013, doi: 10.1122/1.4766597.
- [17] E. d'Ambrosio, F. Blanc, et E. Lemaire, « Viscous resuspension of non-Brownian particles: determination of the concentration profiles and particle normal stresses », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 911, mars 2021, doi: 10.1017/jfm.2020.1074.
- [18] W. H. Herschel, « Consistency of Rubber Benzene Solutions », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 16, n° 9, p. 927-927, sept. 1924, doi: 10.1021/ie50177a019.
- [19] J. Mewis, « Thixotropy - a general review », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 6, n° 1, p. 1-20, janv. 1979, doi: 10.1016/0377-0257(79)87001-9.
- [20] H. A. Barnes, J. F. Hutton, et K. Walters, *An introduction to rheology*. 1989. Consulté le: juin 29, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/book/9780444874696>
- [21] H. A. Barnes, « Thixotropy—a review », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 70, n° 1-2, p. 1-33, mai 1997, doi: 10.1016/S0377-0257(97)00004-9.
- [22] Q. D. Nguyen et D. V. Boger, « Measuring the Flow Properties of Yield Stress Fluids », *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 24, n° 1, p. 47-88, janv. 1992, doi: 10.1146/annurev.fl.24.010192.000403.
- [23] P. C. F. Møller, J. Mewis, et D. Bonn, « Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice », *Soft Matter*, vol. 2, n° 4, p. 274, 2006, doi: 10.1039/b517840a.
- [24] I. R. Rutgers, « Relative viscosity and concentration », *Rheologica Acta*, vol. 2, n° 4, p. 305-348, déc. 1962, doi: 10.1007/BF01976051.
- [25] S. Gallier, E. Lemaire, F. Peters, et L. Lobry, « Rheology of sheared suspensions of rough frictional particles », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 757, p. 514-549, oct. 2014, doi: 10.1017/jfm.2014.507.
- [26] G. Y. Onoda et E. G. Liniger, « Random loose packings of uniform spheres and the dilatancy onset », *Physical Review Letters*, vol. 64, n° 22, p. 2727-2730, mai 1990, doi: 10.1103/PhysRevLett.64.2727.
- [27] G. W. Scott Blair et J. Burnett, « Preliminary experiments on the rheology of bovine blood-clot », *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 168, n° 2, p. 98-101, févr. 1960, doi: 10.1007/BF01507417.

- [28] G. D. Scott et D. M. Kilgour, « The density of random close packing of spheres », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 2, n° 6, p. 863-866, juin 1969, doi: 10.1088/0022-3727/2/6/311.
- [29] H. Eilers, « Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration », *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 97, n° 3, p. 313-321, déc. 1941, doi: 10.1007/BF01503023.
- [30] I. M. Krieger et T. J. Dougherty, « A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres », *Transactions of the Society of Rheology*, vol. 3, n° 1, p. 137-152, mars 1959, doi: 10.1122/1.548848.
- [31] É. Guazzelli et O. Pouliquen, « Rheology of dense granular suspensions », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 852, oct. 2018, doi: 10.1017/jfm.2018.548.
- [32] B. Lambert, L. Weynans, et M. Bergmann, « Local lubrication model for spherical particles within incompressible Navier-Stokes flows », *Physical Review E*, vol. 97, n° 3, mars 2018, doi: 10.1103/PhysRevE.97.033313.
- [33] F. Blanc, F. Peters, et E. Lemaire, « Experimental Signature of the Pair Trajectories of Rough Spheres in the Shear-Induced Microstructure in Noncolloidal Suspensions », *Physical Review Letters*, vol. 107, n° 20, nov. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.208302.
- [34] P. Pham, B. Metzger, et J. E. Butler, « Particle dispersion in sheared suspensions: Crucial role of solid-solid contacts », *Physics of Fluids*, vol. 27, n° 5, p. 051701, mai 2015, doi: 10.1063/1.4919728.
- [35] F. Peters, G. Ghigliotti, S. Gallier, F. Blanc, E. Lemaire, et L. Lobry, « Rheology of non-Brownian suspensions of rough frictional particles under shear reversal: A numerical study », *Journal of Rheology*, vol. 60, n° 4, p. 715-732, juill. 2016, doi: 10.1122/1.4954250.
- [36] A. Singh, R. Mari, M. M. Denn, et J. F. Morris, « A constitutive model for simple shear of dense frictional suspensions », *Journal of Rheology*, vol. 62, n° 2, p. 457-468, mars 2018, doi: 10.1122/1.4999237.
- [37] E. Guazzelli, J. F. Morris, et S. Pic, *A Physical Introduction to Suspension Dynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. doi: 10.1017/CBO9780511894671.
- [38] J. F. Richardson et W. N. Zaki, « The sedimentation of a suspension of uniform spheres under conditions of viscous flow », *Chemical Engineering Science*, vol. 3, n° 2, p. 65-73, avr. 1954, doi: 10.1016/0009-2509(54)85015-9.
- [39] A. Sierou et J. F. Brady, « Rheology and microstructure in concentrated noncolloidal suspensions », *Journal of Rheology*, vol. 46, n° 5, p. 1031-1056, sept. 2002, doi: 10.1122/1.1501925.
- [40] K. Yeo et M. R. Maxey, « Rheology and ordering transitions of non-Brownian suspensions in a confined shear flow: Effects of external torques », *Physical Review E*, vol. 81, n° 6, juin 2010, doi: 10.1103/PhysRevE.81.062501.

- [41] S. Gallier, E. Lemaire, L. Lobry, et F. Peters, « Effect of confinement in wall-bounded non-colloidal suspensions », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 799, p. 100-127, juill. 2016, doi: 10.1017/jfm.2016.368.
- [42] N. Y. C. Lin *et al.*, « Hydrodynamic and Contact Contributions to Continuous Shear Thickening in Colloidal Suspensions », *Physical Review Letters*, vol. 115, n° 22, nov. 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.115.228304.
- [43] B. Saint-Michel, S. Manneville, S. Meeker, G. Ovarlez, et H. Bodiguel, « X-ray radiography of viscous resuspension », *Physics of Fluids*, vol. 31, n° 10, p. 103301, oct. 2019, doi: 10.1063/1.5103271.
- [44] F. Gadala-Maria et A. Acrivos, « Shear-Induced Structure in a Concentrated Suspension of Solid Spheres », *Journal of Rheology*, vol. 24, n° 6, p. 799-814, déc. 1980, doi: 10.1122/1.549584.
- [45] I. E. Zarraga, D. A. Hill, et D. T. Leighton, « The characterization of the total stress of concentrated suspensions of noncolloidal spheres in Newtonian fluids », *Journal of Rheology*, vol. 44, n° 2, p. 185-220, mars 2000, doi: 10.1122/1.551083.
- [46] A. Singh et P. R. Nott, « Experimental measurements of the normal stresses in sheared Stokesian suspensions », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 490, p. 293-320, sept. 2003, doi: 10.1017/S0022112003005366.
- [47] S.-C. Dai, F. Qi, et R. I. Tanner, « Viscometric functions of concentrated non-colloidal suspensions of spheres in a viscoelastic matrix », *Journal of Rheology*, vol. 58, n° 1, p. 183-198, janv. 2014, doi: 10.1122/1.4851336.
- [48] T. Dbouk, L. Lobry, et E. Lemaire, « Normal stresses in concentrated non-Brownian suspensions », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 715, p. 239-272, janv. 2013, doi: 10.1017/jfm.2012.516.
- [49] É. Couturier, F. Boyer, O. Pouliquen, et É. Guazzelli, « Suspensions in a tilted trough: second normal stress difference », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 686, p. 26-39, nov. 2011, doi: 10.1017/jfm.2011.315.
- [50] F. Boyer, É. Guazzelli, et O. Pouliquen, « Unifying Suspension and Granular Rheology », *Physical Review Letters*, vol. 107, n° 18, oct. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.188301.
- [51] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P. N. Segré, et D. A. Weitz, « Jamming phase diagram for attractive particles », *Nature*, vol. 411, n° 6839, p. 772-775, juin 2001, doi: 10.1038/35081021.
- [52] C. G. Robertson et X. Wang, « Isoenergetic Jamming Transition in Particle-Filled Systems », *Physical Review Letters*, vol. 95, n° 7, août 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.075703.
- [53] D. F. James, B. D. McLean, et J. H. Saringer, « Presheared Extensional Flow of Dilute Polymer Solutions », *Journal of Rheology*, vol. 31, n° 6, p. 453-481, août 1987, doi: 10.1122/1.549933.

- [54] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, et D. Bonn, « Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids », *Journal of Rheology*, vol. 46, n° 3, p. 573-589, mai 2002, doi: 10.1122/1.1459447.
- [55] V. Brizmer, Y. Kligerman, et I. Etsion, « Elastic–plastic spherical contact under combined normal and tangential loading in full stick », *Tribology Letters*, vol. 25, n° 1, p. 61-70, déc. 2006, doi: 10.1007/s11249-006-9156-y.
- [56] M. Wyart et M. E. Cates, « Discontinuous Shear Thickening without Inertia in Dense Non-Brownian Suspensions », *Physical Review Letters*, vol. 112, n° 9, mars 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.112.098302.
- [57] W. Liu, « Adhesive loose packings of small dry particles† », 2015.
- [58] W. Liu, « Equation of state for random sphere packings with arbitrary adhesion and friction », 2017.
- [59] C. Pellet, « Adhésion de brosse de polymères dans les suspensions », ESPCI, 2015.
- [60] H. M. Shewan et J. R. Stokes, « Biopolymer Microgel Suspension Rheology as a Function of Particle Modulus and Effective Phase Volume », in *Special Publications*, P. A. Williams et G. O. Phillips, Éd. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012, p. 165-174. doi: 10.1039/9781849734554-00165.
- [61] H. M. Shewan et J. R. Stokes, « Viscosity of soft spherical micro-hydrogel suspensions », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 442, p. 75-81, mars 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2014.11.064.
- [62] H. Souguir, O. Ronsin, V. Larreta-Garde, T. Narita, C. Caroli, et T. Baumberger, « Chemo-osmotically driven inhomogeneity growth during the enzymatic gelation of gelatin », *Soft Matter*, vol. 8, n° 12, p. 3363, 2012, doi: 10.1039/c2sm07234c.
- [63] Z. Wang, A. A. Volinsky, et N. D. Gallant, « Crosslinking effect on polydimethylsiloxane elastic modulus measured by custom-built compression instrument », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, n° 22, p. n/a-n/a, nov. 2014, doi: 10.1002/app.41050.
- [64] R. A. Brown, M. Wiseman, C.-B. Chuo, U. Cheema, et S. N. Nazhat, « Ultrarapid Engineering of Biomimetic Materials and Tissues: Fabrication of Nano- and Microstructures by Plastic Compression », *Advanced Functional Materials*, vol. 15, n° 11, p. 1762-1770, nov. 2005, doi: 10.1002/adfm.200500042.
- [65] A. Mata, A. J. Fleischman, et S. Roy, « Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems », *Biomedical Microdevices*, vol. 7, n° 4, p. 281-293, déc. 2005, doi: 10.1007/s10544-005-6070-2.
- [66] R. Lima *et al.*, « In vitro blood flow in a rectangular PDMS microchannel: experimental observations using a confocal micro-PIV system », *Biomedical Microdevices*, vol. 10, n° 2, p. 153-167, avr. 2008, doi: 10.1007/s10544-007-9121-z.
- [67] C. F. Anes, D. Pinho, B. N. Muñoz-Sánchez, E. J. Vega, et R. Lima, « Shrinkage and colour in the production of micro-sized PDMS particles for microfluidic

- applications », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 28, n° 7, p. 075002, juill. 2018, doi: 10.1088/1361-6439/aab7b9.
- [68] B. Bolteau, « La magnétisante histoire de la goutte fakir ou étude des propriétés de mouillage de surfaces superhydrophobes à géométrie magnétiquement modulable », Sorbonne université, 2018.
- [69] F. Prabowo, A. L. Wing-Keung, et H. H. Shen, « Effect of Curing Temperature and Cross-Linker to Pre-Polymer Ratio on the Viscoelastic Properties of a PDMS Elastomer », *Advanced Materials Research*, vol. 1112, p. 410-413, juill. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1112.410.
- [70] . L. M. ., « STABILIZATION AND CHARACTERIZATION OF HEAVY CRUDE OILIN- WATER (O/W) EMULSIONS », *International Journal of Research in Engineering and Technology*, vol. 03, n° 02, p. 489-496, févr. 2014, doi: 10.15623/ijret.2014.0302085.
- [71] C. Cramer, P. Fischer, et E. J. Windhab, « Drop formation in a co-flowing ambient fluid », *Chemical Engineering Science*, vol. 59, n° 15, p. 3045-3058, août 2004, doi: 10.1016/j.ces.2004.04.006.
- [72] J. A. F. Plateau, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, vol. 2. Gauthier-Villars, 1873.
- [73] Lord Rayleigh, « On the capillary phenomena of jets », *Proc. R. Soc. London*, vol. 29, n° 196-199, p. 71-97, 1879.
- [74] H. A. Stone, « Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids », *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 26, n° 1, p. 65-102, 1994.
- [75] X. Zhang et O. A. Basaran, « An experimental study of dynamics of drop formation », *Physics of fluids*, vol. 7, n° 6, p. 1184-1203, 1995.
- [76] E. Castro-Hernandez, V. Gundabala, A. Fernández-Nieves, et J. M. Gordillo, « Scaling the drop size in coflow experiments », *New Journal of Physics*, vol. 11, n° 7, p. 075021, 2009.
- [77] D. Dendukuri et P. S. Doyle, « The Synthesis and Assembly of Polymeric Microparticles Using Microfluidics », *Advanced Materials*, vol. 21, n° 41, p. 4071-4086, nov. 2009, doi: 10.1002/adma.200803386.
- [78] J. I. Park, A. Saffari, S. Kumar, A. Günther, et E. Kumacheva, « Microfluidic synthesis of polymer and inorganic particulate materials », *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, p. 415-443, 2010.
- [79] L.-B. Zhao *et al.*, « A novel method for generation of amphiphilic PDMS particles by selective modification », *Microfluidics and nanofluidics*, vol. 10, n° 2, p. 453-458, 2011.
- [80] K. Jiang, P. C. Thomas, S. P. Forry, D. L. DeVoe, et S. R. Raghavan, « Microfluidic synthesis of monodisperse PDMS microbeads as discrete oxygen sensors », *Soft Matter*, vol. 8, n° 4, p. 923-926, 2012.
- [81] B. . Munoz-Sanchez, « Generation of micro-sized PDMS particles by a flow focusing technique for biomicrofluidics applications », 2016.

- [82] H. Hertz, « Journal fur die rein und angewandte Mathematik (Crelle's Journal) », *Ueber die Beruhrung fester elastischer Korper*, vol. 92, p. 156-171, 1882.
- [83] J. A. Greenwood et J. P. Williamson, « Contact of nominally flat surfaces », *Proceedings of the royal society of London. Series A. Mathematical and physical sciences*, vol. 295, n° 1442, p. 300-319, 1966.
- [84] W.-R. Chang, I. Etsion, et D. B. Bogy, « Static friction coefficient model for metallic rough surfaces », 1988.
- [85] V. Brizmer, Y. Kligerman, et I. Etsion, « The effect of contact conditions and material properties on the elasticity terminus of a spherical contact », *International journal of solids and structures*, vol. 43, n° 18-19, p. 5736-5749, 2006.
- [86] V. Brizmer, Y. Kligerman, et I. Etsion, « Elastic–plastic spherical contact under combined normal and tangential loading in full stick », *Tribology Letters*, vol. 25, n° 1, p. 61-70, 2007.
- [87] A. Vázquez-Quesada, R. I. Tanner, et M. Ellero, « Shear thinning of noncolloidal suspensions », *Physical review letters*, vol. 117, n° 10, p. 108001, 2016.
- [88] A. Vázquez-Quesada, A. Mahmud, S. Dai, M. Ellero, et R. I. Tanner, « Investigating the causes of shear-thinning in non-colloidal suspensions: Experiments and simulations », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 248, p. 1-7, oct. 2017, doi: 10.1016/j.jnnfm.2017.08.005.
- [89] A. Papadopoulou, J. J. Gillissen, H. J. Wilson, M. K. Tiwari, et S. Balabani, « On the shear thinning of non-Brownian suspensions: Friction or adhesion? », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 281, p. 104298, juill. 2020, doi: 10.1016/j.jnnfm.2020.104298.
- [90] M. Arshad, A. Maali, C. Claudet, L. Lobry, F. Peters, et E. Lemaire, « An experimental study on the role of inter-particle friction in the shear-thinning behavior of non-Brownian suspensions », *Soft Matter*, vol. 17, n° 25, p. 6088-6097, juin 2021, doi: 10.1039/D1SM00254F.
- [91] F. D. Alsewailem, « On the Thermal Expansion Behavior of Polystyrene/Polyethyleneterephthalate Blend Systems: Experimental Study », *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 22, n° 6, p. 585-604, nov. 2009, doi: 10.1177/0892705709091859.
- [92] P. H. Mott, J. R. Dorgan, et C. M. Roland, « The bulk modulus and Poisson's ratio of “incompressible” materials », *Journal of Sound and Vibration*, vol. 312, n° 4, p. 572-575, mai 2008, doi: 10.1016/j.jsv.2008.01.026.
- [93] J. Ooi, D. Traini, S. Hoe, W. Wong, et P. M. Young, « Does carrier size matter? A fundamental study of drug aerosolisation from carrier based dry powder inhalation systems », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 413, n° 1, p. 1-9, juill. 2011, doi: 10.1016/j.ijpharm.2011.04.002.
- [94] J. Torres, « Mechanical properties of polystyrene and polypropylene based materials after exposure to hydrogen peroxide », *Theses*, janv. 1999, [En ligne]. Disponible sur: <https://scholarworks.rit.edu/theses/797>

- [95] J. L. Weaver et C. L. Beatty, « The effect of temperature on compressive fatigue of polystyrene », *Polymer Engineering and Science*, vol. 18, n° 14, p. 1117-1126, nov. 1978, doi: 10.1002/pen.760181413.
- [96] C. Bauwens-Crowet, J. C. Bauwens, et G. Homès, « Tensile yield-stress behavior of glassy polymers », *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, vol. 7, n° 4, p. 735-742, avr. 1969, doi: 10.1002/pol.1969.160070411.
- [97] G. M. Swallowe et S. F. Lee, « Quasi-static and dynamic compressive behaviour of poly(methyl methacrylate) and polystyrene at temperatures from 293 K to 363 K », *Journal of Materials Science*, vol. 41, n° 19, p. 6280-6289, oct. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-0506-9.
- [98] J. J. Wu et C. P. Buckley, « Plastic deformation of glassy polystyrene: A unified model of yield and the role of chain length », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 42, n° 11, p. 2027-2040, juin 2004, doi: 10.1002/polb.20089.
- [99] T. S. Chow, « Stress-strain behavior of polymers in tension, compression, and shear », *Journal of Rheology*, vol. 36, n° 8, p. 1707-1717, nov. 1992, doi: 10.1122/1.550281.
- [100] J. Hoare et D. Hull, « The effect of temperature on the deformation and fracture of polystyrene », *Journal of Materials Science*, vol. 10, n° 11, p. 1861-1870, nov. 1975, doi: 10.1007/BF00754474.
- [101] R. Lach, W. Grellmann, K. Schröter, et E. Donth, « Temperature dependence of dynamic yield stress in amorphous polymers as indicator for the dynamic glass transition at negative pressure », *Polymer*, vol. 40, n° 6, p. 1481-1485, mars 1999, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00365-6.
- [102] B. Du, O. K. C. Tsui, Q. Zhang, et T. He, « Study of Elastic Modulus and Yield Strength of Polymer Thin Films Using Atomic Force Microscopy », *Langmuir*, vol. 17, n° 11, p. 3286-3291, mai 2001, doi: 10.1021/la001434a.
- [103] T. E. Brady et G. S. Y. Yeh, « Mechanism of yielding and cold flow in glassy polymers », *null*, vol. 9, n° 4, p. 659-697, mai 1974, doi: 10.1080/00222347408204557.
- [104] C. Creton, J.-L. Halary, et L. Monnerie, « Plasticity of polystyrene - poly(2,6, dimethyl1,1,4,phenylene oxide) blends », *Polymer*, vol. 40, n° 1, p. 199-206, janv. 1999, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00206-7.
- [105] J. Momanyi, M. Herzog, et P. Muchiri, « Analysis of Thermomechanical Properties of Selected Class of Recycled Thermoplastic Materials Based on Their Applications », *Recycling*, vol. 4, n° 3, p. 33, août 2019, doi: 10.3390/recycling4030033.
- [106] J. A. Hammerschmidt, W. L. Gladfelter, et G. Haugstad, « Probing Polymer Viscoelastic Relaxations with Temperature-Controlled Friction Force Microscopy », *Macromolecules*, vol. 32, n° 10, p. 3360-3367, mai 1999, doi: 10.1021/ma981966m.

- [107] K. van der Vaart, Y. Rahmani, R. Zargar, Z. Hu, D. Bonn, et P. Schall, « Rheology of concentrated soft and hard-sphere suspensions », *Journal of Rheology*, vol. 57, n° 4, p. 1195-1209, juill. 2013, doi: 10.1122/1.4808054.
- [108] N. Cuny, R. Mari, et E. Bertin, « Microscopic theory for the rheology of jammed soft suspensions », *arXiv:2102.05938 [cond-mat]*, févr. 2021, Consulté le: juill. 01, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://arxiv.org/abs/2102.05938>
- [109] S. Vervoort, « Behaviour of hydrogels swollen in polymer solutions under mechanical action », phdthesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Consulté le: juill. 01, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001864>
- [110] A. Zanina, A. Vilesov, et T. Budtova, « Shear-induced solvent release from gel particles: application to drug-delivery systems », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 242, n° 1, p. 137-146, août 2002, doi: 10.1016/S0378-5173(02)00185-0.
- [111] J. Cappello, V. d'Herbemont, A. Lindner, et O. du Roure, « Microfluidic In-Situ Measurement of Poisson's Ratio of Hydrogels », *Micromachines*, vol. 11, n° 3, p. 318, mars 2020, doi: 10.3390/mi11030318.
- [112] N. Bouklas et R. Huang, « Swelling kinetics of polymer gels: comparison of linear and nonlinear theories », *Soft Matter*, vol. 8, n° 31, p. 8194-8203, juill. 2012, doi: 10.1039/C2SM25467K.
- [113] K. N. Nordstrom *et al.*, « Microfluidic Rheology of Soft Colloids above and below Jamming », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, n° 17, p. 175701, oct. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.175701.
- [114] M. Otsuki et H. Hayakawa, « Critical behaviors of sheared frictionless granular materials near the jamming transition », *Phys. Rev. E*, vol. 80, n° 1, p. 011308, juill. 2009, doi: 10.1103/PhysRevE.80.011308.
- [115] B. P. Tighe, E. Woldhuis, J. J. C. Remmers, W. van Saarloos, et M. van Hecke, « Model for the Scaling of Stresses and Fluctuations in Flows near Jamming », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, n° 8, p. 088303, août 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.088303.
- [116] J. Li, H. Liu, C. Wang, et G. Huang, « A facile method to fabricate hybrid hydrogels with mechanical toughness using a novel multifunctional cross-linker », *RSC Advances*, vol. 7, n° 56, p. 35311-35319, 2017, doi: 10.1039/C7RA05645A.
- [117] H. Cao *et al.*, « Stereocomplexed physical hydrogels with high strength and tunable crystallizability », *Soft Matter*, vol. 13, n° 45, p. 8502-8510, nov. 2017, doi: 10.1039/C7SM01491K.
- [118] N. N. T. Le, S. Zorn, S. K. Schmitt, P. Gopalan, et W. L. Murphy, « Hydrogel arrays formed via differential wettability patterning enable combinatorial screening of stem cell behavior », *Acta Biomaterialia*, vol. 34, p. 93-103, avr. 2016, doi: 10.1016/j.actbio.2015.09.019.

- [119] A. Suzuki, M. Yamazaki, Y. Kobiki, et H. Suzuki, « Surface Domains and Roughness of Polymer Gels Observed by Atomic Force Microscopy », *Macromolecules*, vol. 30, n° 8, p. 2350-2354, avr. 1997, doi: 10.1021/ma961598r.
- [120] V. Gupta et A. K. Singh, « Effect of residual strength on frictional properties of a soft and hard solid interface », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 8, p. 085317, mai 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab1d05.
- [121] J. Ahmed *et al.*, « Friction of Zwitterionic Hydrogel by Dynamic Polymer Adsorption », *Macromolecules*, vol. 48, n° 15, p. 5394-5401, août 2015, doi: 10.1021/acs.macromol.5b00602.
- [122] M. Fujiki, M. Ito, K. Mortensen, S. Yashima, M. Tokita, et M. Annaka, « Friction Coefficient of Well-Defined Hydrogel Networks », *Macromolecules*, vol. 49, n° 2, p. 634-642, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.macromol.5b01997.
- [123] S. Yashima, N. Takase, T. Kurokawa, et J. P. Gong, « Friction of hydrogels with controlled surface roughness on solid flat substrates », *Soft Matter*, vol. 10, n° 18, p. 3192-3199, avr. 2014, doi: 10.1039/C3SM52883A.
- [124] E. Azéma, Y. Descantes, N. Roquet, J.-N. Roux, et F. Chevoir, « Discrete simulation of dense flows of polyhedral grains down a rough inclined plane », *Phys. Rev. E*, vol. 86, n° 3, p. 031303, sept. 2012, doi: 10.1103/PhysRevE.86.031303.
- [125] E. Azéma, N. Estrada, et F. Radjaï, « Nonlinear effects of particle shape angularity in sheared granular media », *Phys. Rev. E*, vol. 86, n° 4, p. 041301, oct. 2012, doi: 10.1103/PhysRevE.86.041301.
- [126] N. Estrada, E. Azéma, F. Radjai, et A. Taboada, « Identification of rolling resistance as a shape parameter in sheared granular media », *Phys. Rev. E*, vol. 84, n° 1, p. 011306, juill. 2011, doi: 10.1103/PhysRevE.84.011306.
- [127] J. E. Funk et D. R. Dinger, *Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions*. Boston, MA: Springer US, 1994. doi: 10.1007/978-1-4615-3118-0.
- [128] A. B. Metzner, « Rheology of Suspensions in Polymeric Liquids », *Journal of Rheology*, vol. 29, n° 6, p. 739-775, déc. 1985, doi: 10.1122/1.549808.
- [129] C. D. Cwalina, K. J. Harrison, et N. J. Wagner, « Rheology of cubic particles suspended in a Newtonian fluid », *Soft Matter*, vol. 12, n° 20, p. 4654-4665, 2016, doi: 10.1039/C6SM00205F.
- [130] R. K. Mallavajula, D. L. Koch, et L. A. Archer, « Intrinsic viscosity of a suspension of cubes », *Phys. Rev. E*, vol. 88, n° 5, p. 052302, nov. 2013, doi: 10.1103/PhysRevE.88.052302.
- [131] D. J. Audus, A. M. Hassan, E. J. Garboczi, et J. F. Douglas, « Interplay of particle shape and suspension properties: a study of cube-like particles », *Soft Matter*, vol. 11, n° 17, p. 3360-3366, avr. 2015, doi: 10.1039/C4SM02869D.
- [132] M. E. Helgeson, S. C. Chapin, et P. S. Doyle, « Hydrogel microparticles from lithographic processes: Novel materials for fundamental and applied colloid

- science », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 16, n° 2, p. 106-117, avr. 2011, doi: 10.1016/j.cocis.2011.01.005.
- [133] E. D'Ambrosio, « Imagerie de suspensions pour la mesure des contraintes particulières dans les suspensions non-browniennes », These de doctorat, Université Côte d'Azur, 2020. Consulté le: juill. 02, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2020COAZ4045>
- [134] F. Blanc, E. D'Ambrosio, L. Lobry, F. Peters, et E. Lemaire, « Universal scaling law in frictional non-Brownian suspensions », *Physical Review Fluids*, vol. 3, n° 11, nov. 2018, doi: 10.1103/PhysRevFluids.3.114303.
- [135] A. Singh, C. Ness, R. Seto, J. J. de Pablo, et H. M. Jaeger, « Shear Thickening and Jamming of Dense Suspensions: The ``Roll'' of Friction », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 124, n° 24, p. 248005, juin 2020, doi: 10.1103/PhysRevLett.124.248005.
- [136] T. Kitano, T. Kataoka, et T. Shirota, « An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers », *Rheol Acta*, vol. 20, n° 2, p. 207-209, mars 1981, doi: 10.1007/BF01513064.
- [137] Collins, « [Adhesion Colloids] Yielding and flow in adhesive and nonadhesive concentrated emulsions. », 2006.
- [138] P. Guillot, A. Colin, A. S. Utada, et A. Ajdari, « Stability of a Jet in Confined Pressure-Driven Biphasic Flows at Low Reynolds Numbers », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, n° 10, p. 104502, sept. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.104502.
- [139] B. N. Muñoz-Sánchez, S. Silva, D. Pinho, E. Vega, et R. Lima, « Generation of micro-sized PDMS particles by a flow focusing technique for biomicrofluidics applications », *Biomicrofluidics*, vol. 10, n° 1, p. 014122, 2016.
- [140] J. Carneiro, J. B. L. M. Campos, et J. M. Miranda, « PDMS microparticles produced in PDMS microchannels under the jetting regime for optimal optical suspensions », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 580, p. 123737, nov. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123737.
- [141] F. Parsi et F. Gadala-Maria, « Fore-and-Aft Asymmetry in a Concentrated Suspension of Solid Spheres », *Journal of Rheology*, vol. 31, n° 8, p. 725-732, nov. 1987, doi: 10.1122/1.549944.
- [142] W. Liu, S. Li, A. Baule, et H. A. Makse, « Adhesive loose packings of small dry particles », *Soft Matter*, vol. 11, n° 32, p. 6492-6498, 2015, doi: 10.1039/C5SM01169H.
- [143] L. Lobry, E. Lemaire, F. Blanc, S. Gallier, et F. Peters, « Shear thinning in non-Brownian suspensions explained by variable friction between particles », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 860, p. 682-710, févr. 2019, doi: 10.1017/jfm.2018.881.



## Annexes

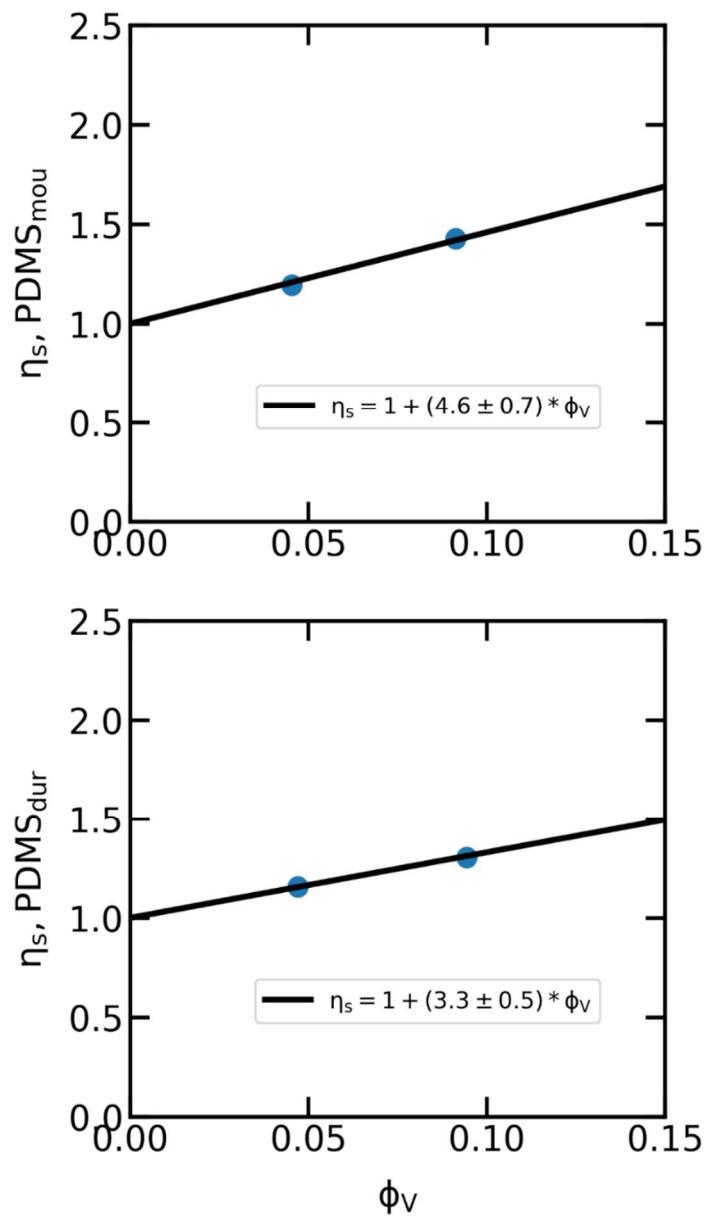


Figure 108 - Viscosité en régime dilué de suspensions de PDMS mou et de PDMS dur en fonction de la fraction volumique. Fit avec la formule d'Einstein.