

# Conformations des molécules de polymères lors de la rupture d'une goutte de solution de polymères

François Ingremeau<sup>a</sup>, Hamid Kellay<sup>a</sup>

*a. Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine*

*Université Bordeaux 1, CNRS, UMR 5798 351 cours de la Libération 33405 Talence France*

*francois.ingremeau@u-bordeaux1.fr*

## Résumé :

*Les solutions de polymères de grands poids moléculaires sont des fluides modèles qui présentent des comportements non newtonien comme la rhéo-fluidification ou la visco-élasticité. Il existe de nombreuses techniques expérimentales permettant d'étudier ces fluides en cisaillement. En revanche, les réalisations d'écoulements élongationnels sont plus rares. Notre étude a pour but de faire le lien entre les propriétés microscopiques et macroscopiques d'une solution de polymères, dans un écoulement élongationnel pur qui se met en place lors de la rupture d'une goutte.*

*Dans notre expérience, nous étudions le pincement d'une solution diluée de polymères dans un micro-canal. La forme de l'interface entre l'huile et la solution de polymères ainsi que le champ des vitesses dans le cou au cours du pincement permettent d'évaluer les caractéristiques macroscopiques de la solution en élongation. Des polymères sondes fluorescents sont ensuite ajoutés afin d'observer leurs conformations au cours de la rupture. L'évolution de la longueur moyenne des polymères observés est inattendue, ce qui nous amène à réexaminer en détail la méthode qui conduit à l'estimation de la viscosité élongationnelle.*

## Abstract :

*Solutions of high molecular weight polymers are model complex fluids exhibiting non Newtonian properties such as shear thinning and elasticity. Several techniques exist to characterize the shear properties of such fluids. Experimental realizations of pure extensional flows are however less common. A promising experimental technique is the study of the thinning of a liquid bridge : detachment of a droplet from a nozzle gives rise to a simple realization of this extensional flow. The rupture of a droplet of a high molecular weight polymer solution exhibits a behavior different from that of a Newtonian one with an exponential decrease of the minimum neck radius. During this regime, the elongational viscosity is supposed to increase drastically. At the microscopic level, the polymer chains are supposed to elongate during the thinning process.*

*In our experiment we study the pinch off of polymer solution droplets in a coflow geometry. The shape of the interface between oil and the polymeric solution is monitored by high speed imaging. The velocity field is obtained by tracking particles seeding the solution. Moreover, the polymer solution is seeded with fluorescently labeled polymers to observe polymer conformations during the thinning process. During the exponential thinning regime, the polymers are indeed elongated. The distribution of polymer lengths, however, remains identical during the thinning process. These observations are unexpected. The force balance in the liquid neck needs to be reexamined in detail in order to make the link between the microscopic conformations of the polymers and the macroscopic properties such as extensional viscosity.*

**Mots clefs :** fluides complexes ; pincement de goutte ; conformations moléculaires

## 1 Introduction

La rupture d'une colonne de liquide est une situation simple pour laquelle l'écoulement est élongationnel. Cette technique est utilisée par dans dispositifs commerciaux afin de mesurer la viscosité élongationnelle ( $\eta_e$ ) des liquides [1]. Pour les fluides de grande viscosité ( $\eta > 1Pa.s$ ), la rupture est provoquée par l'écartement à vitesse contrôlée de deux plaques entre lesquelles est placée la solution. Pour les fluides moins visqueux, les plaques sont écartées brusquement et la rupture se produit sous l'effet des contraintes capillaires.

Notre expérience consiste à observer la rupture d'une goutte de solution de polyacrylamide de faible viscosité dans un micro-canal Fig.1.a. L'observation à l'aide d'un microscope Fig.1b nous permet de déterminer la forme de l'interface entre la solution de polymère et l'huile qui forme la phase continue ainsi que la dynamique d'amincissement du cou qui conduit à la rupture. Les résultats concernant la dynamique d'amincissement seront présentés dans une première partie. Il s'agit principalement de vérifier que la dynamique est similaire à ce qui est observé dans d'autres configurations pour ce type de solution. En effet, les polymères de forts poids moléculaires en solution ralentissent fortement l'amincissement du cou qui conduit à la rupture [2]. Dans une seconde partie, nous présenterons les résultats des observations des conformations de polymères sondes Fig.1.c ajoutés dans la solution. Nous verrons que l'observation de polymères étirés est concomitante de la diminution de la vitesse d'amincissement du cou de liquide. De plus, nous observons que la longueur moyenne des polymères n'est pas modifiée lors du régime exponentiel qui suit ce ralentissement. Cette observation est inattendue. C'est pourquoi, nous proposerons dans une troisième partie une nouvelle méthode pour évaluer la viscosité élongationnelle. Cette approche donne non seulement des résultats en accord avec les observations de la longueur des polymères mais également avec un modèle théorique qui décrit bien les solutions de polymères flexibles.

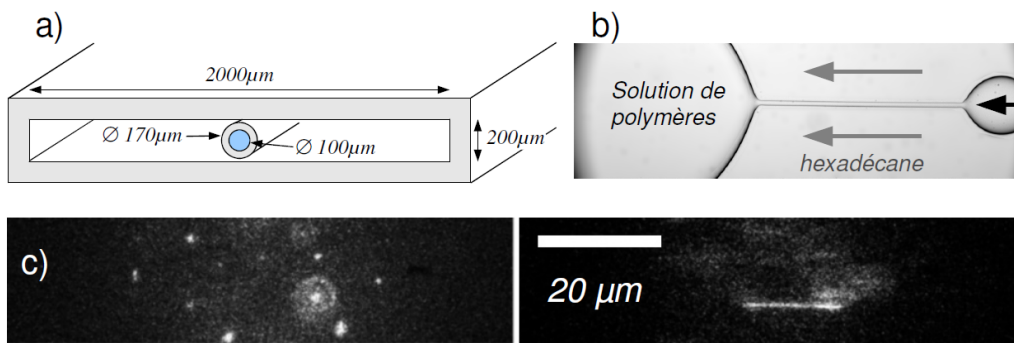


FIGURE 1 – a) Schéma en coupe du microcanal en verre silanisé. La phase continue est constituée d'hexadécane. Une solution de polyacrylamide ( $M_w = 18.10^6 g/mol$ ) de concentration massique de 300 ppm dans une solution aqueuse de sucre à 30% est injectée dans le capillaire de section circulaire. Les débits imposés sont de  $Q_{hexadecane} = 20 mL/hr$  et  $Q_{polymere} = 50 \mu L/hr$ . b) Filament de liquide qui se forme lors du pincement de la goutte. c) Images de molécules d'ADN fluorescent. L'image de gauche est prise avant le début du pincement celle de droite dans un filament tel que celui visible sur b).

## 2 Dynamique de rupture d'une goutte de solution de polymère dans un micro-canal

Les polymères de forts poids moléculaires en solution ralentissent fortement le processus de rupture. Pour mettre en évidence cet effet, nous mesurons l'évolution du diamètre minimum du cou  $h_{min}(t)$ . L'insert de la figure 2 représente l'évolution de  $h_{min}(t)$  normalisé par le diamètre initial pour la solution de polymères et pour le solvant. Dans un premier temps, ( $t < 115ms$ ) les amincissements du cou pour le solvant et pour la solution de polymères sont similaires. Le diamètre décroît à une vitesse qui augmente. La présence de polymères se manifeste ensuite par un ralentissement brutal de l'amincissement. Ce ralentissement conduit à la formation d'un cylindre de liquide Fig.1.b dont

le diamètre décroît exponentiellement au cours du temps comme le montre l'ajustement Fig.2. Cette dynamique a été observée lors de la rupture de ponts liquides de solutions de polymères dans d'autres conditions expérimentales [2][3]. Il est intéressant de calculer le taux d'élongation de la solution  $\dot{\epsilon}$  qui

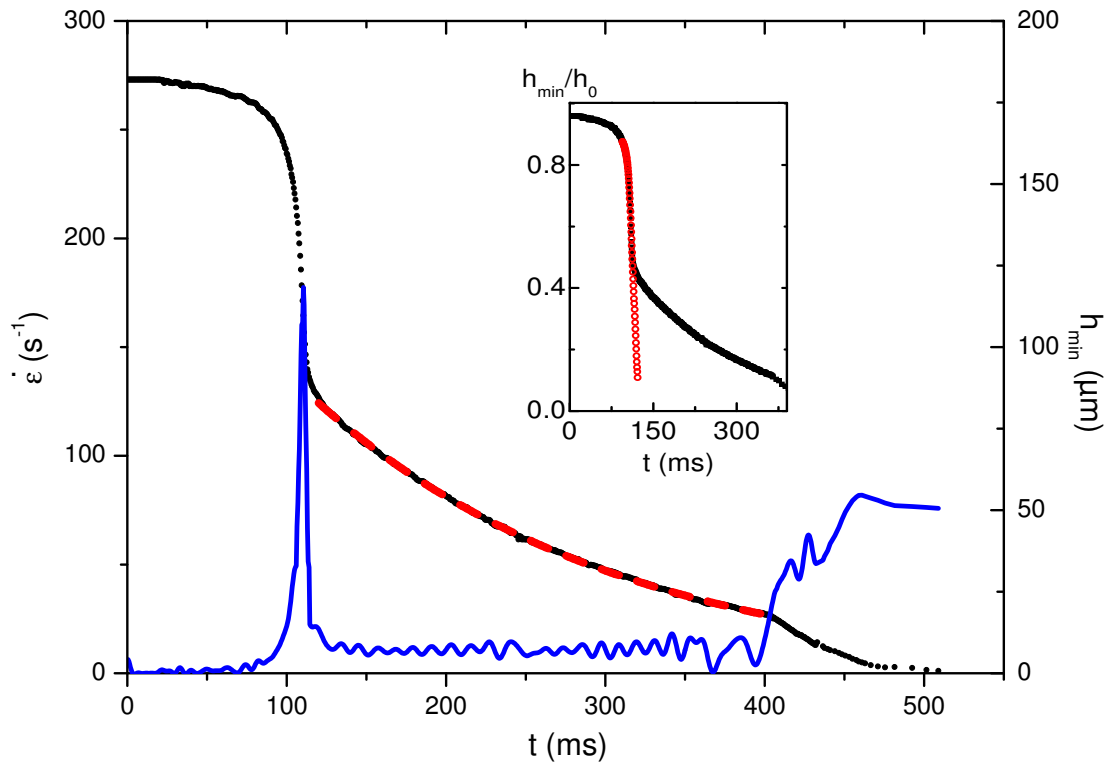


FIGURE 2 – Évolution du diamètre minimum du cou  $h_{min}(t)$  au cours de la rupture (rond noirs), les pointillés rouges représentent un ajustement exponentielle de la forme  $h_{min}(t) = h_d \exp(-\frac{\dot{\epsilon}_0 t}{2})$ . La courbe bleu représente le taux d'élongation moyen  $\dot{\epsilon} = -\frac{2}{h} \frac{\partial h}{\partial t}$ . Insert :  $h_{min}(t)/h_0$  pour le solvant (cercles rouges) et pour la solution de polymères (ronds noirs).

est le paramètre local décrivant les déformations subies par le fluide en élongation. Pour un cylindre tel que le filament observé ici Fig1b) le taux d'élongation se résume à  $\dot{\epsilon} = -\frac{2}{h} \frac{\partial h}{\partial t}$ . Cette grandeur représentée sur la figure 2 augmente fortement lorsque l'amincissement s'accélère. Elle passe par un maximum autour de  $t = 110ms$ , puis elle chute brutalement pour se stabiliser à  $\dot{\epsilon}_0 = 11 \pm 1s^{-1}$  pendant toute la durée du régime exponentiel. Le ralentissement de la dynamique de rupture du cou s'explique par une forte augmentation de la viscosité élongationnelle. Au niveau microscopique, cette augmentation s'interprète par un étirement des polymères qui passent d'une conformation de pelote, où la chaîne est repliée sur elle même, à une conformation où la chaîne est étirée par l'écoulement élongationnel du solvant. Notons  $\lambda$  le temps de relaxation des chaînes de polymère. Lorsque  $\dot{\epsilon}\lambda < 1/2$  les polymères sont sous forme de pelotes. Lorsque le taux d'élongation dépasse cette valeur, les polymères s'étirent, ce qui conduit à une augmentation de la viscosité élongationnelle [4]. Nous allons confirmer cette interprétation dans la seconde partie, par l'observation des conformations des polymères.

### 3 Conformations des polymères lors de l'amincissement

Pour observer les différentes conformations des polymères nous ajoutons à la solution de polyacrylamide des brins d'ADN marqués par des fluorophores [5]. Ces brins d'ADN constituent des sondes locale de la conformation des polymères. La longueur de la chaîne de polymères est estimée à  $72\mu m$  pour

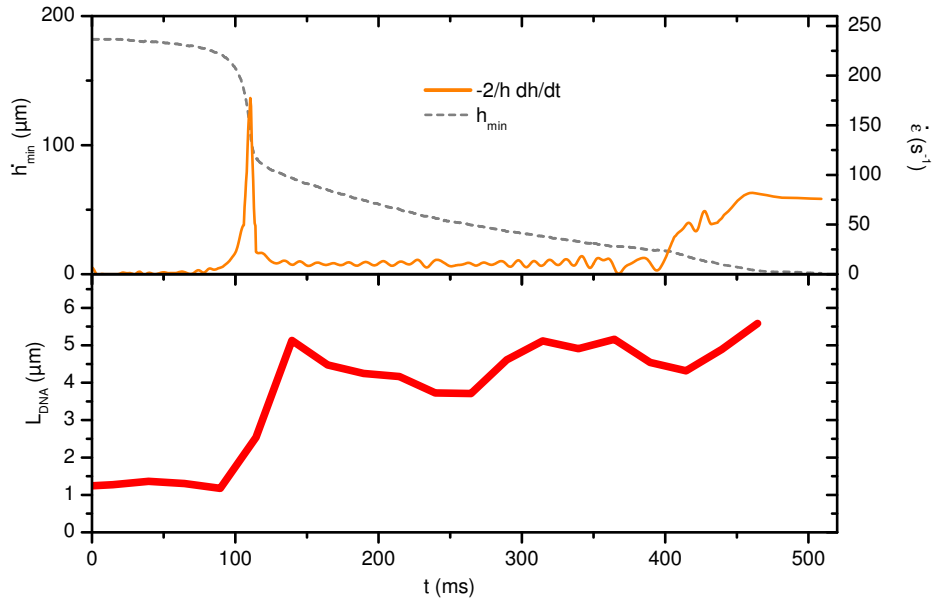


FIGURE 3 – Évolution de  $h_{\min}(t)$  et  $\dot{\epsilon}(t)$  (en haut) et de la longueur moyenne de brins d'ADN. Les longueurs moyennes sont calculées sur tous les brins d'ADN observés pendant un intervalle de temps de 50ms.

l'ADN et  $53\mu\text{m}$  pour le polyacrylamide [6]. Deux images, obtenues par imagerie d'épifluorescence, sont reportées sur la figure 1.a. Il apparaît clairement que les brins d'ADN s'étirent pendant le processus de rupture.  $h_{\min}(t)$ ,  $\dot{\epsilon}(t)$  et la longueur moyenne des chaînes d'ADN  $L_{ADN}(t)$  sont représentés sur la figure 3. Les valeurs importantes du taux d'élongation, jusqu'à  $170\text{s}^{-1}$ , s'accompagnent comme attendu d'un allongement des polymères dans la solution. Cet étirement accroît fortement  $\eta_e$ , ce qui entraîne le ralentissement du pincement. En revanche, lors du régime d'amincissement exponentiel du filament de liquide, la longueur moyenne des polymères ne semble plus évoluer, bien que les chaînes de polymères ne soient pas totalement étirées. Cette observation est en désaccord avec l'interprétation habituelle de ce régime. En effet, en supposant une balance simple des contraintes capillaires, qui tendent à amincir le filament, et visqueuses qui s'opposent à la déformation nous obtenons l'équation 1.

$$\eta_e \dot{\epsilon}_0 = \frac{2\gamma}{h_{\min}} \quad (1)$$

La décroissance exponentielle du diamètre du filament se traduit par l'accroissement exponentiel de la viscosité élongationnelle et donc par une augmentation de la longueur des chaînes de polymères. Cette modélisation n'est pas en accord avec nos observations reportées sur la figure 3. Par conséquent, il est nécessaire de reconsidérer le raisonnement utilisé dans l'évaluation de  $\eta_e$ .

#### 4 Une nouvelle méthode pour estimer la viscosité élongationnelle

Pour estimer  $\eta_e$  et son évolution au cours de l'amincissement du filament, nous allons utiliser le profil  $h(z, t)$  du filament. Soit  $z$  la coordonnée associée à l'axe longitudinal du filament. À la différence de la première méthode, nous utiliserons le diamètre du filament ainsi que la courbure de ses deux extrémités. Pour ce faire, nous écrivons l'équation de Navier-Stokes pour notre problème [7] :

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\gamma \frac{\partial \kappa}{\partial z} + 3\eta_s \frac{1}{h^2} \frac{\partial}{\partial z} \left( h^2 \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \frac{1}{h^2} \frac{\partial}{\partial z} (h^2 (\sigma_{zz} - \sigma_{rr})) \quad (2)$$

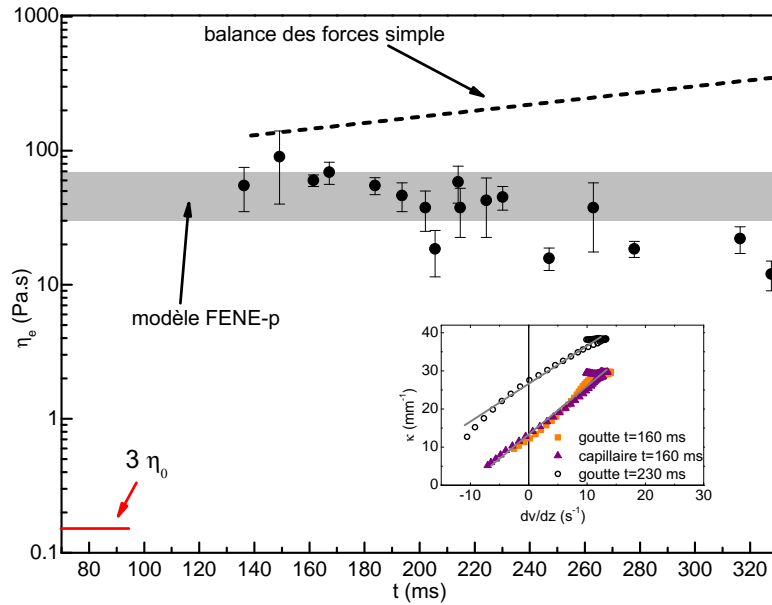


FIGURE 4 – Évolution de la viscosité élongationnelle au cours du temps. Le trait en pointillé représente la valeur calculée par la balance des forces simple (Eq.1). Les points sont estimés par la méthode qui exploite les extrémités du filament. Le trait rouge est la valeur de  $\eta_e$  au premiers instants. La prédiction du modèle FENE-P  $\eta_e(\epsilon_0, t \rightarrow \infty)$  est représentée par la zone grisée. L’insert présente  $\kappa(\frac{\partial v}{\partial z})$  pour les deux extrémités du filament à  $t = 160ms$  et pour une extrémité à  $t = 230ms$ .

Dans cette équation,  $\rho$  est la densité du liquide,  $\sigma_{zz}$  et  $\sigma_{rr}$  sont les termes diagonaux du tenseur des contraintes et  $\kappa$  est la courbure du filament calculée en utilisant à partir de  $h(z)$ . Expérimentalement,  $h(z, t)$  est obtenu par détection du contour et  $v(z, t)$  par vélocimétrie d’imagerie de particules. Les différents termes sont ainsi évalués. Après simplification et intégration nous obtenons l’équation 3.

$$\kappa(z) = \frac{\eta_e}{\gamma} \frac{\partial v}{\partial z}(z) + C(t) \quad (3)$$

Nous estimons la viscosité élongationnelle  $\eta_e$  en traçant  $\kappa$  en fonction de  $\frac{\partial v}{\partial z}$  pour différents temps (*cf* insert Fig.4) puis en mesurant la pente de la droite obtenue. Nous obtenons alors des valeurs de  $\eta_e(t)$  qui ne sont pas croissantes. Elles sont très supérieures à  $3\eta_0$  où  $\eta_0$  est la viscosité à faible cisaillement de la solution de polymères. Rappelons que pour un liquide newtonien la viscosité élongationnelle est égale à trois fois la viscosité de cisaillement. Avant la formation du filament, le pincement de la solution de polymère a une dynamique très similaire à celle du solvant (*cf* Fig.2). Nous pouvons donc légitimement affirmer que  $\eta_e = 3\eta_0$  pour  $t < 115ms$ . Le résultat obtenu par la méthode que nous venons de décrire est en accord avec les longueurs de polymères mesurées. En effet, au moment du pic de taux d’élongation, les polymères passent des conformations pelote à étirée tandis que  $\eta_e$  croît de plus de 2 décades. Enfin, lorsque le diamètre du filament décroît exponentiellement, la longueur moyenne des polymères ne change pas,  $\eta_e$  reste constant. Ainsi, la valeur de  $\eta_e(\epsilon_0)$  obtenue est en accord avec l’estimation que nous pouvons calculer à l’aide d’un modèle de solution de polymères [8], dont les prédictions ont été vérifiées expérimentalement dans d’autres situations. Ce modèle permet de calculer  $\eta_e(\epsilon_0, t \rightarrow \infty)$  reportée Fig.4.

## 5 Conclusions

Dans cet article, nous avons étudié en détail le processus de détachement d’une goutte de solution de polymères. L’utilisation d’un micro-canal nous a permis d’observer que les polymères s’étirent lorsque

le taux d'élongation devient important. Nous avons mis en évidence que lors du régime exponentiel à taux d'élongation constant, les polymères ne s'allongent plus. Pour obtenir une mesure de la viscosité élongationnelle en adéquation avec cette observation, nous proposons une nouvelle méthode d'estimation de  $\eta_e$  conduisant à un résultat en accord avec un modèle théorique.

## Références

- [1] S. Anna, G. McKinley, *Journal of Rheology* 45, 115 (2001).
- [2] Y. Amarouchene et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3558 (2001).
- [3] P. E. Arratia, J. P. Gollub, and D. J. Durian, *Physical Review E* 77, 1-6 (2008).
- [4] R.G. Larson, 'The Structure and Rheology of Complex Fluids' (Oxford University Press, New York, 1990).
- [5] T. Perkins et al., *Science* 264, 822-826 (1994). T. Perkins, et al., *Science* 276, 2016-2021 (1997).
- [6] Y. Liu et al., *Journal of Rheology* 53, 1069 (2009).
- [7] C. Clasen et al., *J. Fluid Mech.* 556, 283-308, (2006).
- [8] R. B. Bird, et. al., 'Dynamics of Polymeric Liquids', Vol. 2, J. Wiley and Sons (1987).