La synthèse des microgels polyélectrolytes.

Les microgels sont des copolymères d'acrylate d'éthyle (AE) et d'acide méthacrylique (AMA) réticulés par un monomère, le dicyclopentènyloxyéthyle méthacrylate (DCPOEMA). La synthèse est effectuée en émulsion directe en solvant aqueux. Chaque gouttelette va servir de réacteur à la croissance des chaines de polymère; l'ajout de DCPOEMA va former des points de réticulation au sein de ce réseau sans stopper la croissance des chaines. Nous obtenons un copolymère AE-co-AMA statistique.

Un travail important de mise au point a été nécessaire pour trouver les conditions optimales de synthèse, notamment dans le rapport des quantités d'AMA et AE. C'est ainsi que l'on a montré que le rapport AMA/AE doit être inférieur à 1. L'ensemble du travail de synthèse de ces matériaux a été réalisée par les techniciens et ingénieurs du Centre de Recherche et de Développement d'Arkeman (CERDATO) à Serquigny.

Notre étude comportera deux types de microgels en fonction du taux d'agent réticulant ajouté.

- Soit 64% d'AE, 35% d'AMA, et 1% de DCPOEMA
- Soit 62% d'AE, 33% d'AMA et 5% de DCPOEMA

Les produits obtenus sont lavés des surfactants de synthèse par ultrafiltration jusqu'à ce que la solution présente la même résistivité que l'eau ultrapure (18.2 M Ω .cm). Le résultat de la synthèse donne une solution mère de microgels sous forme de petites sphères en suspension dans l'eau, présentant un extrait sec de l'ordre de 10% et un pH acide (~3-4).

Régis Borrega, au cours de sa thèse^[1], s'est intéressé à la taille de ces microgels dans les solutions mères en fonction des différentes conditions de synthèse. Il a montré que le rayon hydrodynamique mesuré par diffusion simple de la lumière était quasiment constant quelque soit la quantité de DCPOEMA et vaut environ 50 nm.

2 Préparation des échantillons

Les microgels en suspension dans l'eau sont effondrés sur eux-mêmes (structure en pelote) et l'une des façons la plus simple de se les représenter est d'imaginer que chaque particule est un filet de pêcheur roulé en boule où les cordes représentent les chaines de monomères et les nœuds sont les points de réticulation chimique. Le réseau est maintenu dans cet état effondré par la présence des fonctions d'acide méthacrylique. La neutralisation des fonctions acides, par de la soude, va entrainer la création de charges -COO⁻, le réseau s'ouvre. Sous l'effet de la pression osmotique, l'eau va pénétrer dans le réseau: les particules gonflent. Les mécanismes de neutralisation ont été étudiés théoriquement et expérimentalement par I.Borukhov *et al* ^[2]. La taille des particules de microgel gonflées est intimement liée au degré de réticulation, plus le réseau comporte de points de réticulation, plus il sera difficile pour le solvant d'y pénétrer et de s'y piéger. Le rayon hydrodynamique des microgels réticulés à 5% de DPCOMA et gonflés est de 125 nm, avec seulement un taux de 1% de réticulant les microgels gonflent jusqu'à 250 nm de rayon.

La préparation des échantillons se fait en mélangeant deux volumes égaux contenant d'une part une solution diluée de microgel dans l'eau et d'autre part la quantité de soude nécessaire pour neutraliser les fonctions acides diluées dans l'eau.

Nous avons remarqué qu'il est préférable de préparer les échantillons par cette technique au lieu d'ajouter de la soude fortement concentrée directement dans la solution de microgel diluée. Une goutte de soude fortement concentrée va faire gonfler les microgels et la viscosité locale va augmenter rapidement. Il sera long et difficile de rendre homogène une solution très concentrée. La quantité de soude ajoutée sera calculée pour neutraliser 90% des fonctions acides.



Figure I–1: A gauche, schéma d'une particule de microgel en suspension dans l'eau. A droite la même particule dont les fonctions AMA sont neutralisées par un ajout de soude, la particule est gonflée par le solvant.

3 Structure des échantillons dans différents régimes de concentration.

Durant son travail de thèse, Régis Borrega a largement décrit les différentes structures que présentent des solutions de microgel à différentes concentrations. Il a notamment mis en évidence une concentration critique, notée C^* , où chaque particule est juste en contact avec ses voisines. Cette concentration dépend de la teneur en AE, en AMA, du degré de réticulation et des conditions physico-chimiques (pH, présence de sel). La concentration C^* est souvent comparée au régime d'empilement compact observé dans le cas des sphères dures.



Figure I–2: Schéma représentant la structure des suspensions de microgels en fonction de la concentration. La concentration C^* est la concentration d'empilement compact, c'est la frontière entre les régimes dilué et concentré.

Au-delà de cette concentration, la surface de contact entre deux particules forme une facette (représentées en traits noir sur la Figure I–2). Le nombre de facettes et leurs surfaces dépendent de la concentration en polymère et sont à l'origine des propriétés d'écoulement à seuil et de la dynamique particulière des échantillons.



Figure I–3: Photo représentant deux suspensions de microgels présentant des concentrations en dessous (tube de gauche) et au dessus (tube de droite) de la concentration C^* .

La fraction volumique de l'empilement compact pour des sphères dures monodisperses est voisine de 0.64. Régis Borrega a déterminé que la fraction volumique dans le cas des microgels que nous étudions est très proche de cette valeur une fois la taille des particules corrigée pour tenir compte du dégonflement osmotique^[3]. La concentration en polymère permettant d'atteindre cette concentration critique dépend des paramètres physico-chimiques comme le taux de réticulation, le taux de neutralisation.... Une solution de microgel à une concentration inférieure à C^* est une suspension de particules colloïdales soumises au mouvement Brownien. La viscosité de ce type de solution est une dizaine ou une centaine de fois supérieure à celle de l'eau. Les particules de microgel sont des particules molles et déformables de telle sorte qu'il est possible de dépasser largement la concentration C^* . Pour des concentrations $C > C^*$, et en absence de contrainte, les échantillons se comportent comme des solides. Dans ce régime, chaque particule est confinée dans un volume restreint formé par leurs voisines. Les particules sont agitées thermiquement, elles explorent un petit volume en s'appuyant sur leurs voisines qui, de part leur propre élasticité, les repoussent. Les particules ne peuvent pas s'extraire de la cage formée par leurs voisines. Malgré l'existence d'un mouvement à l'échelle locale, le système est piégé à l'échelle macroscopique.

Nous utiliserons dans ce manuscrit des suspensions de microgels dans des concentrations au-delà de C^* dont nous allons maintenant présenter les propriétés rhéologiques en détail.

4 Caractérisation rhéologique des pâtes de microgels

4.1 Principe des mesures de rhéologie

La technique souvent utilisée pour caractériser les propriétés telles que la viscosité, les modules élastique et visqueux, est regroupée sous le nom de rhéologie. Le principe de la rhéologie est d'appliquer une contrainte ou une déformation et de mesurer se réponse mécanique. Les principales grandeurs que nous allons utiliser sont: la contrainte notée τ , la déformation notée γ , le module élastique noté G' et le module visqueux noté G''

En pratique, cette technique consiste à l'aide d'un rhéomètre à appliquer, de façon oscillante ou continue une contrainte ou une déformation à un échantillon. Il existe plusieurs

- 9 -

types de géométrie de travail. Une géométrie est constituée en pratique d'une partie mobile, le rotor, qui va transmettre la contrainte demandée mais également mesurer la réponse du matériau via des capteurs situés sur l'axe de rotation et d'une partie fixe, le stator. C'est souvent autour du stator que se trouve l'ensemble de contrôle en température.

4.2 Détails expérimentaux

Nous utiliserons un rhéomètre à contrainte imposée (Thermon electron; RS600) équipé d'une géométrie cône-plan de 60 mm de diamètre et de 2° d'angle. Les surfaces du rotor et du stator présentent une rugosité d'une dizaine de microns afin de supprimer les effets du glissement. S.Meeker^[4] a largement détaillé ces phénomènes de glissement et il a montré notamment que cette rugosité suffisait à supprimer le glissement. Les échantillons sont isolés de l'atmosphère ambiante grâce à un piège à solvant permettant de limiter les phénomènes d'évaporation.

Les microgels très concentrés présentent des temps de relaxation très longs, aussi pour assurer une bonne reproductibilité des mesures, toutes les mesures sont précédées d'un échelon élevé et continu de contrainte pendant quelques secondes. Cette étape permet de supprimer les contraintes résiduelles accumulées lors de la mise en place dans la géométrie de mesure. Les variations de température ne jouent pas un rôle majeur dans ces systèmes, néanmoins, le contrôle en température est effectué par un plan Peltier qui permet une régulation à 0,1°C près. La température de travail est fixée à 23°C.

Nous décrivons par la suite les mesures et les résultats typiques obtenus sur des pâtes dont la concentration se trouve au dessus de C^* .

4.3 Détermination du régime de rhéologie linéaire: balayage en déformation.

Le balayage en déformation consiste à appliquer une déformation croissante en mode dynamique à une fréquence donnée. Concrètement, après un fort cisaillement nous appliquons une déformation, γ , comprise entre 10⁻⁴ et 10 % en oscillation à fréquence constante (1 Hz) et nous mesurons les modules élastique (*G'*) et visqueux (*G''*).



Figure I–4: Graphique représentant l'évolution de G'(+) et G''(\Diamond)(axe de gauche) pour une déformation croissante et γ_c représente la déformation critique au dessus de laquelle la suspension s'écoule. γ_c marque la transition de la phase solide à la phase liquide. La contrainte (τ) est également portée (axe de droite), le changement de pente nous fournit une information sur la déformation et la contrainte seuil ($\gamma_s - \tau_s$)

Le comportement viscoélastique de ces suspensions peut se décomposer en trois régimes différents:

- Le premier régime, aux petites déformations, est obtenu quand, $\gamma < \gamma_c$. Le matériau est alors un solide élastique. Il stocke l'énergie grâce au module élastique élevé et retrouve

sa forme d'origine lorsque l'on cesse d'appliquer cette déformation. Le rapport G'/G''est constant et proche de 10: c'est le régime de réponse linéaire, $\gamma \sim \tau$. Au delà de γ_c , et juqu'à γ_y , G' varie assez peu au début mais G'' augmente ce qui traduit l'existence de mouvements internes dans le matériaux. L'énergie apportée au système n'est plus stockée totalement mais dissipée en partie. C'est la limite entre le régime linéaire et non-linéaire. Le matériau se déforme de façon irréversible

- A partir γ>γ_y, la relation τ(γ) change brutalement de forme et suit une loi de puissance
 (présenté par une droite en coordonnées double logarithme)
- Le dernier régime, $\gamma > \gamma_f$, est le régime d'écoulement continu, G'' est supérieur à G', la suspension est complètement fluidisée et s'écoule comme une fluide visqueux.

Ce type de mesure nous fournit des indications sur les déformations et la contrainte seuil mais également sur les limites du régime linéaire et du régime de fluidisation.

4.4 Mesure des modules élastique et visqueux en fonction de la fréquence.

Nous venons de mettre en évidence que pour des pâtes concentrées, il existe une gamme où la contrainte est directement proportionnelle à la déformation. En appliquant une déformation égale à 1% de façon oscillante, nous nous assurons de mesurer les propriétés du matériau en introduisant le minimum de perturbation. La gamme de fréquence accessible est comprise entre 10^{-4} et 10 Hz, les fréquences les plus basses demandent une grande patience de l'opérateur et demandent de contrôler les effets d'évaporation ce que nous avons réalisé en mettant en place un piège à solvant. Nous avons porté sur le graphique suivant les modules G' et G'' mesurés entre 10^{-2} et 10 Hz pour un échantillon dont la concentration se situe bien au delà de $2C^*$. Le module élastique est environ dix fois plus grand que le module de perte, et sur toute cette plage, le rapport est quasiment constant. Il existe néanmoins une zone où G'' est

minimum, cette valeur sera notée ω_m . Nous attribuons de manière arbitraire que les modules *G'* et *G''* seront systématiquement déterminée à la fréquence ω_m .



Figure I–5: Graphique représentant les modules élastique (G') et visqueux (G'') d'une suspension de microgel $C_m=0,02$ g/g et 1% de réticulant. Les losanges sont représentatifs de G' et les triangles de G''. Le rapport de G'/G'' est quasiment constant sur toute la gamme de fréquence étudiée.

4.5 Variation du module élastique en fonction de la concentration

La valeur du module élastique évolue en fonction de la concentration en polymère dans la solution. La Figure I–6 montre l'évolution du module G' pour des concentrations comprise entre 0.012 et 0.022 g/g. Les modules mesurés sont compris entre 8 et 550 Pa soit environ 2 décades de variation. Le module élastique dans cette région de concentration est fortement dépendant de la concentration. L'origine de cette augmentation s'explique par l'augmentation du nombre de contacts entre les particules et leur déformation de plus en plus importante à mesure que la fraction volumique, c'est à dire la concentration, augmente. Ceci a été étudié et modélisé en détaillé par Seth *et al*^[5].



Figure I–6: Graphique représentant l'évolution du module élastique $G'(\omega_m)$ en fonction de la concentration en polymère. Les microgels contiennent 1% de réticulant et 90% de fonctions acides sont neutralisées.

4.6 Courbe d'écoulement

Comme nous l'avons vu dans la section 4.3, l'un des comportements singuliers de ces pâtes est l'existence d'une contrainte seuil en dessous de laquelle l'échantillon se comporte comme un solide. Pour déterminer les propriétés d'écoulement au dessus de la contrainte seuil, il faut construire une courbe d'écoulement en suivant le protocole suivant ^[6]:

 Nous appliquons un précisaillement continu de quelques centaines de Pascals pendant 30 secondes. En relevant cette valeur, constante à 1% près, et en recommençant pour différentes contraintes, nous pouvons construire point à point la courbe d'écoulement.



Figure I–7: Graphique présentant la courbe d'écoulement d'une suspension de microgel contenant $C_m = 0.02$ g/g et 1% de réticulant. Chaque point est déterminé en appliquant une contrainte et en relevant la valeur de $\dot{\gamma}$ dans le régime stationnaire. Avant chaque mesure l'échantillon est placé dans un état mécanique reproductible en applique un fort échelon de contrainte.

Cette courbe montre clairement l'existence d'une contrainte en dessous de laquelle le matériau ne s'écoule pas.

Cette mesure est réalisée en utilisant des surfaces rugueuses pour s'affranchir des problèmes de glissement. La présence de glissement serait caractérisée par un brusque changement de pente pour des valeurs de contrainte juste au dessus de la contrainte seuil^[4].

4.7 Relaxation de contrainte, dynamique lente et vieillissement.

La présentation du comportement rhéologique de ces microgels ne serait pas complète si nous ne parlions pas de dynamique lente. Le test rhéologique mettant en lumière ces comportements consiste à appliquer une forte contrainte pendant 1 minute et de mesurer la façon dont la déformation va évoluer. Nous voyons sur la Figure I–8 la courbe de la déformation au cours du temps d'un échantillon ayant subi un fort cisaillement. Le temps d'acquisition débute à environ 0,5 sec après la fin du cisaillement, ce temps est incompressible et dépend uniquement de la vitesse de transmission des données entre le rhéomètre et l'ordinateur d'acquisition. Le temps le plus long ne sera limité que par la patience de l'opérateur, l'échantillon est isolé par un piège à solvant de l'air ambiant le risque d'évaporation est donc limité.

Durant la phase de précisaillement la valeur de la déformation augmente constamment, Pour comparer les différentes expériences, nous imposons que la déformation soit remise à zéro à la fin du cycle de cisaillement. L'évolution de la déformation au cours du temps est monotone et décroissante. La déformation ne tend pas vers une valeur constante pendant toute la durée de la mesure. La dynamique de l'ensemble de la suspension ralenti de plus en plus sans jamais s'arrêter totalement, on parle alors de <u>vieillissement</u> en faisant le parallèle avec le comportement de dynamique lente observé dans les verres. Les verres sont des matériaux hors d'équilibre qui présentent une dynamique rapide à l'échelle locale mais restent figés par des contraintes emprisonnées à long terme ^[7].



Figure I–8: Ce graphique montre le relaxation d'une suspension de microgel contenant 0,02 g/g de polymère réticulé à 1% mesurée après lui avoir appliqué un échelon de contrainte de 500 s⁻¹ pendant une minute.

5 Comportement aux parois

Régis Borrega et Steve Meeker ont étudié chacun à leur façon les comportements des microgels confinés à la paroi.

R.Borrega à utilisé un système de plan rugueux dont les côtés sont transparents. L'un des plans est fixe pendant que l'autre se déplace, créant ainsi un gradient de vitesse. En y plongeant une aiguille contenant un colorant dans l'échantillon, une marque très fine était réalisée qui se déforme lors du déplacement de la plaque mobile. La déformation de la colonne de colorant est fonction du cisaillement et des interactions à la paroi. La visualisation directe, perpendiculairement au cisaillement, à fournit beaucoup de renseignements qui ont été corrélés plus tard avec la rhéologie.

Les principaux résultats sont de deux natures. A forts gradients, les parois n'ont pas d'influence, l'écoulement est homogène sur toute l'épaisseur de l'échantillon pour des parois lisses ou rugueuses. A bas gradient, les parois contrôlent l'écoulement. Pour des surfaces rugueuses, l'écoulement est toujours homogène mais si l'une des parois est lisse, seule la couche superficielle en contact avec la partie rugueuse se déplace, le reste du matériau ne se déforme pas. Il y a glissement à la paroi.



Figure I–9 : Schéma des montages utilisés par R.Borrega (a) et S.Meeker (b). Dans le schéma de gauche, le système de visualisation n'est pas représenté, la caméra observe la tranche de la cellule d'écoulement afin de suivre la déformation du trait de colorant. Dans le schéma de droite, le système de visualisation est perpendiculaire à la géométrie afin de suivre les particules durant l'écoulement.

S.Meeker a utilisé un système un peu différent. Il a inclus des particules de verre de 10 µm de diamètre dans ces échantillons. Grâce à un système vidéo, il a observé le comportement des sondes à la périphérie d'une géométrie cône-plan utilisée avec un rhéomètre RS600 (Thermo Haake). En modifiant les surfaces, il a observé également que le comportement à hautes vitesses n'était pas dépendant des surfaces. Il a confirmé la présence de glissement aux faibles vitesses pour des surfaces lisses.



Figure I–10 : Courbe d'écoulement réalisée avec des surfaces rugueuses (symbole pleins) et lisse (symboles ouverts). Les deux courbes présentent une zone de divergence à partir de laquelle la contrainte apparente semble diminuer.

Les profils de vitesse sont portés sur la Figure I–11; l'utilisation du rhéomètre lui a permis de mesurer avec précision la courbe d'écoulement (Cf. Figure I–10) et de relier la forme des profils de vitesse aux défauts dans la courbe d'écoulement.



Figure I–11 : Profils de vitesse mesurés pour des surfaces rugueuses (a) et, des surfaces lisses (b, c, d) pour différentes gammes de vitesse.

6 Objectifs de ce travail

Les différentes études ont mis en évidence que les microgels présentent des propriétés élastiques et d'écoulement particulières et il nous apparaît intéressant de comprendre les mécanismes physiques en jeux. Ces comportements sont communs avec des systèmes comme les mousses ^{[8][9]} ou les émulsions^[10].

Ces études ont également montré que les techniques de caractérisation mécanique utilisées dans ces problèmes ne suffisent pas à elles seules. R.Borrega et S.Meeker ont dû avoir recours à des méthodes de visualisation directes pour mieux appréhender les mécanismes physiques en jeu.

Le but de cette thèse s'inscrit donc dans la droite ligne de ces études. Elle vise à mettre au point de nouvelles techniques de caractérisation et l'étude de la dynamique de ces microgels. Nous avons exploré différents aspects et divisé le manuscrit selon le plan détaillé.

L'étude de l'élasticité des pâtes de microgels à été étudiées en rhéologie classique dans des gammes de fréquences classique (10 Hz et 10^{-3} Hz). Pour étendre la gamme de mesure, nous nous sommes orientés vers une technique récente, la diffusion multiple de la lumière. Le premier chapitre vise à présenter cette technique et les paramètres qui la gouverne notamment le libre parcours moyen, ℓ^* . La maitrise de ce paramètre nous a permis d'étudier la variation de taille de globules d'un matériau thermosensible (chapitre II et chapitre IV).

Pour élargir la gamme de fréquence vers les hautes fréquences, nous avons réalisé un montage de diffusion multiple de la lumière et mis en place un protocole particulier afin de déterminer les modules élastiques et visqueux à hautes fréquences (l'ordre de 1 Mhz) pour des suspensions très concentrées. Cela est rendu possible par l'utilisation d'un capteur très sensible, comme un photomultiplicateur (PM), couplé à une acquisition à des temps courts, typiquement 50 ns. Cette technique appelée microrhéologie détermine les mouvements de

- 20 -

traceurs inclus dans les échantillons pour en déduire les propriétés élastiques. De nombreux articles dans la littérature présentent cette technique de microrhéologie. Elle est notamment utilisée pour suivre la gélification de gels^[11], en biophysique^[12] pour mesurer l'élasticité de cellule. Notre approche est innovante non pas dans l'acquisition des données mais dans leurs analyses. Les systèmes concentrés ont un module élastique élevé de telle sorte que les sondes sont piégées, l'intensité captée en point par un photomultiplicateur n'est représentatif que de la dynamique locale et non de la dynamique d'ensemble. Les solutions utilisant des caméras CCD comme capteurs résolvent partiellement le problème de statistique mais ne sont pas capables d'atteindre des temps d'acquisition meilleurs que quelques millisecondes, soit un 5 ou 6 décades de moins qu'un PM. Le protocole que nous avons mis au point permet d'utiliser la grande dynamique du PM avec une statistique proche d'une caméra CCD dans un temps de mesure raisonnable. L'étude de la microrhéologie haute fréquence nous a permis de comprendre le rôle du solvant dans le comportement rhéologique de ces matériaux. Nous donnerons les détails au chapitre III et les résultats de cette technique au chapitre V de ce manuscrit.

Après avoir étudié, les dynamiques hautes fréquences, nous avons caractérisé les dynamiques lentes à l'aide des techniques de diffusion multiple. Nous nous sommes appuyés sur certains montages décrits dans la littérature ^{[13][14]} pour réaliser une expérience de suivi de relaxation dans une suspension de microgel. Cette partie du travail est décrite dans les chapitres V et VI et inclut le montage expérimental, la mise en place d'un système d'acquisition et de traitement de données en temps réel. L'utilisation de cette technique nous a donné des résultats sur l'évolution de la dynamique et nous a permis d'interpréter l'étude du vieillissement par Régis Borrega en terme de mécanismes microscopiques à l'échelle des particules .

Nous avons enfin développé une technique de visualisation directe qui doit nous permettre de compléter nos connaissances dans la façon dont ces systèmes évoluent à long terme. Nous avons mis au point un montage de suivi de particule qui consiste à inclure des particules fluorescentes dans les microgels et de faire subir à l'échantillon un cisaillement que l'on peut suivre par microscopie à fluorescence. Ce montage et les algorithmes sont inspirés en partie du travail de J.Crocker^[15] et E.Weeks^[16], mais l'utilisation que nous en avons fait nous a conduit à des applications originales.

Nous pouvons déterminer les trajectoires individuelles de chaque particule et calculer leur vitesse pendant un écoulement stationnaire. Les traceurs considérés sont dans un plan optique de quelques microns d'épaisseur de telle sorte qu'en déplaçant le plan de mise au point nous pouvons calculer le profil de vitesse en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Ce type de mesure permet de caractériser les écoulements en fonction des concentrations, des interactions avec les parois et met en évidence l'existence ou non de bandes de cisaillement. Par rapport aux premières expériences de Régis Borrega et de Steve Meeker, notre dispositif permet de mesurer des profils de vitesse dans des suspensions en écoulement avec une précision spatiale de l'ordre de 1 µm. Ces progrès nous ont permis de découvrir de nouveaux phénomènes dont le rôle des parois et des forces de surface sur les propriétés d'écoulement de ces matériaux. Ces mesures et les résultats de ces mesures ont été effectués en collaboration avec Jyoti Seth, doctorante de l'université d'Austin (Texas) qui avait préalablement étudiée théoriquement le problème de glissement ^[5].

Un second aspect de cette expérience est de caractériser les relaxations d'un matériau ayant subit une forte contrainte. Le microgel contenant des sondes est soumis à un échelon de contrainte pendant quelques dizaines de seconde. Au moment de l'arrêt du cisaillement, la position des traceurs est déterminée, puis suivi durant la relaxation. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus aux expériences de rhéologie présentant la même histoire

- 22 -

mécanique. Nous présenterons les détails regroupant les détails techniques et les résultats en écoulement et en relaxation dans les chapitres V et VII.

7 Références Bibliographiques

- [1] R. Borrega, Suspensions de microgels polyelectrolytes: propriétés physicochimiques, rhéologie, écoulement. Thèse de l'université Paris VI (2000).
- [2] I. Borukhov, D. Andelman, R. Borrega, M. Cloitre, L. Leibler and H. Orland, J. *Phys. Chem. B* **104** 11027-11034 (2000)
- [3] M.Cloitre, R.Borrega, F.Monti, L.Leibler, C. R. Physique 4 (2003) 221–230
- [4] S. Meeker, R. Bonnecaze and M. Cloitre, Phys. Rev. Lett, 92 (2004)
- [5] J. Seth, M. Cloitre, R. Bonnecaze, J. Rheol., 50 (2006)
- [6] M. Cloitre, R.Borrega, F.Monti, L.Leibler, Phys. Rev. Lett, 90 (2003)
- [7] M. Cloitre, R.Borrega, L.Leibler, Phys. Rev. Lett. 85, (2000)
- [8] D.J Durian, D.A Weitz, D.J Pine, Sci. 252, (1991)
- [9] S.Cohen-Addad, R Höhler, Phys. Rev. Lett. 86, (2001)
- [10] L.Bécu, S.Manneville, A.Colin, Phys. Rev. Lett. 96, (2006)
- [11] B.Dasgupta, S.Y Tee, J.C Crocker, B.J Frisken, D.A Weitz, Phys. Rev. E, 65 (2002)
- [12] A.W. C. Lau, B. D. Hoffman, A. Davies, J.C. Crocker, and T. C. Lubensky, Phys. Rev. Lett. 91, (2003)
- [13] L. Cipelletti and D. Weitz, Rev. Sci. Inst. 70 (1999)
- [14] V. Viasnoff and F. Lequeux, Rev. Sci. Inst. 73 (2002)
- [15] J. Crocker and D. Grier, J. Coll. Int. Sci. 179 (1996)
- [16] P. Habdas and E. Weeks, Coll. Int. Sci. 7 (2002)