

Titre: Rhéologie à l'interface liquide/solide : des simulations numériques aux expériences **Mots clés:** Glissement, Frottement liquide/solide, Polymères

Résumé: L'objectif de cette thèse est d'étudier la rhéologie des liquides au voisinage d'une paroi rigide. En particulier, nous nous intéressons aux mécanismes moléculaires qui sous-tendent le glissement et le frottement liquide/solide. Pour cela, nous étudions l'effet de la température sur la dynamique des liquides près de la surface.

Dans un premier temps, nous utilisons des simulations de dynamique moléculaire d'un liquide modèle pour étudier la dépendance en température du frottement. Nous montrons qu'à haute température, le frottement et le glissement sont des processus activés, avec une barrière d'énergie contrôlée par l'énergie d'interaction liquide/solide. Au contraire, le liquide surfondu présente deux comportements différents : pour de fortes interactions avec la paroi, le frottement, comme la viscosité, diverge de manière super-Arrhenienne. Au contraire, pour des interactions plus faibles, le frottement est fortement réduit, car les premières couches de liquide en contact avec la surface cristallisent.

Dans un second temps, nous nous concentrons sur le frottement entre une solution semi-diluée de polystyrène et une surface solide. Tout d'abord, nous utilisons la réflectivité de neutrons pour déterminer le profil de concentration du liquide près de la paroi. En particulier, nous montrons qu'une déplétion en polymère à l'interface n'empêche pas l'adsorption de chaînes sur le substrat. Ensuite, nous avons développé une nouvelle méthode pour mesurer le frottement à l'aide d'un rhéomètre. De manière surprenante, nous observons une forte dépendance du coefficient de frottement avec le taux de cisaillement, ce qui suggère que le liquide interfacial est rhéo-fluidifiant, avec un temps de relaxation typique qui est différent de celui du liquide en volume. Enfin, nous avons étudié la cinétique d'adsorption des polymères fondus. Nous montrons que le PDMS présente un taux d'adsorption étonnamment élevé par rapport aux autres polymères, ce qui est attribué à l'interaction particulièrement forte entre le PDMS et la surface.

Title: Liquid/solid interfacial rheology: from numerical simulations to experiments **Keywords:** Slip, Liquid/solid friction, Polymers

Abstract: The purpose of this thesis is to study the near-wall rheology of liquids. In particular, we are interested in the molecular mechanisms underlying slip and liquid/solid friction. To this end, we probe the temperature effect on the dynamics of liquids near the solid.

In a first part, we use molecular dynamics simulations of a glass-forming model liquid to study the temperature-dependence of friction. We show that, at high temperatures, both friction and slip are activated processes, with an energy barrier that is controlled by the liquid/solid interaction energy. On the contrary, the supercooled liquid exhibits two different behaviours: for strong liquid/solid interactions, the friction, as the viscosity, diverges in a super-Arrhenian fashion. For weaker interactions, friction is strongly reduced as the first liquid layers in contact with the wall crystallise.

In a second part, we focus on friction between polystyrene semi-dilute solutions and a solid wall. First, we use neutrons reflectivity to determine the near-surface concentration profile. In particular, we show that a polymer depletion at the interface does not prevent chain adsorption onto the substrate. Then, we develop a new method to measure liquid/solid friction using a rheometer. Surprisingly, we have observed a strong shear-rate dependency of the friction coefficient, which suggests that the interfacial liquid is shear-thinning, with a typical relaxation time that is different from the bulk one. Finally, we study the adsorption kinetics of polymer melts. We show that PDMS exhibits a particularly large adsorption rate compared to other polymers, and this is attributed to the strong interaction between PDMS and the surface.