

# Ductilité et transparence de copolymères amorphes modifiés par des triblocs ABC : Stratégies de mélange et étude de la compatibilité des composants

S. Abele\*\*, D. Bensarsa\*, L. Leibler\*\* et M. Hidalgo\*

*\*Atofina. Centre de Recherches Rhône-Alpes, Pierre-Bénite*

*\*\*U.M.R. CNRS – Atofina. Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle, Paris*

**Résumé :** Nous avons cherché à élaborer de matériaux polymères composites par l'association d'un copolymère statistique amorphe avec des copolymères séquencés (à blocs) de type ABC. Le but de cette association est l'obtention de matériaux transparents et ductiles aux propriétés spécifiques apportées par le copolymère à blocs. Le copolymère statistique amorphe (SM) est obtenu par polymérisation radicalaire classique, alors que les copolymères séquencés (SBM) résultent d'une polymérisation de type anionique vivante conduisant à des triblocs ABC. Le copolymère statistique SM est un matériau fragile et transparent, les monomères utilisés étant le styrène et le méthacrylate de méthyle. Quant aux copolymères séquencés, les blocs A, B et C correspondent respectivement à du polystyrène, du polybutadiène et du polyméthacrylate de méthyle. Pour associer les deux types de copolymères, nous avons exploré le mélange direct lors de la mise en œuvre, ainsi que la formation d'un pré-mélange obtenu par la polymérisation du copolymère radicalaire SM en présence des triblocs SBM. Dans ce deuxième cas, le SBM se disperse mieux au sein du SM. Les propriétés optiques et thermomécaniques des composites obtenus par l'une ou l'autre des deux voies d'association des composants ont été étudiées, ce qui a conduit à la détermination des compositions des copolymères (SM et SBM) permettant d'obtenir, à la fois, la transparence et la ductilité des matériaux. Aussi, grâce à des techniques comme la microscopie électronique de transmission et l'analyse mécanique dynamique (DMA), nous avons pu mettre en évidence des aspects inattendus de la compatibilité thermodynamique entre les différents blocs homopolymères (S, B et M) et le copolymère statistique (SM).

**Mots-clés :** Copolymères, Triblocs, SBM, SM, Copolymère statistique, DMA, Transparence, Ductilité, Compatibilité

**Abstract:** Transparent and ductile materials have been obtained by blending an ABC triblock copolymer with an amorphous statistical copolymer. The latter [poly(styrene-*stat*-methyl methacrylate)] is synthesized by classical radical copolymerisation in a dispersed media (suspension) while the former [poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-methyl methacrylate)] is the result of a living anionic polymerisation. The blend may be obtained by direct compounding of the two copolymers synthesized separately or by synthesizing the statistical copolymer in the presence of the block copolymer. In the latter case, the material has better properties due to a better dispersion of the triblock into the statistical copolymer matrix. Dynamical Mechanical Analysis, and Transmission Electronic Microscopy are used in order to determine the phase arrangement of ductile, and transparent materials.

## 1. Introduction

Nous avons entrepris, dans ce travail, l'élaboration de matériaux polymères composites par l'association d'un copolymère statistique amorphe et des copolymères séquencés (à blocs) de type ABC. Le but est l'obtention de nouveaux matériaux transparents et ductiles, ayant une combinaison de propriétés inédite, grâce aux caractéristiques particulières des copolymères ABC. Dans un premier temps, nous avons cherché à préciser les paramètres propres au mélange et à chacun des deux

composants, qui permettent d'obtenir, à la fois, la transparence et la ductilité de l'alliage. Il s'agit, surtout, de déterminer la composition de l'alliage et des copolymères. Dans un deuxième temps, nous avons cherché la meilleure façon d'associer ces deux types de copolymères, entre un mélange simple des composants lors de la mise en œuvre (extrusion) et la polymérisation du copolymère statistique en présence du copolymère à blocs. Nous nous sommes intéressés, enfin, à la morphologie des matériaux obtenus et plus particulièrement à l'arrangement des phases présentes.

## 2. Description des composants de l'alliage

### 2.1 Le copolymère à blocs (SBM)

Il s'agit d'un copolymère tribloc obtenu par polymérisation anionique, le poly[S-*b*-Bd-*b*-MMA], que nous appellerons SBM. La composition en blocs S, B et M peut être variée, tout comme la masse moléculaire du copolymère pour lequel la distribution de masses moléculaires est étroite ( $M_w/M_n < 2$ ). Un exemple type du copolymère SBM utilisé, est le SBM de composition globale 35/31/34 (fractions en poids de chaque bloc) et de masse moléculaire moyenne en nombre égal à 57000 g/mole. Deux autres caractéristiques importantes du copolymère SBM, sont le taux élevé de polybutadiène 1,4 (c. 90%) dans le bloc B, ainsi que le taux, également important de poly(MMA) syndiotactique (c. 85%) dans le bloc M. Nous devons préciser que le SBM 35/31/34 n'est pas un produit pur, puisque le séquençage de chaque bloc n'est pas efficace à 100%. Ainsi, le produit que nous avons utilisé, et que nous appellerons SBM 654, est, en réalité, un mélange de : a) 67% de tribloc SBM de composition 26/24/50 (fractions en poids) ; b) 31% de dibloc SB de composition 52/48 ; et c) 2% de monobloc S (homopolymère de styrène).

### 2.2 Le copolymère statistique amorphe (SM)

Nous avons choisi comme copolymère statistique, celui résultant de la polymérisation radicalaire classique de styrène et de méthacrylate de méthyle, du poly[styrène-*stat*-méthacrylate de méthyle] que nous appellerons désormais SM. Ayant fixé la composition du tribloc SBM, nous allons faire varier, essentiellement, la composition du copolymère statistique SM de manière à chercher une zone de composition de SM où l'alliage serait transparent et où il aurait le maximum de ductilité.

La synthèse s'effectue par polymérisation en suspension aqueuse, selon un procédé en « batch », qui conduit à des distributions de masses moléculaires moyennes assez larges ( $M_w/M_n$  typique  $\sim 3$ ). La technique permet également l'incorporation du tribloc SBM dans le mélange des monomères du copolymère statistique et, donc, une association du SBM avec le SM dès la synthèse de celui-ci. En ce qui concerne la masse moléculaire moyenne, elle peut être une fonction de la composition du copolymère [1], mais typiquement, pour un copolymère SM 50/50 (fractions en poids d'unités styrène et méthacrylate de méthyle, respectivement), on obtient 50000 g/mole.

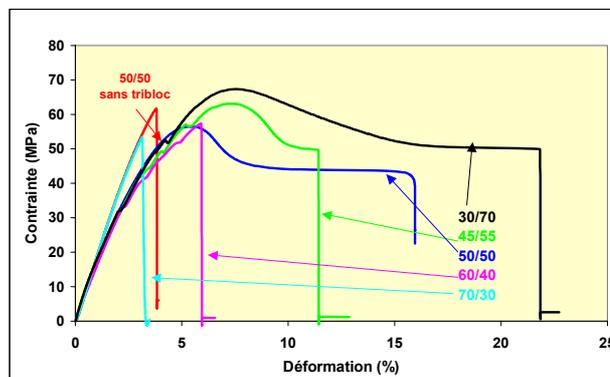


Figure 1 : Essais de traction lente ( $\dot{\epsilon} = 0,002 \text{ s}^{-1}$ ) sur des alliages SM/SBM 654 à 15% en poids de SBM et composition variable du copolymère SM (fractions en poids).

## 3. Composition optimale du copolymère SM

Comme dit précédemment, pour un tribloc donné (e.g., le SBM 654), nous avons cherché la composition optimale du copolymère SM à lui associer, du point de vue de la transparence et de la ductilité. La Figure 1 montre des essais mécaniques en traction lente effectués avec une machine Instron® (éprouvettes en forme d'haltère de type H2), à partir d'alliages SM/SBM 654 (à 15% en poids de SBM) où la composition du copolymère SM a été variée. Il résulte de ces essais que la ductilité de l'alliage est une fonction de la composition du copolymère statistique ; en effet, à partir de  $\sim 50$  % en poids de MMA, le système présente un seuil de plasticité. Ce comportement est propre à l'alliage puisque le copolymère statistique SM (50/50) sans SBM garde, lui, un comportement fragile.

En ce qui concerne la transparence, les meilleurs résultats ont été obtenus pour la composition SM (45/55).

## 4. Procédés de mélange et hypothèse morphologique

Une première série d'observations morphologiques par microscopie électronique à transmission (MET) a révélé un arrangement de type matrice-inclusions avec un niveau de dispersion des inclusions qui est une fonction de la façon dont l'alliage a été constitué (cf. Figure 2). En effet, lorsque les deux copolymères sont associés par simple mélange lors de la mise en œuvre par extrusion (extrudeuse de laboratoire et machine à injection d'éprouvettes DACA®), le niveau de dispersion est plus grossier que lorsque l'association du SBM avec le copolymère SM se fait dès la synthèse de celui-ci. Il est cependant intéressant de remarquer que même pour le niveau de dispersion le moins bon (mélange

directe en extrudeuse), la taille moyenne des inclusions apparaît largement inférieure au micron (cf. Figure 2) et que ce type d'alliage reste assez transparent. Par ailleurs, nous avons pu montrer que lorsque la dispersion est meilleure, cela se traduit par une plus grande ductilité du matériau.

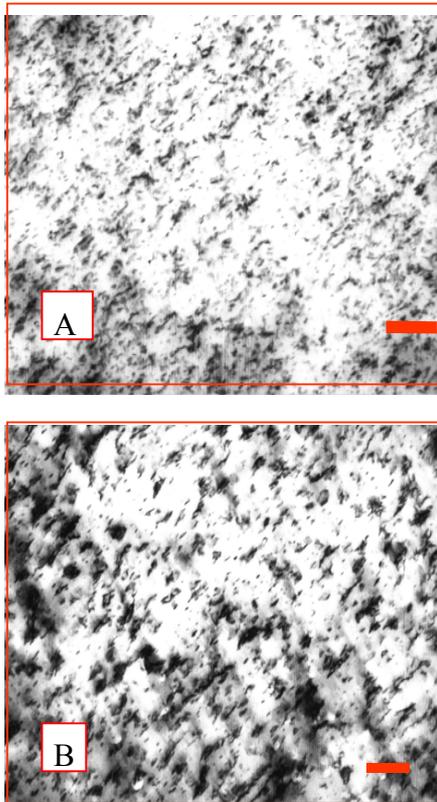


Figure 2 : Clichés MET pour des alliages SM (45/55) et SBM 654 (15% en poids de ce dernier) selon deux modes d'association : A) mélange directe en extrudeuse ; B) Synthèse de SM en présence de SBM, puis mise en oeuvre par extrusion. La barre d'échelle correspond à 350 nm.

Compte tenu de la morphologie observée par MET, et, pour expliquer la transparence des alliages SM (45/55)-SBM 654, nous avons émis l'hypothèse morphologique d'une phase SBM en inclusion dans une matrice continue SM. Dans ce cas de figure et, compte tenu de la taille des inclusions, la transparence ne peut s'expliquer que si l'on considère que l'indice de réfraction de la matrice et celui des inclusions (SM et SBM, respectivement, selon cette hypothèse), sont suffisamment proches, typiquement :

$$n_{SM} - n_{SBM} < 0,01 \quad (1)$$

Les calculs d'indice de réfraction pour la matrice (supposée SM) et les inclusions (supposées SBM) tenant compte de leurs compositions, répondent bien au critère de l'équation (1) et pourraient expliquer la transparence de l'alliage. Par contre, une telle

hypothèse morphologique suppose une forte incompatibilité entre les deux composants SM et SBM, ce qui, en principe, devrait conduire à un niveau de dispersion très inférieur à celui réellement obtenu. Des mesures rhéologiques à l'état solide (DMA ou Analyse Mécanique Dynamique) ont, alors, permis d'apporter de nouveaux éléments d'information sur la compatibilité réelle des composants du mélange.

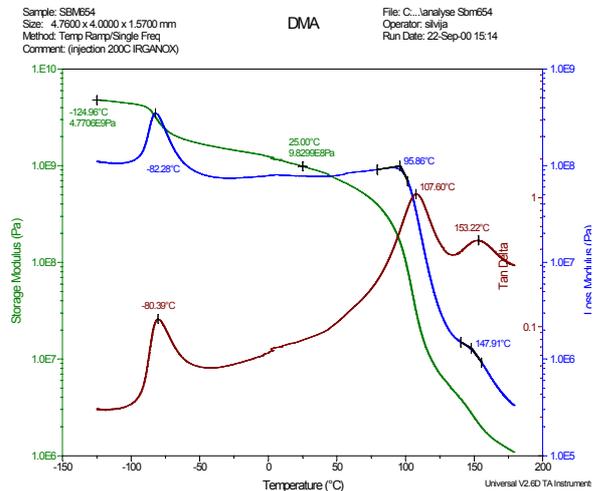


Figure 3 : Evolution en fonction de la température des modules de conservation,  $E'$ , et de perte,  $E''$ , ainsi que de  $\tan \delta$ , pour le copolymère à blocs SBM 654. Fréquence constante 1 Hz.

## 5. Analyse mécanique dynamique (DMA)

La Figure 3 montre des courbes isochrones des parties réelle et imaginaire du module d'Young complexe, ainsi que de leur rapport ( $\tan \delta = E''/E'$ ), pour une éprouvette du tribloc SBM 654 (DMA 2980 de TA INSTRUMENTS). Les trois relaxations mécaniques peuvent être attribuées respectivement aux blocs B (pic  $\tan \delta$  à  $-80,4$  °C), S (pic  $\tan \delta$  à  $107,6$  °C) et M (pic  $\tan \delta$  à  $153,2$  °C) du tribloc SBM.

La Figure 4 montre un élargissement de la zone entre 50 et 200 °C des courbes isochrones de  $\tan \delta$  pour les deux composants des alliages SBM 654 et SM (45/55), ainsi que pour 3 alliages à teneur différente des deux composants (SBM/SM) : 1) (90/10); 2) (70/30); et 3) (40/60). Le SBM 654 présente les relaxations décrites dans le paragraphe précédent, qui correspondent aux blocs S et M. Le copolymère SM, pour sa part, présente une relaxation avec un pic de  $\tan \delta$  vers  $114$ °C. La plus faible hauteur des pics du copolymère SBM par rapport au copolymère SM s'explique, tout simplement, par l'effet du bloc B (caoutchoutique) qui rend le matériau moins rigide. Il est intéressant

d'observer, par ailleurs, l'évolution des courbes de la Figure 4 selon la composition des trois alliages illustrés : Le premier alliage contient 90% de SBM et nous pouvons encore observer les deux relaxations propres aux blocs S et M, qui, pourtant, sont moins marquées et se rapprochent l'une de l'autre. Pour l'alliage à 70% de SBM, il n'y a plus qu'une seule relaxation dont le maximum se situe entre les deux relaxations du copolymère SBM 654 non mélangé ; de plus, la hauteur du pic est comparable à celle du pic S du SBM 654. Pour l'alliage à 40% de SBM, enfin, il y a toujours un seul pic, mais plus étroit et se rapprochant en hauteur de celui du copolymère SM. Ces observations révèlent deux informations importantes sur le comportement des alliages :

D'une part, le fait que les deux relaxations distinctes des blocs S et M disparaissent au profit d'une seule relaxation intermédiaire avec l'ajout du copolymère SM, traduit un effet compatibilisant de celui-ci ; tout se passe en effet, comme si les blocs S et M du SBM, initialement incompatibles étaient rendus compatibles par le copolymère statistique, avec lequel il se mélangent.

D'autre part, ces essais et d'autres essais mécaniques (DMA, traction) à des taux variables de SM et SBM dans l'alliage, ont permis de démontrer qu'il y a deux types principaux d'arrangement des phases : a) à forte concentration de SBM (cas des alliages 90% et 70% de la Figure 4), le SBM constitue la matrice et b) à plus faible concentration de SBM (cas de l'alliage 40% de la Figure 4 et des alliages à 15% des Figures 1 et 2, le copolymère SM est la matrice. L'inversion des phases (transition entre ces deux types d'arrangements) se produit vers 50% en poids de SBM dans l'alliage.

Ces résultats imposent une révision de l'hypothèse morphologique de départ. En effet, pour des alliages à matrice SM (SBM < 50% en poids), la compatibilité, au moins partielle, mise en évidence entre le copolymère statistique et les blocs S et M du tribloc, suppose que la matrice des alliages est un mélange de SM et des blocs S et M ; le seul bloc du SBM, véritablement incompatible avec cette matrice reste, alors, le bloc B qui doit se trouver en inclusions avec, éventuellement la partie des blocs S et/ou M non mélangée (compatibilité partielle) au copolymère statistique.

D'un point de vue optique, cette nouvelle hypothèse morphologique solidement appuyée par les essais en DMA est plausible si l'on considère, par exemple, une matrice constituée du copolymère SM, de la totalité du bloc M et d'une fraction, x, du bloc S,

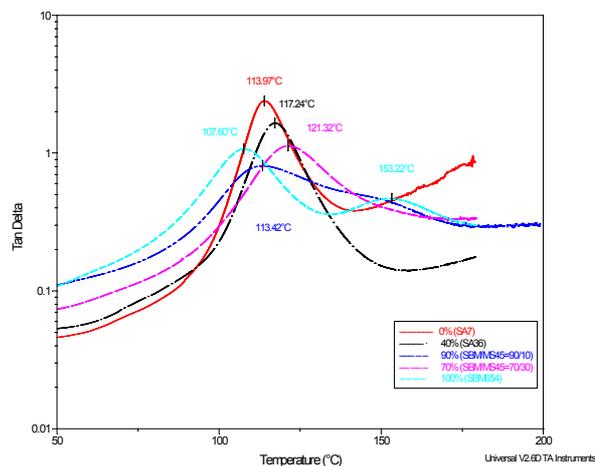


Figure 4 : Evolution de  $\tan \delta$  en fonction de la température (50-200°C) pour les deux copolymères SBM 654 (bleu clair) et SM (45/55) (rouge), ainsi que pour trois alliages à 90 (bleu foncé), 70 (mauve) et 40 (noir)% en poids de SBM 654. Fréquence 1 Hz.

puis, en inclusions, la totalité du bloc B et la fraction restante (1-x) du bloc S. La condition de transparence s'écrirait alors comme :

$$n_{(SM+M+xS)} - n_{B+(1-x)S} < 0,01 \quad (2)$$

D'après les résultats de DMA et la compatibilité supposée du copolymère SM avec les blocs S et M du tribloc, la fraction x du bloc S compatible avec SM et M, doit être importante. Pour les alliages SBM 654-SM(45/55) on obtient, en effet, que la condition de transparence se vérifie pour des fractions de S compatibles comprises entre 0,35 et 0,8 (égalité d'indices avec la matrice à x = 0,6).

L'arrangement des phases plus cohérent avec les résultats expérimentaux (DMA et MET) est, donc, celui d'une matrice constituée du copolymère SM mélangée à une bonne partie des blocs S et M du tribloc ; cette matrice porterait des inclusions majoritairement constituées du bloc B du tribloc. Un tel arrangement des phases explique aussi les propriétés thermomécaniques améliorées de ces matériaux transparents (ductilité, résistance thermique et aux chocs).

## REMERCIEMENTS

Nous remercions M. P. COUPARD pour les photographies MET, M. C. NAVARRO pour la synthèse des SBM et M. F. COURT pour les nombreuses discussions intéressantes que nous avons eues avec lui sur ce sujet. Nos remerciements s'adressent aussi à ATOFINA pour avoir autorisé la présentation de ce travail.

[1] T. Fukuda, Y. Ma, H. Inagaki, *Macromolecules* (1985), 18, 17.

# Etude et modélisation du comportement rhéologique de mélanges de PMMA à l'état fondu

A. ALLAL, S. LAMAISON, F. LEONARDI, G. MARIN

*Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels (UMR 5067), Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue de l'Université, BP 1155, 64013 Pau Cedex (France)*

**Résumé :** L'objectif de ce travail est de quantifier et de modéliser l'effet de la microstructure sur les propriétés viscoélastiques linéaires de mélanges de polyméthacrylates de méthyle (PMMA). Nous montrons que ces propriétés sont gouvernées par les dimensions de l'unité monomère et par l'énergie d'interaction. De cette énergie, il est possible de déterminer le paramètre de Flory  $\chi$  et de caractériser la miscibilité dans le cas de mélanges de PMMA.

**Mots-clé :** polyméthacrylate de méthyle, viscoélasticité, microstructure, énergie d'interaction, analyse thermomécanique, miscibilité.

**Abstract :** The aim of this paper is to quantify the effect of the chemical structure on the linear viscoelastic properties of polymethyl methacrylate (PMMA) blends. We show that these properties are governed by the monomer dimensions and the interaction energy. With this energy, it is possible to determine the Flory parameter  $\chi$  and to characterise the PMMA blend miscibility.

## 1. Introduction

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) peut exister sous différentes formes liées à la tacticité. Le PMMA isotactique (iPMMA) peut être semi-cristallin alors que la cristallisation du PMMA syndiotactique (sPMMA) est difficile. La différence la plus significative entre ces deux formes concerne la température de transition vitreuse : environ 50°C pour l'iPMMA et 115°C pour le sPMMA. Industriellement, le sPMMA est plus intéressant que le iPMMA car sa structure est plus rigide et son domaine d'utilisation en température est plus large. Le PMMA commercial à prédominance syndiotactique (de l'ordre de 60%) est actuellement le plus répandu dans le monde industriel : bâtiment, ameublement, décoration, publicité, etc.....

Le PMMA ne peut pas être épimérisé pour modifier sa stéréorégularité. De plus, les conditions de polymérisation ne permettent pas aujourd'hui de synthétiser des PMMA avec un vaste choix de tacticité. Pour ces raisons, les PMMA étudiés dans ce travail sont des mélanges à base d'un sPMMA et d'un iPMMA.

Le comportement rhéologique des polymères linéaires à l'état fondu est lié à la distribution des masses molaires DMM et à leur microstructure. Les théories majeures de la reptation et de la double reptation [1-4] donnent l'explication physique de l'influence de la masse molaire, de la DMM sur le comportement viscoélastique des polymères. Ces théories reposent sur des lois d'échelle qui masquent l'effet de la microstructure.

La microstructure décrit la conformation des chaînes de polymère à l'échelle de quelques unités monomères. Un grand nombre des propriétés chimiques et physiques des polymères (masse volumique, température de transition vitreuse, morphologie cristalline, etc) sont conditionnées par la microstructure. La DMM ne suffisant pas à décrire de façon complète un polymère, la microstructure des polymères est indispensable pour l'étude des relations structure/propriétés.

Dans cette étude, nous allons examiner l'influence de la microstructure sur le comportement rhéologique et la compatibilité de mélanges de PMMA.

Nous allons tout d'abord présenter brièvement les relations entre la microstructure et les propriétés rhéologiques utilisées dans notre

modèle. Puis, nous confronterons la modélisation aux résultats expérimentaux.

## 2. Modèle

2.1. Modélisation de la fonction de relaxation  
En s'appuyant sur la théorie de Doi et Edwards (DE) [2], Benallal et *al.* [5] considèrent que la fonction de relaxation  $G(t)$  est la somme de quatre processus de relaxation hiérarchisés et indépendants. Les trois premiers processus sont issus de la théorie de DE et ils nécessitent la connaissance du temps élémentaire  $\tau_o$ , du module de plateau  $G_N^o$  et de la masse entre points d'enchevêtrements  $M_e$ . La fonction de relaxation dans la zone de transition vitreuse est représentée par la fonction de Kohlrausch-Williams-Watts [6,7] : elle est caractérisée par un temps moyen de relaxation  $\tau'_o$ , le module du plateau vitreux  $G_\infty$  et la largeur de la distribution des temps de relaxation définie par le paramètre de couplage  $\beta$ . Ainsi, pour décrire complètement le comportement rhéologique d'un polymère, il faut connaître les paramètres  $\tau_o, \tau'_o, G_N^o, G_\infty, M_e$  et  $\beta$ .

### 2.2.2. Relations entre microstructure et paramètres rhéologiques

Les polymères sont constitués d'unités monomères de masse molaire  $M_o$  et de volume « dur »  $v_o$ . Le squelette de l'unité monomère est constitué de  $j$  liaisons de covalence de longueur  $l_o$ . La longueur  $b$  est définie par :  $b = \sqrt{j C_\infty} l_o$  où  $C_\infty$  est appelé rapport caractéristique de Flory. DE relie le temps  $\tau_o$  à  $b$  et au coefficient de friction par unité monomère  $\zeta_o$  ( $\tau_o = \zeta_o b^2 / \pi^2 k_B T$ ) et  $G_N^o$  à la masse volumique  $\rho$  et à  $M_e$  ( $G_N^o = \rho RT / M_e$ ).  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $R$  la constante des gaz parfaits. Nous avons relié le temps  $\tau'_o$  à une longueur  $l_{hf}$ .  $\tau'_o$  est relatif à la fréquence de changement de conformation d'environ 2 à 3 liaisons de covalence prises sur le squelette de la chaîne dont la longueur est  $l_{hf}$  ( $\tau'_o = \zeta_o l_{hf}^2 / \pi^2 k_B T$ ). Donc, pour faire le lien entre la microstructure et les propriétés rhéologiques, il faut déterminer :  $\zeta_o, \rho, b, l_{hf}, M_e$  et  $G_\infty$ . Allal et *al.* [8] ont relié ces grandeurs aux dimensions de l'unité monomère, à l'énergie d'interaction

$E_o$  et au nombre de coordination  $\tilde{N}$ . (1)  $\zeta_o$  est donné par la relation suivante:

$$\zeta_o = E_o / (N_a b_o) \sqrt{M_o / (3RT)} \exp(0.467 / f_v)$$

où  $b_o$  est défini par  $v_o = 4\pi b_o^3 / 3$  et  $f_v$  la fraction de volume libre. (2)  $f_v$  est le rapport du volume libre  $v_f$  sur le volume total  $v_t$  par unité monomère. Elle est donnée par:

$$f_v = [1 - \exp(-E_o / RT)]^{3/2} - 1$$

(3)  $v_o$  varie linéairement avec la température, et s'écrit :  $v_o = v_{vdW} k_w (1 + \alpha_o T)$ , avec  $v_{vdW}$  le volume de van der Waals.  $k_w$  et  $\alpha_o$  sont des constantes ajustables. (4) La masse volumique est définie par :  $\rho = M_o (1 - f_v) / (N_a v_o)$ . (5) Le rapport caractéristique de Flory est donné par :  $C_\infty = 6 [b_o / l_m]^2 [1 - \exp(-E_o / RT)]$ . (6) La longueur de l'unité monomère  $l_m$  est calculée en ne prenant en compte que les liaisons virtuelles [9]. (7) La masse entre enchevêtrements  $M_e$  est obtenue par résolution de l'équation de Kavassalis et *al.* [10] :  $\tilde{N} + 1 = \pi N_a \rho (j C_\infty)^{3/2} l_o^3 (1 - N_e / N_o) \sqrt{N_e} / (6 M_o)$ . où  $N_e$  est défini par :  $N_e = M_e / M_o$ . Le nombre de coordination  $\tilde{N}$  est donné par :  $\tilde{N} + 1 = (1.5196 l_{hf} / l_m)^6$ . (8) Le modèle d'Eyring donne  $G_\infty = (k_B T / v_o) \exp((E_o - RT) / RT)$ . (9) La loi WLF permet de déterminer la variation de l'énergie d'interaction en fonction de la température  $E_o(T)$ . Enfin, nous constatons comme Miller [11] que l'énergie d'interaction à la température de transition vitreuse est proportionnelle à cette même température  $E_o(T_g) = 4.48 RT_g$ . Pour vérifier que  $E_o(T)$  représente bien l'énergie d'interaction, nous avons calculé l'énergie de cohésion avec la relation :  $E_{coh} = E_o (\tilde{N} - 2) / 2$  et le paramètre de solubilité  $\delta$  donné par la relation:

$\delta = \sqrt{(1 - f_v) (\tilde{N} - 2) E_o} / 2 N_a v_o$ . Les valeurs calculées à 25°C sont comparables à celles données par Van Krevelen [12].

## 3. Résultats expérimentaux

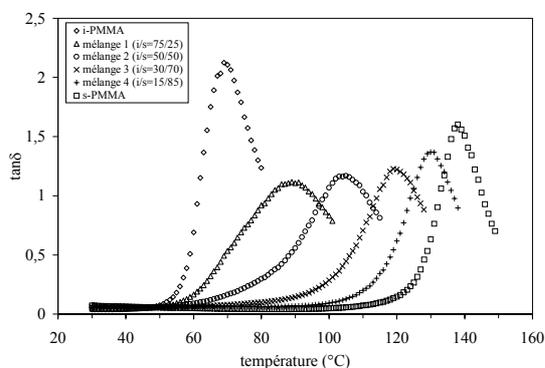
Les PMMA utilisés dans cette étude sont des mélanges à base d'un iPMMA et d'un sPMMA. En faisant varier la composition des mélanges iPMMA-sPMMA, nous obtenons des échantillons de tacticités moyennes différentes. Nous avons utilisé la RMN en solution pour déterminer la stéréorégularité

des échantillons. Les températures de transition vitreuse  $T_g$  et la largeur de ces transitions  $\Delta T_g$  ont été caractérisées par analyse enthalpique différentielle. La vitesse de chauffe est de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le Tableau I contient les caractéristiques moléculaires de nos échantillons.

Produit	rr (%)	mm (%)	Mn (g/mol)	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )
iPMMA	2.2	90	109910	51	11
mélange 1 (i/s=75/25)	22.1	68.4	98430	65	10
mélange 2 (i/s=50/50)	41.5	46.1	102450	97	74
mélange 3 (i/s=30/70)	57.6	29.0	100290	114	71
mélange 4 (i/s=15/85)	69.9	15.1	97210	120	39
sPMMA	82.9	0.5	99710	133	12

**Tableau I.** Caractéristiques moléculaires des polyméthacrylates de méthyle

Les transitions des polymères à l'état solide peuvent être aussi caractérisées en rhéologie. Les analyses thermomécaniques ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $1\text{rad}/\text{s}$ ) de nos échantillons sont reportées sur la Figure 1. Les principaux résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II.



**Figure 1.** Relaxation  $\alpha$  : des PMMA ( $1\text{rad}/\text{s}$ ,  $+2^\circ\text{C}/\text{min}$ )

Produit	rr (%)	mm (%)	$T_\alpha^{(a)}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T_\alpha^{(b)}$ ( $^\circ\text{C}$ )
iPMMA	2.2	90.0	69	19
sPMMA	82.9	0.5	139	34
mélange 1 (75/25)	22.1	68.4	89	25
mélange 2 (50/50)	41.5	46.1	104	22
mélange 3 (30/70)	57.6	29.0	120	20
mélange 4 (15/85)	69.9	15.1	130	15

**Tableau II.** Températures des relaxations  $\alpha$  des polyméthacrylates de méthyle

(a) :  $T_\alpha$  déterminée à partir du maximum de  $\tan\delta$  de la relaxation  $\alpha$

(b) :  $\Delta T_\alpha$  représente la largeur à mi-hauteur du pic de  $\tan\delta$

Les analyses thermomécaniques confirment les observations faites sur les thermogrammes obtenus en DSC : la température  $T_\alpha$  augmente avec la syndiotacticité. De plus, l'amplitude de la relaxation  $\alpha$  est davantage marquée pour le iPMMA que pour le sPMMA. La relaxation  $\alpha$  des mélanges est par contre plus large et de plus faible amplitude que iPMMA et sPMMA.

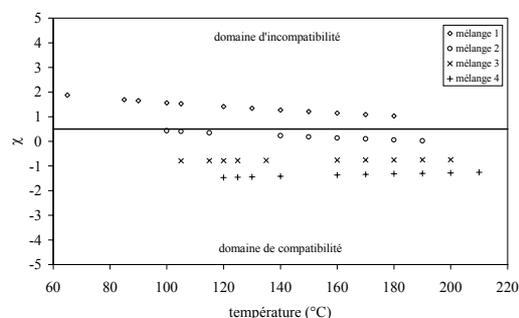
#### 4. Confrontation du modèle à l'expérience

Le modèle permet d'extraire des informations sur la compatibilité des mélanges puisqu'il est possible de calculer le paramètre d'interaction de Flory  $\chi$  à partir de l'énergie d'interaction et du nombre de coordination :

$$\chi = \frac{(\tilde{N}-2)}{RT} \left[ \frac{E_o^i(T)}{2} + \frac{E_o^s(T)}{2} - E_o^m(T) \right]$$

où  $E_o^i$ ,  $E_o^s$  et  $E_o^m$  sont respectivement les énergies d'interaction de iPMMA, de sPMMA et des mélanges.

La variation du paramètre d'interaction avec la température est représentée sur la Figure 2 pour les mélanges. Un paramètre d'interaction  $\chi$  supérieur à 0,5 indique que le mélange est incompatible.



**Figure 2** Variation du paramètre d'interaction avec la température pour les mélanges

Nous pouvons remarquer que : (1) Le mélange le plus isotactique m1 est incompatible sur tout le domaine de température étudié. (2) Les mélanges m2, m3 et m4 sont compatibles sur tout le domaine de température étudié. Il faut noter que l'échantillon m4 présente un comportement surprenant : la largeur de la transition vitreuse et de la relaxation  $\alpha$  est faible par rapport aux autres mélanges, ce qui laisse supposer une incompatibilité du mélange. Cependant, les résultats portant sur le paramètre d'interaction montrent que le

mélange m4 est compatible sur tout le domaine de température étudié.

Le Tableau III. regroupe les valeurs de  $\chi$  à  $T_\alpha$  : nous constatons que seuls les mélanges m3 et m4 sont compatibles à cette température et la Figure 3 montre la comparaison entre  $\chi(T_\alpha)$  et l'élargissement de la relaxation  $\alpha$  pour les mélanges.

référence	$\chi(T_\alpha)$
Mélange 1 (i/s=75/25)	1.6
Mélange 2 (i/s=50/50)	0.4
Mélange 3 (i/s=30/70)	-0.8
Mélange 4 (i/s=15/85)	-1.4

Tableau III. Valeurs du paramètre d'interaction de Flory des mélanges à  $T_\alpha$

La Figure 3. met clairement en évidence que l'élargissement de la relaxation  $\alpha$  est due à un problème de compatibilité entre les chaînes isotactiques et syndiotactiques. De plus, l'incompatibilité des mélanges à  $T_\alpha$  permet d'expliquer les variations des propriétés viscoélastiques avec la température observées pour les mélanges.

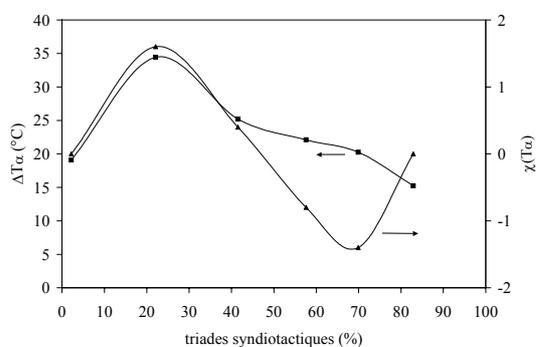


Figure 3. Comparaison entre  $\Delta T_\alpha$  et  $\chi(T_\alpha)$  en fonction du pourcentage de triades syndiotactiques

## 5. Conclusion

Nous venons de présenter un modèle capable de déterminer les paramètres rhéologiques élémentaires qui définissent le comportement viscoélastique d'un polymère fondu, à partir de la connaissance des dimensions de l'unité monomère et de l'énergie d'interaction. Cette énergie d'interaction est une fonction de la température. Elle est déduite de la construction des courbes maîtresses. Cette

énergie permet d'interpréter les résultats rhéologiques en termes de compatibilité.

Les intérêts de cette modélisation sont : (1) de permettre de prédire le comportement en fonction de la fréquence (spectroscopie mécanique) mais aussi en fonction de la température (analyse thermomécanique) par ajustement de seulement deux paramètres ( $\beta$ ,  $E_o(T_o)$ ), les dimensions de l'unité monomère étant connues. (2) d'accéder à des informations concernant la nanostructure telles que la conformation de la chaîne moléculaire (rapport caractéristique de Flory) et le coefficient de diffusion. (3) de relier l'énergie d'interaction et le coefficient de solubilité ouvrant la rhéologie à la thermodynamique.

## Références bibliographiques

- [1] De Gennes P.G., J. Chem. Phys., 55 (1971) 572.
- [2] Doi M., Edwards S.F., J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 74 (1978) 1689.
- [3] Des Cloizeaux J., J. Europhys., Lett., 5 (1988) 437
- [4] Pearson D.S., Helfand E., Macromolecules, 17 (1984) 888.
- [5] Benallal A., Marin G., Montfort J.P., Derail C., Macromolecules, 36 (1993) 7229.
- [6] Kohlrausch F., Pogg. Ann. Phys. Chem., 119 (1863) 337.
- [7] Williams G., Watts D.C., Trans. Faraday Soc., 66 (1970) 80.
- [8] Allal A., C.R. Physique 3, (2002), 1451
- [9] Wu S., J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics, 27 (1989) 723.
- [10] Kavassalis T.A., Noolandi J., Macromolecules, 22 (1989) 2709.
- [11] Miller A.A., Macromolecules, 11 (1978) 859.
- [12] D.W. Van Krevelen, « Properties of polymers » Elsevier 1976

# Etude locale de l'écoulement d'une phase de micelles géantes cisailée

L. Bécu, D. Anache, J.B. Salmon, A. Colin et S. Manneville

Centre de Recherche Paul Pascal, Avenue Schweitzer, 33600 Pessac, FRANCE

**Résumé :** Deux techniques de mesure de vitesses locales sont utilisées pour caractériser l'écoulement d'une phase de micelles géantes : un montage de diffusion de la lumière dynamique en mode hétérodyne et un dispositif de vélocimétrie ultrasonore. Le système CTAB/D<sub>2</sub>O est étudié dans le régime concentré,  $\phi = 20\%$ . L'échantillon,ensemencé avec 0.5 % de particules de polystyrène, est étudié au voisinage de la transition isotrope/nématique, qui a lieu à 38°C. Les données rhéologiques globales, obtenues dans une cellule de Couette d'entrefer 1 mm, à cisaillement imposé, sont tout d'abord présentées. La rhéologie non linéaire des micelles géantes est caractérisée par l'existence d'un plateau de contrainte, qui peut s'expliquer par la présence de bandes de cisaillements différents dans l'entrefer. Les profils de vitesse obtenus simultanément aux mesures rhéologiques par diffusion hétérodyne de la lumière et vélocimétrie ultrasonore sont ensuite décrits. En diffusion de lumière, on montre que l'écoulement devient inhomogène lorsque le système est dans un état initial isotrope ( $T > 38^\circ\text{C}$ ). Il présente alors deux bandes de cisaillement ainsi qu'une zone apparemment gelée au voisinage du rotor, similaire aux observations faites par Fischer *et al.* [1]. Cependant des mesures effectuées par vélocimétrie ultrasonore, avec une meilleure résolution temporelle, mettent en évidence de fortes fluctuations de vitesses au voisinage du rotor, ce qui va à l'encontre de la présence d'un gel en rotation solide dans cette zone.

**Mots-clés :** Micelles géantes, shear banding, diffusion de la lumière, vélocimétrie ultrasonore

**Abstract:** Heterodyne DLS and high-frequency ultrasonic speckle velocimetry are used to measure velocity profiles in wormlike micelles sheared in a Couette geometry. Surfactant solutions made of CTAB and D<sub>2</sub>O are studied in the concentrated regime ( $\phi = 20\%$  wt.). The sample is seeded with polystyrene spheres to ensure scattering of both light and ultrasound. We choose to study the flow in the neighbourhood of the thermodynamic isotropic to nematic transition, which occurs at a temperature of 38 °C. Global rheological data show the existence of a shear stress plateau in the measured flow curve at controlled strain rate. Using heterodyne DLS, shear banding is observed when the sample is in an initial isotrope state. A jammed area is also visible in the neighbourhood of the rotor, as reported by Fischer *et al.* [1]. However, ultrasonic speckle velocimetry provides a higher temporal resolution and evidences fast velocity fluctuations, in particular in the jammed band near the rotor. These observations contest the presence of a gel in solid-body rotation near the rotor.

## 1. Introduction

Les phases de micelles géantes sont constituées d'un mélange d'eau et de tensioactifs. Le diagramme de phase d'un tel mélange présente une zone dans laquelle les molécules tensioactives s'auto-assemblent en micelles cylindriques polydisperses. La compétition entre l'entropie, qui tend à minimiser la taille des cylindres, et l'énergie nécessaire à la formation du bout des micelles, qui favorise leur allongement, fixe la longueur moyenne finie de ces ensembles à quelques microns.

Les phases de micelles géantes présentent plusieurs régimes, caractérisés par des organisations microscopiques différentes qui dépendent de la température et de la fraction volumique en tensioactifs :

-en régime dilué, les micelles évoluent librement ; la viscosité de la solution est proche de celle du solvant ;

-en régime semi-dilué, les micelles forment un réseau enchevêtré isotrope, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité de la solution ;

-en régime concentré, sous l'effet des contraintes stériques, les micelles s'orientent dans une direction donnée formant une phase *nématique*.

Le comportement des phases de micelles géantes isotropes sous cisaillement a fait l'objet de nombreuses recherches. Notamment, l'existence d'écoulements inhomogènes présentant des bandes de cisaillements différents a été mise en évidence plusieurs fois sur différents systèmes [1-4]. Ce phénomène se caractérise en rhéologie par l'existence d'un plateau de contrainte sur la courbe d'écoulement. Des observations en biréfringence

montrent que la bande fortement cisailée pourrait être une phase nématique, la transition isotrope/nématique étant induite par le cisaillement.

Cependant la phénoménologie décrite par Fischer *et al.* [1] au voisinage de la transition isotrope/nématique est différente. Des mesures de l'ordre nématique réalisées par IRM sur une phase CTAB/D<sub>2</sub>O concentrée ( $\phi = 20\%$ ) montrent l'apparition d'une phase nématique au rotor. Les profils de vitesse enregistrés lors de cette même expérience indiquent que cette phase nématique se comporte comme un gel en rotation solide. Cette méthode présente néanmoins de faibles résolutions spatiales et temporelles qui ne permettent pas de décrire l'écoulement local avec suffisamment de précision.

Nous nous proposons donc d'étudier ce même système avec deux techniques de mesures de vitesses locales mieux résolues: un dispositif de diffusion de la lumière en mode hétérodyne ainsi qu'un montage de vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence. Après une étude préliminaire du système étudié, nous présentons les profils de vitesse enregistrés en différents points de la courbe d'écoulement avec chacune des deux techniques, dans une cellule de Couette d'entrefer 1 mm.

## 2. Etude préliminaire du système CTAB/D<sub>2</sub>O, $\phi=20\%$

### 2.1 Détermination des températures de transition isotrope/nématique

La solution de micelles géantes ne diffusant ni la lumière ni les ultrasons, il estensemencé avec environ 0,5 % de particules de latex de diamètre compris entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ . Une zone biréfringente apparaît dans l'échantillon pour une température inférieure à 38°C, ce qui correspond à la nucléation de la phase nématique.

### 2.2 Rhéologie du système CTAB/D<sub>2</sub>O en présence de particules de Latex

Les mesures rhéologiques sont effectuées avec un rhéomètre à contrainte imposée (TA AR1000N) équipé d'une cellule de Couette thermostatée par une circulation d'eau, ce qui permet de contrôler la température à  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Des paliers de taux de cisaillement sont maintenus pendant un temps  $T_{\text{palier}}$  variable. L'évolution de la contrainte en fonction du temps est enregistrée à chaque palier. La courbe d'écoulement est obtenue en traçant la valeur de la contrainte moyennée sur les dernières 60 secondes en fonction du cisaillement imposé.

La figure (1) présente trois courbes d'écoulement enregistrées pour des temps d'équilibration  $T_{\text{palier}}$  de 1, 30 et 60 minutes, à  $T=41^\circ\text{C}$ . Chaque courbe présente

un plateau de contrainte dont la valeur  $\sigma_p$  diminue à mesure que le temps d'équilibration augmente. Le système relaxe donc très lentement ; par la suite, afin de toujours se placer sur la branche stable de la courbe d'écoulement, nous utilisons une procédure quasi-statique, qui consiste à amener l'échantillon à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_0$  par de petits incréments  $\delta\dot{\gamma}$  distants de  $\delta t$  avec  $\delta\dot{\gamma} \leq 10 \text{ s}^{-1}$  et  $\delta t \geq 120 \text{ s}$ .

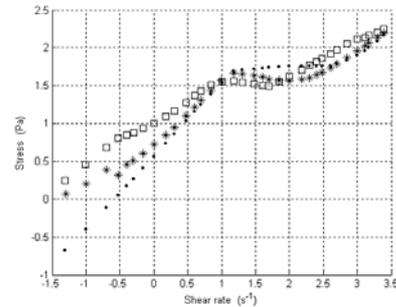


Figure (1): Courbes d'écoulement du système CTAB/D<sub>2</sub>O concentré à 20 % ensemencé avec 0.5 % de particules de latex, pour une température du bain thermostaté de 41°C. L'échelle est logarithmique. Les temps d'équilibration en chaque point sont de 1 minute (●), 30 minutes (\*) et 15 minutes puis 1 heure au niveau du plateau (◄).

## 3. Profils obtenus par diffusion dynamique de la lumière en mode hétérodyne

### 3.1 Description du montage ([5])

La figure (2) présente un schéma simplifié du dispositif :

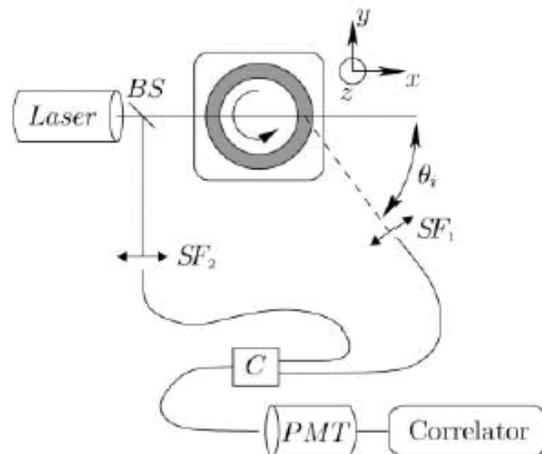


Figure (2) : Diffusion dynamique de la lumière en mode hétérodyne. BS désigne une lame séparatrice, SF les filtres spatiaux et C le dispositif couplant les fibres optiques.

On reconnaît un montage de diffusion hétérodyne classique et un rhéomètre équipé d'une cellule de Couette en plexiglas transparent, thermostatée, qui permet d'effectuer des mesures sur des fluides cisailés. L'optique de détection sélectionne un volume diffusant  $V$  de dimension caractéristique 50  $\mu\text{m}$  situé dans l'entrefer de la cellule de Couette.

Le rhéomètre est placé sur une table mécanique dont les déplacements dans les trois directions de l'espace permettent de déplacer V dans l'entrefer de la cellule. Le signal diffusé par V correspond au mode homodyne de diffusion de la lumière. En mode hétérodyne, on fait interférer le signal ainsi collecté avec un faisceau de référence prélevé sur le faisceau incident. Le signal résultant de l'interférence est ensuite dirigé vers un tube photomultiplicateur et la fonction de corrélation hétérodyne est calculée grâce à un corrélateur électronique. Lorsque le volume diffusant est soumis à un écoulement de cisaillement, la fonction de corrélation hétérodyne  $C(\tau)$  est une fonction oscillante de période T modulée par une enveloppe décroissante. La fréquence de ces oscillations  $1/T$  est exactement le décalage Doppler  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}$  où  $\mathbf{q}$  est le vecteur d'onde et  $\mathbf{v}$  la vitesse locale des diffuseurs (moyennée sur V). En déplaçant le rhéomètre selon l'axe x par pas de 30  $\mu\text{m}$  on obtient un profil de vitesse  $v(x)$  en 3 à 5 minutes pour un entrefer de 1 mm.

### 3.2 Profils obtenus

Les profils sont enregistrés dans un état initial nématique (figure (3a),  $T=37^\circ\text{C}$ ), puis isotrope près de la transition (figure (3b),  $T=45^\circ\text{C}$ ). Les vitesses moyennées sur deux à trois profils sont tracées en fonction de la position dans l'entrefer x, et les déviations standard correspondantes sont indiquées sous forme de barres d'erreur. Les abscisses  $x = 0$  mm et  $x = 1$  mm indiquent respectivement la position du rotor et celle du stator.

Les profils de vitesse obtenus à  $37^\circ\text{C}$  montrent que la phase nématique coule de façon homogène dans l'entrefer et ne glisse pas aux parois. L'aspect légèrement courbé des profils dénote un comportement non newtonien. Le comportement de la phase nématique thermodynamique n'est donc pas celui d'un gel en rotation solide.

A  $45^\circ\text{C}$ , l'écoulement homogène à faible cisaillement présente, lorsque l'on s'approche du plateau de contrainte, trois zones distinctes : une zone en apparence non cisailée près du rotor (phase « gel »), de largeur 100 à 200  $\mu\text{m}$ , une bande très cisailée vers le milieu de l'entrefer et une bande faiblement cisailée au voisinage du stator. A mesure que l'on augmente le cisaillement, la bande très cisailée envahit peu à peu l'entrefer et la phase « gel » disparaît aux hauts cisaillements. L'existence de cette bande non cisailée mise à part, la phénoménologie rencontrée est caractéristique du *shear banding*. Les résultats décrits ici corroborent a priori les observations faites par Fischer *et al* [1]. Néanmoins les barres d'erreur importantes visibles sur certains profils démontrent la non stationnarité de l'écoulement. De plus, la vitesse mesurée dans la bande gelée est, sur certains profils, supérieure à la

vitesse du rotor. Il est donc indispensable de compléter ces résultats à l'aide d'une méthode mieux résolue dans le temps.

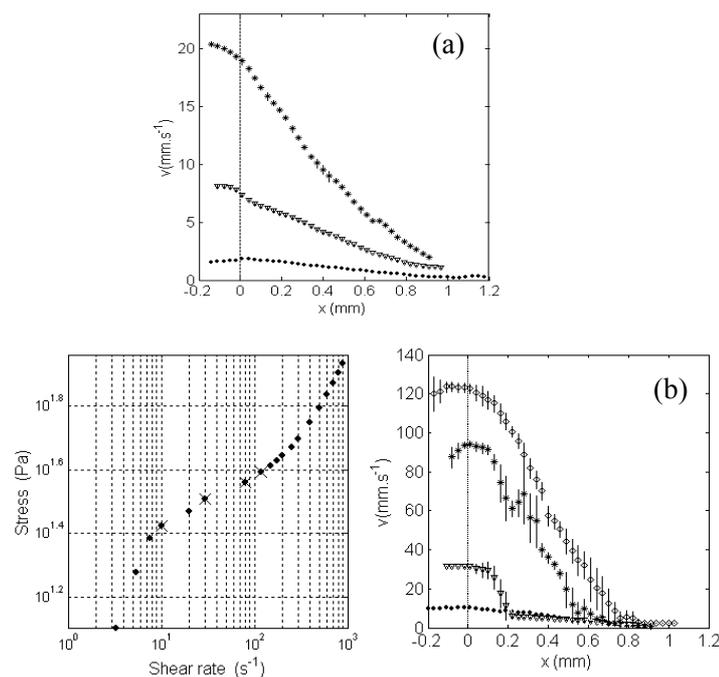


Figure (3) : La ligne en pointillés indique la position du rotor. (a) Profils de vitesse obtenus pour une température du bain thermostaté de  $37^\circ\text{C}$ . Les cisaillements explorés sont 2, 10 et  $20\text{ s}^{-1}$ . (b) La température du bain thermostaté est de  $45^\circ\text{C}$ . A gauche est représentée la courbe d'écoulement mesurée à cette température. A droite les profils de vitesse correspondants sont obtenus pour des cisaillements de 10, 30, 80 et  $120\text{ s}^{-1}$  (indiqués par des croix sur la courbe d'écoulement).

## 4. Profils obtenus par vélocimétrie ultrasonore

### 4.1 Description du montage [6]

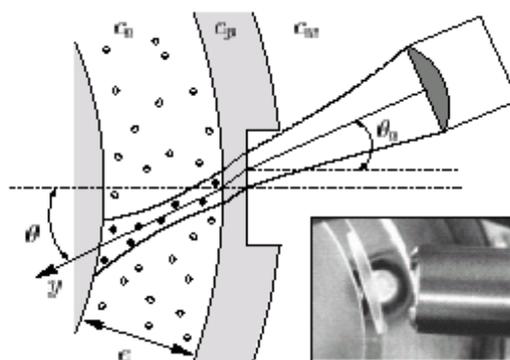


Figure (4) : Vélocimétrie ultrasonore dans les fluides cisailés en géométrie de Couette. L'insert montre une photo du transducteur et du stator vus de dessus.

La figure (4) est un schéma simplifié du dispositif .

Le principe de la méthode est de détecter le décalage temporel  $\delta t$  entre les échos obtenus après deux tirs ultrasonores successifs. Pour cela, un transducteur focalisé envoie des impulsions à haute fréquence ( $f_0=35\text{ MHz}$ ) dans la cellule de Couette et détecte le

signal rétro-diffusé par les particules de latex dispersées dans l'échantillon. Un pulseur-récepteur (Panametrics 5900 PR) commande le transducteur et permet de fixer la fréquence de répétition  $1/\Delta T$  des tirs.

Le décalage temporel  $\delta t$  entre les signaux reçus peut, connaissant la vitesse du son  $c_0$  dans le milieu, être converti en distance parcourue  $\delta y$  par les diffuseurs dans l'échantillon, par la relation :

$$\delta y = c_0 \delta t / 2 \quad (1)$$

La vitesse des diffuseurs  $v$  projetée sur l'axe ultrasonore  $y$  (cf. figure(4)) est déduite par la relation :

$$v_y = \delta y / \Delta T \quad (2)$$

Après une procédure de calibration permettant de mesurer l'angle d'incidence entre le faisceau ultrasonore et la normale à la cellule  $\theta$ , on retrouve la vitesse orthoradiale  $v(x)$  par la relation :

$$v(x) = v_y \sin \theta \quad (3)$$

$$\text{où } x = e \cdot y \sin \theta \text{ avec } e \text{ la largeur de l'entrefer.} \quad (4)$$

Le transducteur focalisé et la cellule de Couette sont placés dans une cuve d'eau thermostatée afin de contrôler la température de l'échantillon.

La durée d'acquisition d'un profil est de 0,2 à 2 s, avec une résolution spatiale de 40  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2 Profils obtenus

A une température de 43°C, les profils obtenus par vélocimétrie ultrasonore avec le même protocole quasi-statique sont qualitativement les mêmes que ceux obtenus par diffusion de lumière pour un état initial de l'échantillon isotrope.

Cependant, le dispositif permet cette fois de résoudre la dynamique de l'écoulement. Lorsque l'on moyenne dans le temps les profils instantanés ainsi obtenus il apparaît parfois une bande « gelée » qui résulte en fait de fluctuations importantes de la vitesse (figure 5).

Ces données confirment également les observations déjà faites en diffusion de lumière sur une vitesse d'écoulement supérieure à la vitesse du rotor dans la zone en moyenne gelée. Ce phénomène peut découler d'une instabilité élastique à cet endroit. Une étude plus approfondie est en cours sur ce sujet.

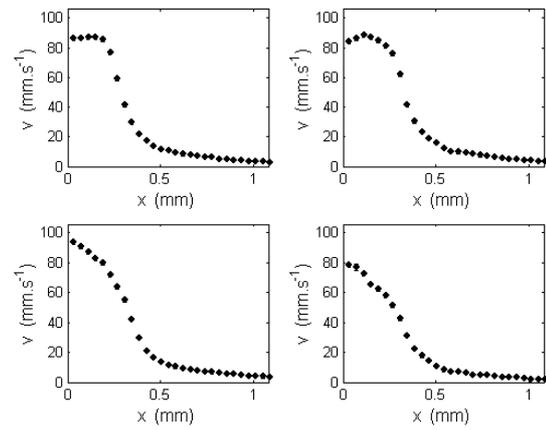


Figure (5) : profils de vitesse  $v(x)$  obtenus à différents instants. Le taux de cisaillement est de  $80 \text{ s}^{-1}$ , la température du bain thermostaté de 43°C.

### 5. Conclusion

Fischer *et al.* [1] décrivent la nucléation induite par le cisaillement d'une phase nématique au rotor qui, contrairement aux prédictions classiques du *shear banding* n'est pas fortement cisailée mais gelée. Cependant, nous montrons grâce à un dispositif de mesure de vitesses locales par diffusion de la lumière que la phase nématique thermodynamique est complètement cisailée et ne peut être assimilée à un solide. Nous observons le même comportement qualitatif que Fischer *et al.* [1] lorsque l'échantillon est dans un état initial isotrope. Une technique de vélocimétrie ultrasonore mieux résolue dans le temps nous a toutefois permis de mettre en évidence d'importantes fluctuations temporelles de la vitesse qui conduisent, en moyenne, à une bande apparemment gelée au voisinage du rotor. De plus on note que la vitesse mesurée dans cette zone est parfois supérieure à la vitesse du mobile, ce qui pourrait être le signe d'un écoulement tridimensionnel résultant d'une instabilité élastique.

[1] E. Fisher and P.T. Callaghan, Phys. Rev. E **64**, 011501 (2001)

[2] E. Cappelaere, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely, and P. Lindner, Phys. Rev. E **56**, 1869 (1997)

[3] J. F. Berret, G. Porte, and J. P. Decruppe, Phys. Rev. E **55**, 1668 (1997)

[4] J.B. Salmon, A. Colin, S. Manneville, F. Molino, Phys. Rev. Lett. **90**, 228303 (2003)

[5] J.B. Salmon, A. Colin, S. Manneville, B. Pouligny, Eur. Phys. J. AP., **22**, 143-154, (2003)

[6] S. Manneville, L. Bécu and A. Colin. *In preparation.*

# Etude rhéologique de solutions aqueuses d'un polyampholyte tribloc: effet du cisaillement et de la température

F. Bossard<sup>\*</sup>, C. Tsitsilianis<sup>†</sup> et S. Yannopoulos<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>*Institute of Chemical Engineering and High Temperature Processes, ICEHT-FORTH, Patras.* <sup>†</sup>*Department of Chemical Engineering, Université de Patras, Grèce*

**Résumé:** Le comportement rhéologique de solutions aqueuses de poly(acide acrylique)-poly(2-vinyl pyridine)-poly(acide acrylique), (PAA-P2VP-PAA) a été étudié en fonction de la concentration en polymère et de la température. Au pH 3,5 de l'étude et pour des concentrations supérieures à 2,5 % en masse, un réseau transitoire est formé par interactions électrostatiques entre les groupes PAA chargés négativement et P2VP chargés positivement. Les résultats rhéologiques montrent une structuration des gels faibles sous cisaillement modéré, liée à l'augmentation du nombre d'interactions intermoléculaires mécaniquement actives dans le réseau. D'autre part, bien que les monomères ne présentent pas de caractère thermo-associatif, les solutions affichent un effet thermo-épaississant réversible très marqué. Cet effet est attribué à l'expansion des chaînes moléculaires, l'augmentation de la température améliorant la qualité du solvant.

**Mots-clés:** polyampholyte tribloc, structuration sous cisaillement, effet thermo-épaississant, diffusion dynamique de la lumière

**Abstract:** Rheological behavior of poly(acrylic acid)-poly(2 vinyl pyridine)-poly(acrylic acid), (PAA-P2VP-PAA) water solutions have been investigated as a function of polymer concentration and temperature. At pH 3.5 of interest in this work and for polymer concentration above 2.5% w/w a transient network is formed through intermolecular associations between negatively charged PAA and positively charged P2VP. Rheological data show a shear-induced structuration of weak gels related to the enhancement of new mechanically active junctions in the network. Moreover, despite the non thermo-associative character of the monomers, polymer solutions exhibit a sharp reversible thermo-thickening effect. This behavior has been attributed to the expansion of molecular chains due to the improvement of the solvent quality with increasing temperature.

## 1. Introduction

Les propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses de PAA-P2VP-PAA sont étroitement dépendantes des conditions de pH [1]. Aux pH basiques, les chaînes moléculaires forment des micelles en étoile constituées d'un cœur compact de P2VP hydrophobe, entouré de chaînes PAA chargées négativement. Sur une gamme de pH compris entre 4 et 7, et autour du point isoélectrique, les solutions précipitent. Enfin, pour des pH inférieurs à 4, le polymère est un polyampholyte: un polyélectrolyte portant des charges négatives (PAA) et des charges positives (P2VP). Au-delà d'une concentration critique, ce polyampholyte forme un gel physique dont la structure est encore méconnue. Les mesures rhéologiques en régime linéaire et non-linéaire présentées dans cette étude ont pour but de caractériser la microstructure de ce gel.

## 2. Matériau et méthodes expérimentales

Le polymère tribloc est constitué d'une chaîne principale de poly(2-vinyle pyridine), P2VP aux

l'extrémités de laquelle sont greffées des chaînes poly(acide acrylique), PAA. Sa masse moléculaire est de l'ordre de  $6.2 \cdot 10^4$  g/mol, correspondant à un degré de polymérisation de 628 pour le bloc P2VP et 135 pour les blocs PAA. Les solutions de pH 3,5 sont obtenues par dispersion du polymère dans de l'eau ultra pure.

L'étude rhéologique a été menée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée de type Rheometric Scientific SR 200, équipé de géométries cône-plan ou Couette. La régulation en température est assurée par un bain thermostatique. Après le chargement des échantillons dans les géométries de mesure, un temps de repos de 5 minutes est appliqué, permettant la relaxation des contraintes. Les mesures viscosimétriques ont été prises en régime d'écoulement permanent, garanti par une variation du taux de cisaillement inférieure à 1 % par seconde. En régime dilué ( $C < 2\%$  en masse), des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont permis de déterminer le rayon hydrodynamique des macromolécules. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un laser ADLAS Nd:YAG, de longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm, et d'un corrélateur multi- $\tau$  ALV-

5000/E. Le temps moyen de diffusion  $\langle \tau \rangle$  des molécules, extrait de la fonction d'autocorrelation, permet de déterminer le coefficient de diffusion

$$D = \langle \tau \rangle q^2 \quad (1)$$

$q$  étant le vecteur d'onde diffusé. Le rayon hydrodynamique  $R_h$  est finalement obtenu en utilisant la relation de Stokes-Einstein:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzman,  $T$  la température en degré Kelvin et  $\eta$  la viscosité du solvant.

### 3. Résultats expérimentaux

#### 3.1. Effet de la concentration

L'étude rhéologique a été menée sur une gamme de concentration comprise entre 0,16 % et 6 % en masse, à la température de 25°C. La figure 1 montre la viscosité apparente de quelques solutions en fonction de la contrainte de cisaillement. Pour chaque solution, un cycle de contraintes croissantes (symboles pleins) puis décroissantes (symboles vides) a été appliqué.

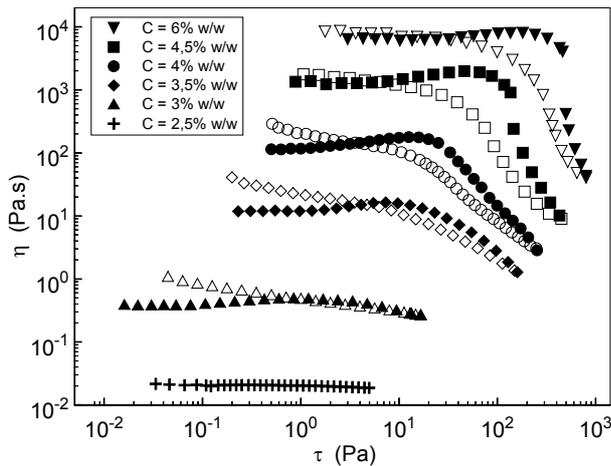


Figure 1: Viscosité apparente des solutions de PAA-P2VP-PAA en fonction de la contrainte de cisaillement. Les symboles pleins et vides représentent respectivement les résultats obtenus pour des contraintes croissantes et décroissantes.

Pour des concentrations inférieures à 2,5 % en masse, les solutions ont un comportement Newtonien sur la gamme des contraintes appliquées. Pour des concentrations supérieures à 2,5 % en masse, les profils de viscosité forment une boucle d'hystérésis: lorsque les contraintes augmentent, le comportement est tout d'abord Newtonien, puis la viscosité croît, passe par un maximum  $\eta_{max}$  et décroît. Pour des contraintes décroissantes, la viscosité augmente de façon continue. Notons que les solutions de concentration comprise entre 2,5 %

et 4,5 % ont une viscosité en fin de cycle très supérieure à leur viscosité en début de cycle, contrairement aux solutions dont la concentration est supérieure à 4 % en masse. Ce résultat traduit une structuration des solutions entre 2,5 % et 4,5 % en masse sous l'effet d'un cisaillement modéré.

Sur la figure 2 sont représentées la viscosité Newtonienne  $\eta_0$  des solutions au début du cycle des contraintes et la quantité  $(\eta_{max}-\eta_0)/\eta_0$  traduisant l'intensité du rhéo-épaississement en fonction de la concentration en polymère.

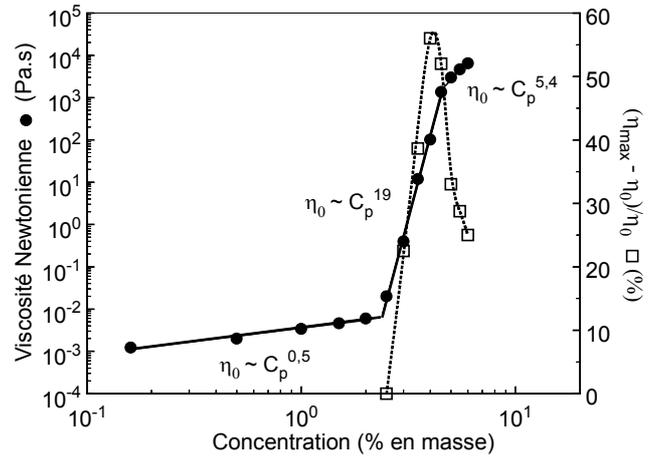


Figure 2: Viscosité Newtonienne  $\eta_0$  et quantité  $(\eta_{max}-\eta_0)/\eta_0$  des solutions de PAA-P2VP-PAA en fonction de la concentration en polymère.

Nous distinguons très nettement les trois régimes de concentrations décrit précédemment. Chaque régime se caractérise par une croissance de la viscosité Newtonienne en loi de puissance de la concentration, avec des exposants différents. Pour des concentrations inférieures à 2,5 %, l'exposant 0,5 est une valeur caractéristique du régime semi-dilué non enchevêtré de polyélectrolytes. Ce comportement est dû aux blocs P2VP fortement protonés à pH 3,5. La concentration de 2,5 % marque la transition d'un système moléculaire peu visqueux vers un réseau transitoire. Cette transition se traduit par une augmentation abrupte de la viscosité Newtonienne et de l'effet rhéo-épaississant. Au-delà de 4,5 % en masse, la croissance plus modérée de la viscosité Newtonienne s'accompagne de l'atténuation de l'effet rhéo-épaississant.

Une investigation rhéologique complémentaire a été menée afin d'étudier la microstructure du réseau. Les résultats sont montrés pour une solution à 4 % en masse. Un second cycle de contraintes est immédiatement appliqué après le premier cycle. La figure 3 permet de comparer le comportement visqueux de la solution au cours de ces deux cycles de contraintes. Pour des contraintes croissantes, le second cycle ne présente plus d'effet rhéo-épaississant mais un comportement Newtonien sur

une large gamme de contrainte, suivi d'un comportement rhéo-fluidifiant. L'effet rhéo-épaississant dépend donc de l'histoire mécanique de l'échantillon. Lorsque la contrainte appliquée décroît, la viscosité croît de façon similaire au profil d'écoulement du premier cycle jusqu'à atteindre une valeur Newtonienne comparable à la viscosité Newtonienne du début du second cycle.

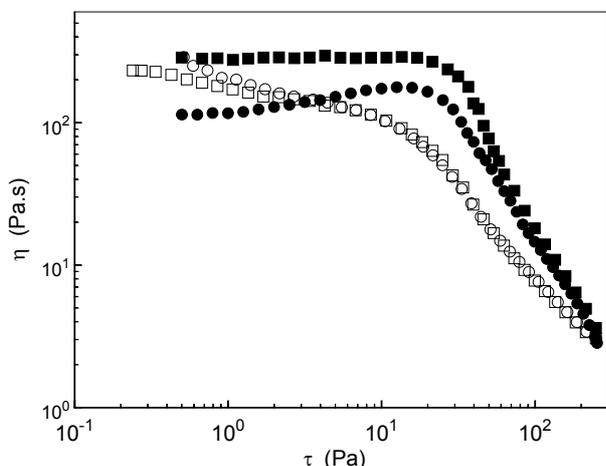


Figure 3: Courbes d'écoulement d'une solution à 4 % en masse. Les symboles circulaires et rectangulaires représentent respectivement le premier et le second cycle d'écoulement. Les cycles sont décrits en utilisant la notation de la figure 1.

La dépendance des modules  $G'$  et  $G''$  avec l'amplitude de déformation  $\gamma_0$  est illustrée par la figure 4 à la pulsation de 0,5 rad/s. Cette figure est représentative du comportement viscoélastique des solutions de polymère de concentrations supérieures à 3 %.

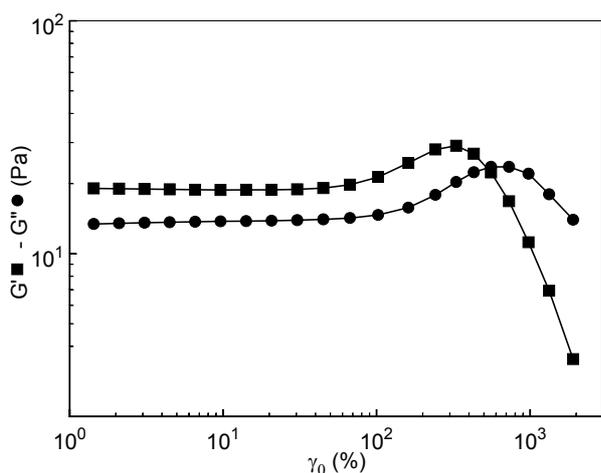


Figure 4: Modules viscoélastiques d'une solution de PAA-P2VP-PAA à la concentration de 4 % en masse en fonction de l'amplitude de déformation.

Au-delà du domaine linéaire ( $\gamma < \gamma_c \sim 50$  %), les modules  $G'$  et  $G''$  augmentent, atteignent une valeur

maximum puis diminuent. Alors qu'un pic du module  $G''$  est souvent observé pour des solutions de polymères associatifs [2, 3], un pic du module  $G'$  est atypique. Le pic de viscosité et le pic du module  $G'$  apparaissent pour des taux de cisaillement comparables, de l'ordre de  $4.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Ces deux manifestations du rhéo-épaississement ont vraisemblablement une même origine microstructurale. Il est admis que le module  $G'$  reflète la densité des jonctions intermoléculaires. Le pic du module  $G'$  ainsi que le pic de viscosité traduisent donc une augmentation du nombre de jonctions induites par le cisaillement modéré. Sur le plan moléculaire, la structuration des gels faibles sous cisaillement modéré peut s'expliquer par la présence au repos de chaînes moléculaires mécaniquement inactives dans le réseau. En effet des groupes PAA peuvent être impliqués dans des interactions intramoléculaires avec les chaînes de P2VP et/ou peuvent rester non-associés et former des "branches mortes" du réseau topologique. Le cisaillement modéré favorise alors ces chaînes "inactives" du réseau topologique à joindre le réseau mécaniquement actif. Pour des concentrations supérieures à 4,5 % en masse, l'effet rhéo-épaississant diminue. En effet la connectivité augmente avec la concentration et le réseau transitoire compte de moins en moins de chaînes moléculaires mécaniquement inactives. Le gel est alors peu structuré sous cisaillement modéré.

### 3.2. Effet de la température

La variation des modules  $G'$  et  $G''$  en régime linéaire a été mesurée en appliquant une rampe de températures croissantes puis décroissantes au taux de  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ . La figure 5 (a) illustre la dépendance en température des modules  $G'$  et  $G''$  d'une solution à 4 % en masse ( $\omega = 1 \text{ rad/s}$ ).

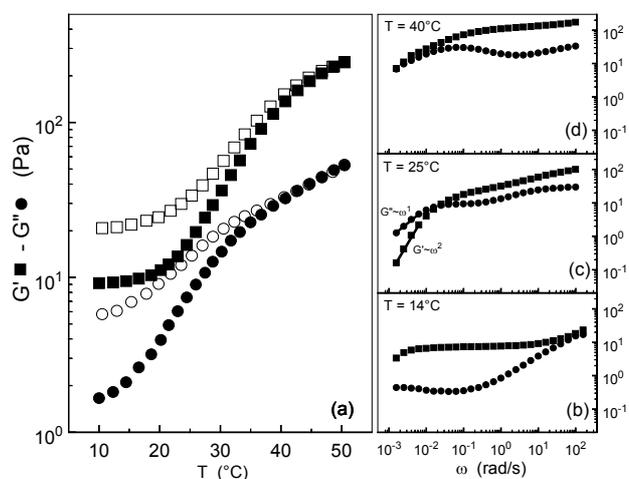


Figure 5: (a) Modules viscoélastiques d'une solution à 4 % en masse en fonction de la température, à la pulsation de 1 rad/s. Comportement viscoélastique linéaire à  $14^\circ\text{C}$  (b),  $25^\circ\text{C}$  (c) et  $40^\circ\text{C}$  (d).

Contre toute attente, la solution montre un effet thermo-épaississant réversible prononcé sur la gamme des températures étudiées. En fin de cycle de températures, le retour partiel des modules  $G'$  et  $G''$  à leurs valeurs initiales montre que le processus thermodynamique mis en jeu est lent. Notons que le module  $G'$  reste supérieur au module  $G''$  sur la gamme des températures considérées. L'étude du comportement viscoélastique linéaire de la solution aux températures de 14°C, 25°C et 40°C est présentée respectivement sur les figures 5(b), 5(c) et 5(d). A 14°C, la solution se comporte comme un gel faible caractérisé par un module  $G'$  supérieur au module  $G''$  mais de faible valeur et peu dépendant de la pulsation. A la température de 25°C, la solution a un comportement de type fluide viscoélastique pour lequel la dynamique moléculaire aux temps longs est gouvernée par la reptation. Le temps de reptation correspond approximativement au point de croisement des modules  $G'$  et  $G''$ . A 40°C, nous constatons un ralentissement de la dynamique moléculaire indiqué par le déplacement du point de croisement des modules vers de plus faibles pulsations. Ces mesures viscoélastiques linéaires suggèrent une compétition entre deux mécanismes antagonistes, l'un fluidifiant vraisemblablement de type agitation thermique et l'autre épaississant dont il reste à définir la nature.

Des mesures de DLS ont été menées aux températures de 14°C, 25°C et 40°C sur une solution à 0,5 % en masse. La figure 5 illustre la variation du rayon hydrodynamique des molécules avec la température.

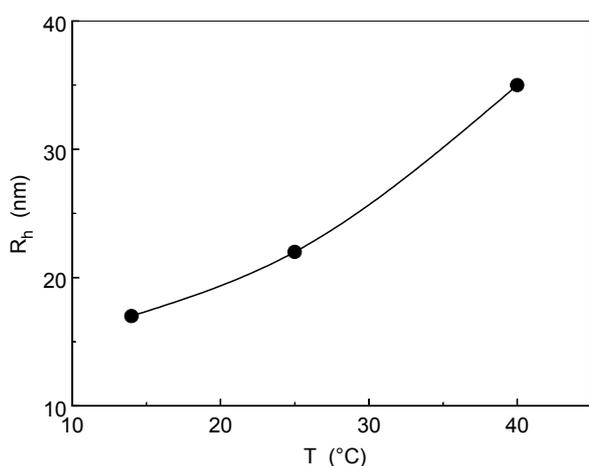


Figure 6: Dépendance du rayon hydrodynamique des chaînes moléculaires avec la température. Mesures DLS menées en régime dilué.

L'augmentation de la température a pour effet d'augmenter sensiblement le rayon hydrodynamique des chaînes moléculaires. L'expansion des chaînes moléculaires, déjà observée pour des solutions micellaires en étoile [4, 5], peut s'expliquer par une augmentation de la qualité du solvant. Dans ces

conditions, l'effet thermo-épaississant résulte probablement de la compétition entre l'agitation thermique qui tend à rompre les jonctions intermoléculaires et l'expansion des chaînes qui favorise la connexion du réseau.

### 3. Conclusion

Cette étude rapporte les effets originaux du cisaillement et de la température sur le comportement rhéologique de solutions de PAA-P2VP-PAA polyampholyte. Un intérêt particulier est porté sur la structure des gels formés pour une concentration supérieure à 2,5 % en masse. La connectivité du réseau moléculaire semble être un paramètre déterminant dans le comportement rhéologique des solutions. Sur une gamme de concentration comprise entre 2,5 % et 4,5 %, les chaînes moléculaires forment un réseau faiblement connecté. Le cisaillement modéré structure alors le gel en augmentant la connectivité du réseau. Au-delà de 4,5 % en masse, la connexion des chaînes est forte et la structuration du gel sous cisaillement modéré est de moins en moins efficace. Lorsque la température augmente, l'expansion des chaînes moléculaires, liée à l'amélioration de la qualité du solvant, permet également d'accroître la connectivité du réseau transitoire. Cette étude montre en particulier qu'un effet thermo-épaississant prononcé peut se manifester pour des polymères non thermo-associatifs.

[1] Sfika, V.; Tsitsilianis, C. Association Phenomena of Poly(acrylic acid)-b-poly(2-vinylpyridine)-Poly(acrylic acid) Triblock Polyampholyte in Aqueous Solutions. From Transient Network to Compact Micelles. *Macromolecules*, 36, 4983-4988 (2003).

[2] Tsitsilianis, C.; Iliopoulos, I. Viscoelastic Properties of Physical Gels formed by Associative Telechelic Polyelectrolytes in Aqueous Media. *Macromolecules*, 35, 3662-3667, (2002).

[3] Aubry, T.; Bossard, F.; Staikos, G. Bokias, G. Rheological study of semidilute aqueous solutions of a thermoassociative copolymer. *J. Rheo.*, 47, 577-587, (2003).

[4] Kapnistos, M.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Mortensen, K.; Fleischer, G.; Roovers, J. Reversible Thermal Gelation in Soft Spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 85, 4072-4075, (2000).

[5] Stiakakis, E.; Vlassopoulos, D.; Loppinet, B.; Roovers, J.; Meier, G. Kinetic arrest of crowded soft spheres in solvents of varying quality. *Phys. Rev. E*, 66, 051804, (2002).

# Polymères Amphiphiles Rhéogélifiants

A. Cadix<sup>1</sup>, C. Chassenieux<sup>1</sup>, F. Lequeux<sup>1</sup>, F. Lafuma<sup>1</sup>, P. Maroy<sup>2</sup>

1) Laboratoire de Physico-chimie Macromoléculaire, ESPCI, 10 rue Vauquelin 75231 Paris cedex 05 2) Schlumberger Dowell, 1 rue Becquerel 92140 Clamart.

**Résumé :** Ce travail s'intéresse aux propriétés d'un nouveau type de polymères amphiphiles rhéogélifiants. Il s'agit plus précisément de copolymères de N,N-diméthylacrylamide et d'acrylate de sodium, ces dernières unités étant partiellement modifiées hydrophobiquement. Au repos et en régime dilué, les chaînes macromoléculaires adoptent une conformation de globules compacts. Sous l'effet d'un cisaillement, une transition globule/pelote intervient. Ainsi, au dessus d'un taux de cisaillement critique ( $\dot{\gamma}_{crit}$ ), une solution diluée de globules conduit à un gel de pelotes enchevêtrées. Cette « gélification » est parfaitement réversible et lorsque le cisaillement s'arrête, les chaînes étirées retrouvent leur conformation initiale. Notre but a été d'établir les relations entre la structure chimique des polymères (masse molaire, hydrophobie...) et leurs propriétés rhéologiques ( $\dot{\gamma}_{crit}$ , rémanence de l'effet) à l'aide de la rhéologie.

**Mots-clés :** Rhéo-épaississement, gélification, transition globule/pelote

**Abstract:** The goal of the work is to evaluate the rheological properties of shear-thickening associative polymers. These polymers are consisting of N,N-dimethylacrylamide and acrylic acid backbone where alkyl side chains are grafted. In the linear regime, at low polymer concentration, *intra*chain associations induce a collapse of the macromolecules. At higher concentrations, *intra*chain associations transform in *inter*chain associations. When shear is applied, in the intermediate concentration range, a dramatic shear-thickening is observed. The influence of the chemical structure on the critical shear rate (at which gelation appears) has been studied. Moreover, the reversible nature of the shear induced gelification has been established.

## 1. Introduction

La plupart des solutions de polymères sont rhéofluidifiantes. Le comportement inverse qui consiste en une augmentation de la viscosité sous l'effet d'un cisaillement présente un intérêt industriel certain (particulièrement dans la récupération assistée du pétrole) mais reste moins commun. Le rhéoépaississement a néanmoins été déjà rapporté pour différents systèmes : des micelles géantes, des mélanges polymères/particules, des ionomères en solvant organique ou encore des polymères associatifs [1].

Dans le dernier cas qui nous intéresse plus particulièrement, le rhéo-épaississement est interprété comme une transformation sous cisaillement des associations *intra*- en associations *inter*moléculaires. De plus, les macromolécules s'étirent et leurs segments s'orientent sous cisaillement, ce qui renforce d'autant la rigidité du réseau [2]. Il convient toutefois d'insister sur la faible amplitude de l'effet observé. Récemment, un rhéo-épaississement spectaculaire a été rapporté avec des polymères cationiques à base de N-isopropylacrylamide (NIPAM) [3]. Il est alors nécessaire de considérer des chaînes de masse molaire élevée porteuses d'une fraction faible de charge et d'une proportion importante de

groupements hydrophobes. C'est dans cet esprit que nous avons synthétisé une famille de polymères anioniques ne présentant aucun caractère thermosensible. La méthode de synthèse employée a permis l'obtention de systèmes présentant une large variété de masse molaire et d'hydrophobie afin d'affiner au mieux les relations structure/propriétés.

## 2. Matériaux et techniques

### 2.1 Synthèse des polymères

La formule chimique des polymères considérés est donnée figure 1. Leur synthèse s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, un copolymère précurseur d'acide acrylique (AA) et de N,N diméthylacrylamide (DMA) est obtenu par polymérisation radicalaire en utilisant un amorçage de type redox ce qui permet de contrôler la masse molaire des chaînes ainsi obtenues [4]. Les conditions de synthèse sont adaptées pour obtenir une distribution statistique de chacun des comonomères le long de la chaîne. Malheureusement, les indices de polymolécularité des chaînes restent élevés ( $I_p \approx 3$ ). Dans un second temps, une fraction des unités AA est greffée avec des chaînes alkyles en utilisant un agent de couplage [5]. Les polymères précurseurs et modifiés hydrophobiquement ont été systématiquement

caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , analyse élémentaire et dosage potentiométrique pour déterminer leur composition.

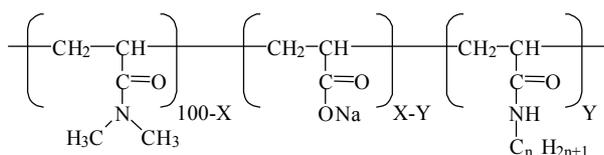


Figure 1 : Formule chimique des polymères.

## 2.2 Nomenclature

Dans la suite, nous considérerons principalement des polymères comportant 80mol% de DMA ( $X=20$ ) et 20mol% de AA de masse molaire moyenne en masse ( $M_w$ ) variable. De tels systèmes seront donc appelés **80DMA/20AA** quand on considérera les polymères précurseurs et **80DMA/(20-Y)AA/YC $_n$**  quand on considérera leur équivalent modifié hydrophobiquement par Y mol% de chaînes alkyles comportant n carbones. Il existe donc deux façons de faire varier l'hydrophobie des systèmes, soit en jouant sur le taux de greffage Y, soit en modifiant la longueur du greffon n. Ainsi, un polymère noté 80DMA/10AA/10C12 correspond à une chaîne comportant 80mol% de DMA, 10mol% de AA et 10mol% de chaînes alkyles en C12. Enfin, la masse molaire des systèmes sera précisée entre parenthèses à la suite de leur nom. Les caractéristiques des polymères considérés sont rassemblées Table 1.

NOM	$M_w$ (kg/mol)	$I_p$
80DMA/20AA	370	3.7
80DMA/20AA	940	3.3
80DMA/20AA	2200	2.8
80DMA/20AA	3100	3.1

Table 1 : Caractéristiques des polymères 80DMA/20AA.

## 2.3 Mesures rhéologiques

Les mesures sont effectuées sur un rhéomètre RFSII de chez Rheometric en géométrie de type Couette (entrefer de 0.5mm) afin de limiter l'éjection de l'échantillon au cours des mesures [6,7]. Des balayages en gradient de cisaillement sont appliqués avec un incrément de vitesse égal à  $10\text{s}^{-1}/\text{min}$ . Le rhéoépaississement est caractérisé par un gradient de cisaillement « critique » ( $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ ) correspondant au maximum d'augmentation de la viscosité. L'erreur relative sur la valeur de  $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$  est estimée à 20%.

## 3. Propriétés en écoulement

### 3.1 Rhéologie dans le domaine linéaire

La figure 2 représente l'évolution typique de la viscosité spécifique avec la concentration ( $C_p$ ) pour un polymère modifié hydrophobiquement et son précurseur. A basse concentration, alors que le précurseur est déjà en régime semi-dilué, le polymère modifié a une viscosité un ordre de grandeur plus faible. Cela est la conséquence directe d'associations intramoléculaires qui conduisent à une compaction singulière de la macromolécule. Passée une concentration caractéristique, la viscosité du système modifié se met à croître très rapidement et dépasse la viscosité du précurseur. Les associations intramoléculaires se transforment alors en associations intermoléculaires, la loi de puissance expérimentale  $\eta \sim C_p^9$  est ainsi en bon accord avec ce qui est attendu théoriquement pour une telle transition [8]. Dans ce même domaine de concentration, le précurseur passe quant à lui, à un régime semi-dilué enchevêtré. L'augmentation de viscosité s'accompagne de l'apparition de propriétés viscoélastiques. Le temps de relaxation qui peut alors être obtenu augmente lui aussi spectaculairement avec la concentration.

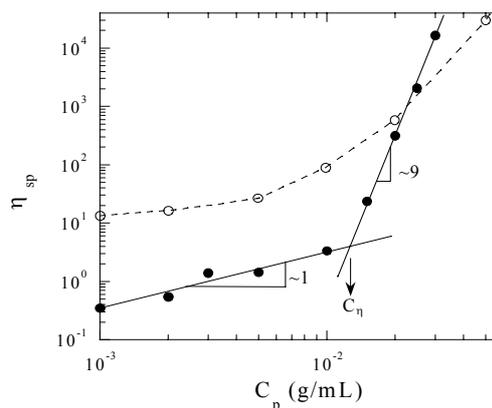


Figure 2 : Variation de la viscosité spécifique avec la concentration en polymère pour le 80DMA/10AA/10C12 (3100) (●) et son précurseur (○).

### 3.2 Effet rhéoépaississant

La figure 3 représente des rhéogrammes obtenus à différentes concentrations d'un même polymère. Si l'on considère la concentration la plus faible, sur une gamme étendue de gradient de cisaillement, le comportement de l'échantillon est parfaitement newtonien. Aux alentours de  $200\text{s}^{-1}$ , on assiste à une légère augmentation de la viscosité qui correspond à la nucléation de la phase gel au sein de l'entrefer. Lorsque cette phase s'est propagée à l'ensemble de l'échantillon, on atteint le taux de cisaillement critique. La viscosité de la solution augmente alors au moins de deux ordres de grandeur. Toutefois, l'amplitude de l'effet n'est pas mesurable puisqu'une fois le gel formé, ce dernier

glisse dans la géométrie comme l'atteste la variation  $\eta \approx \dot{\gamma}^{-1}$ .

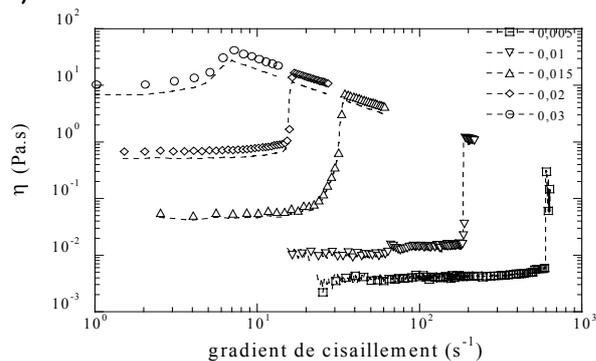
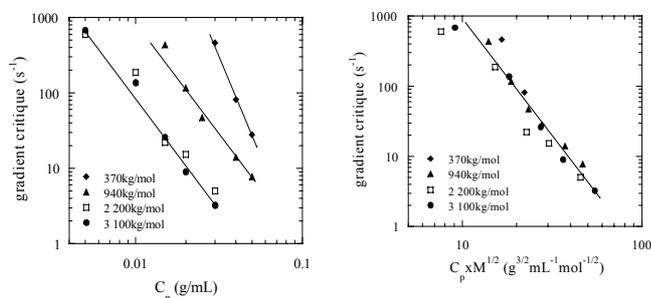


Figure 3 : Rhéogrammes obtenus à différentes concentrations pour le 80DMA/10AA/10C12 (2200)

D'un point de vue mécanistique, on peut penser que la solution se présente initialement sous la forme d'objets denses (appelés globules) constitués de macromolécules compactées par des associations intramoléculaires. Sous l'effet du cisaillement, les globules s'ouvrent pour conduire à un gel de pelotes liées entre elles par des associations inter moléculaires. A mesure que la concentration augmente, la viscosité initiale de la solution augmente, le taux de cisaillement critique tout comme l'amplitude de l'effet diminuent. Nous allons à présent expliciter l'influence de la structure du polymère sur le rhéoépaississement.

### 3.3 Influence de la masse molaire



A

Figure 4 : Variation du  $\dot{\gamma}_{crit}$  avec la concentration pour différentes masses molaires de 80DMA/10AA/10C12 avant (a) et après rééchantillonnage (b).

En pratique, le rhéoépaississement n'est observable que pour des masses molaires supérieures à 300kg/mol. La figure 4a représente la variation de  $\dot{\gamma}_{crit}$  avec la concentration pour différentes masses molaires. Plus les chaînes sont longues et plus il est facile de faire rhéoépaissir la solution. En faisant l'hypothèse que les globules sont denses, leur volume varie comme  $V \approx M^{3/2}$ , leur fraction volumique qui vaut  $\Phi \approx \frac{C_p}{M} V$  varie alors comme  $\Phi \approx C_p M^{1/2}$ . En considérant ce simple argument géométrique il est alors possible de rééchantillonner les

différentes valeurs de  $\dot{\gamma}_{crit}$  pour obtenir une courbe maîtresse (figure 4b). Cela signifie que le volume occupé par les chaînes est un paramètre important à prendre en compte.

### 3.4 Influence de l'hydrophobie

La figure 5 représente les rhéogrammes obtenus pour des polymères dérivés du même précurseur mais présentant des hydrophobies variables.

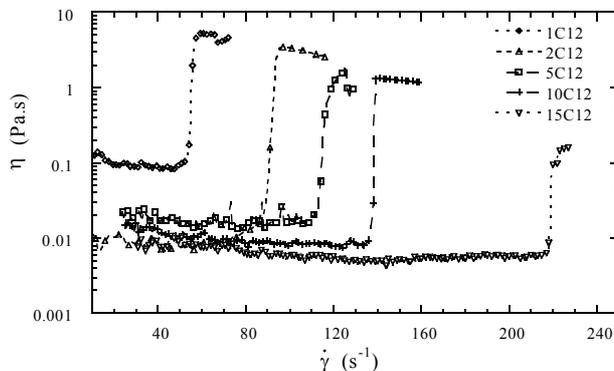


Figure 5 : Rhéogrammes des dérivés hydrophobes du 80DMA/20AA (3100) à  $C_p=0.01$  g/mL.

On voit clairement que plus le polymère est hydrophobe et plus  $\dot{\gamma}_{crit}$  est important. De façon intuitive, si le taux de greffage augmente, la chaîne se compacte plus facilement du fait de l'existence d'un plus grand nombre d'associations intramoléculaires, le gradient de cisaillement critique s'en voit donc augmenté. On peut également reprendre l'argument de la fraction volumique occupée par les globules. Plus les chaînes sont hydrophobes, plus les globules sont compacts ce qui pour une concentration donnée correspond à une fraction volumique plus faible. La même tendance est observée quand pour un taux d'hydrophobe constant, la longueur des chaînons alkyles est augmentée.

### 3.5 Influence du taux de charge

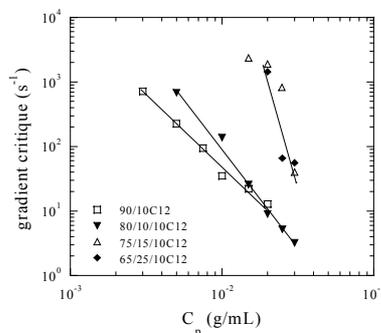


Figure 6 : Variation du  $\dot{\gamma}_{crit}$  avec la concentration pour des polymères présentant différents taux de charges ( $M \sim 2000$  kg/mol).

La figure 6 représente la dépendance en concentration du  $\phi_{crit}$  pour des polymères de différents taux de charge. Il est important de préciser qu'au repos, l'augmentation du taux de charge conduit à une plus grande compacité des globules. La diminution de  $\phi_{crit}$  avec la concentration est d'autant plus marquée que le polymère est chargé. De plus, comme le laissait supposer la variation de la viscosité avec le taux de charge au repos, ce sont les polymères les plus chargés qui rhéoépaississent le plus difficilement.

#### 4. Réversibilité de la gélification

Afin d'évaluer l'élasticité des réseaux formés sous cisaillement ( $G_0$ ) et le temps de relaxation des gels ( $\tau_g$ ), on suit l'évolution du module élastique après cisaillement (figure 7). La courbe expérimentale est ajustée avec une fonction exponentielle étirée.

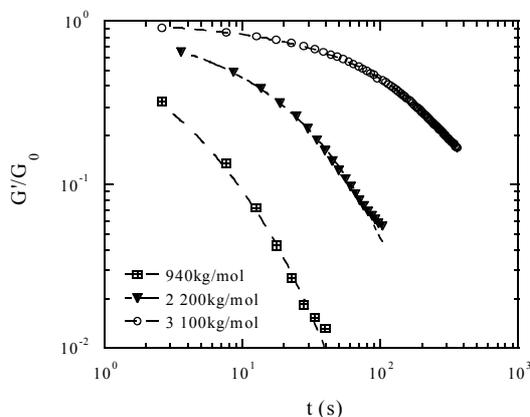


Figure 7 : Relaxation du module élastique après gélification sous cisaillement pour le 80DMA/10AA/10C12 de différentes masses molaires ( $C_p=0.015\text{g/mL}$ ,  $T=10^\circ\text{C}$ ).

Il apparaît alors que le module  $G_0$ , représentatif de la densité de chaînons élastiquement actifs dans le gel formé, augmente proportionnellement à la concentration mais reste indépendant de la masse molaire ou de l'hydrophobie des chaînes. Par conséquent, la topologie du réseau n'est que peu affectée par la nature chimique des chaînes. Seule sa densité de réticulation augmente de manière affine avec la concentration.

Par contre, le temps de relaxation est très sensible à la nature chimique des chaînes. La figure 8 représente par exemple la variation de  $\tau_g$  avec la concentration pour trois masses molaires différentes. Il est possible d'en déduire que la relaxation suit une évolution comparable à celle de la reptation de macromolécules puisque  $\tau_g$  varie comme  $M^3$ .

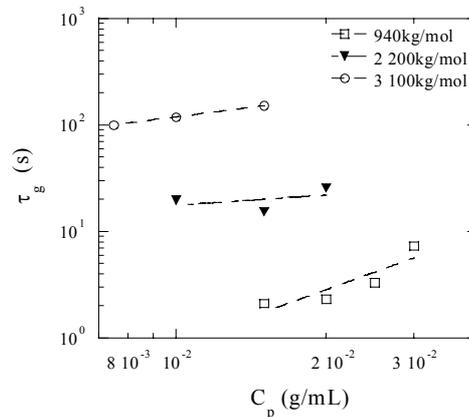


Figure 8 : Variation du temps de relaxation avec la concentration pour trois masses molaires de 80DMA/10AA/10C12.

#### 5. Conclusion

Nous avons synthétisé une famille de polymères amphiphiles qui possèdent la particularité de pouvoir gélifier de manière réversible sous cisaillement. Au repos, de part leur hydrophobie importante, les macromolécules adoptent une conformation très compacte. Sous cisaillement les associations intra se transforment en associations intermoléculaires. Macroscopiquement la solution newtonienne de globule se transforme en un gel de pelotes enchevêtrées. Le rhéoépaississement tout comme la relaxation du gel peuvent être contrôlés en jouant sur la nature chimique du polymère. Il apparaît alors que la fraction volumique occupée initialement par les globules est un paramètre clé.

- [1] J. W. Van Egmond *Curr. Op. Col. Int. Sc.*, 85, 385-390 (1998).
- [2] J. F. Le Meins, J. F. Tassin *Macromol.*, 34, 2641-2647 (2001).
- [3] G. Bokias, D. Hourdet, I. Iliopoulos *Macromol.*, 33, 2929-2935 (2000).
- [4] G. Bokias, A. Durand, D. Hourdet *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 1387-1392 (1998).
- [5] B. Magny Thèse de Doctorat de l'UPMC (1992).
- [6] D. J. Pine Communication personnelle (1999)
- [7] T. A. Witten *J. Phys. Fr*, 49, 1055-1063 (1988)
- [8] M. Rubinstein, A. Semenov, *Macromol.*, 34, 2753-2757 (2001)

# Morphologie et comportement viscoélastique aux basses fréquences d'un mélange de polymères incompatibles.

M. Castro, F. Prochazka et C. Carrot

*Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, UMR 5156 CNRS, Université Jean Monnet,*

*23, Rue du Docteur Paul Michelon, 42023 Saint-Etienne cedex 2, France*

**Résumé :** Ce travail concerne l'étude rhéologique et morphologique d'un mélange de polymères incompatibles, le poly(oxyéthylène) et le poly(fluorure de vinylidène)-co-hexafluoropropylène. Les mélanges sont effectués dans un mélangeur interne de type rheomix. La morphologie des différents mélanges a été caractérisée par dissolution sélective et Microscopie électronique à balayage (MEB). L'étude du comportement viscoélastique dans le domaine linéaire a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée de type Rheometric Scientific SR5000. Le graphique retraçant l'évolution du  $G'$  à basses fréquences en fonction de la composition présente plusieurs zones distinctes caractéristiques des morphologies gouttelettes/matrice et co-continue. Un modèle théorique basé sur l'évolution de l'aire d'interface due à la compétition entre coalescence et rupture a permis de décrire les résultats expérimentaux.

**Mots-clés :** Mélange, incompatibles, co-continuité, morphologie, rhéologie.

**Abstract:** This work concerns a rheological and morphological study of blends of two immiscible polymers, polyethylene oxide and polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene. Melt blending was carried out in an internal mixer. The morphology was characterized through selective extraction and Scanning Electron Microscopy (SEM) observations. Rheological characterization was performed with a constant stress rheometer in the linear viscoelastic regime. Plot of  $G'$  at low frequency versus composition clearly shows different zones related to droplets/matrix and co-continuous morphologies. A theoretical model based on the evolution of the interfacial area due to the competition between coalescence and break-up allowed to describe the experimental results.

## 1. Introduction

Dans les applications industrielles basées sur les matières plastiques l'utilisation de matériaux polymères multiphasés est aujourd'hui prédominante. Leur utilisation est rentable puisqu'elle évite la mise au point et la synthèse de nouveaux polymères. En effet le choix judicieux de deux polymères et/ou d'additifs permet d'accéder à un matériau innovant et applicable rapidement à un procédé industriel existant. Les propriétés finales du matériau multiphasé dépendent du contrôle de la structure des phases et de l'interface entre les différents composants. Propriétés rhéologiques, comportement à l'écoulement et affinité des phases sont les paramètres à considérer pour atteindre la propriété visée. Dans les polymères la miscibilité étant une exception on observe dans les mélanges différentes morphologies. Dans ce travail nous sommes intéressés aux morphologies créées en mélangeant dans des conditions définies deux polymères incompatibles, le POE et le PVdF-hFP. La connaissance du comportement de ce système en écoulement est nécessaire pour transposer l'utilisation de ce matériau sur un procédé industriel. Des mesures rhéologiques ont donc été effectuées sur ce système. Le comportement du module de

conservation  $G'$  aux basses fréquences a particulièrement retenu notre attention et un modèle prédictif du comportement en fonction de la composition a été développé.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1 Matériaux utilisés et préparation des mélanges

Les matériaux choisis pour cette étude sont un PolyOxyEthylène (POE) commercialisé par Union Carbide (Polyox<sup>®</sup>), et un PolyVinylDeneFluoride - HexaFluoroPropylene (PVdF-HFP) produit par Solvay (Solef<sup>®</sup>).

### 2.2 Conditions expérimentales

#### 2.2.1 Extraction sélective

La première étape consiste à peser les échantillons puis à les plonger pendant cinq jours dans un solvant sélectif soigneusement choisi, le tout sur une table oscillante. Le solvant doit dissoudre la première phase polymère sans affecter la seconde. Le choix pour notre système s'est porté respectivement sur l'eau pour extraire le POE et l'acétone pour le PVdF-HFP. Après extraction d'une phase polymère, l'échantillon est sorti, séché sous vide afin d'ôter les

traces de solvant puis pesé. En comparant la fraction extraite par ce traitement à la fraction initialement présente dans l'échantillon et ce pour les deux couples polymère/solvant il est possible d'accéder à la continuité de chacun d'eux dans le mélange.

### 2.2.2 Microscopie électronique à balayage

Pour caractériser la morphologie du mélange binaire on observe les échantillons dont une des phases polymères a été extraite par un solvant sélectif. La phase restante après extraction sélective est cryofracturée dans l'azote liquide. La fracture est ensuite métallisée avec un alliage or-palladium puis observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL-JSM 840.

### 2.2.3 Rhéologie

Pour caractériser les propriétés rhéologiques des matériaux et des mélanges, on utilise un rhéomètre dynamique à contrainte imposée de type Rheometric Scientific (SR5000). Il est équipé de plateaux de 25 mm de diamètre en configuration plan-plan. Les balayages en fréquence se font à 150°C dans une gamme de 0,01 à 100 rad.s<sup>-1</sup>. La cellule de mesure est balayée par un flux d'azote pour éviter toute dégradation. Pour chaque échantillon les mesures sont effectuées dans le domaine linéaire.

## 3. Résultats

### 3.1 Extraction sélective

Cette technique est utilisée dans de nombreuses études. L'originalité de notre étude est d'utiliser un système de deux polymères dont les solvants n'affectent qu'une seule des deux phases. Ainsi il est possible d'observer parallèlement les deux phases pour confirmer la morphologie d'un échantillon et déterminer par différence de masses le pourcentage de continuité de chacune des phases. La figure 1 décrit l'évolution du pourcentage de continuité des deux phases présentes dans le mélange. Trois régions se distinguent. Aux faibles compositions on retrouve une morphologie gouttelettes dispersées dans une matrice continue. Aux compositions intermédiaires la phase dispersée franchit son seuil de percolation, la morphologie est dite partiellement co-continue. Enfin dans la troisième région les deux phases sont continues la morphologie est dite totalement co-continue.

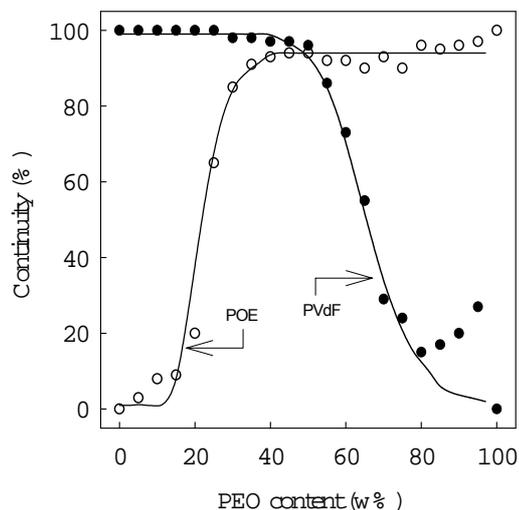
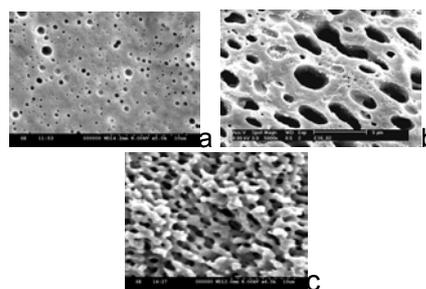


Figure 1: Continuité de la phase PEO et de la phase PVdF-HFP en fonction de la composition en POE dans les mélanges POE/PVdF-HFP.

### 3.2 Microscopie électronique à balayage

La figure 2 présente un exemple des morphologies observées dans un mélange POE/PVdF-HFP contenant respectivement 10, 25 et 35% de POE. La phase visible est celle du PVdF-HFP. Les vides correspondent à la phase POE extraite à l'aide d'un solvant. Sur la figure 2a on constate l'existence d'une morphologie nodules dispersés dans la phase de PVdF-HFP continue. Sur la figure 2b on observe la rencontre de certains nodules et la naissance d'un réseau continu. Enfin sur le figure 2c les deux phases sont continues, elles constituent deux structures tridimensionnelles imbriquées l'une dans l'autre.



Figures 2: Images MEB de la phase PVdF-HFP après extraction du POE dans des mélanges POE/PVdF-HFP: (a) 10% POE, (b) 25% POE, (c) 35% POE.

Une fois les morphologies observées cette étude s'intéresse à la relation qui peut exister entre les morphologies et le comportement rhéologique des mélanges.

### 3.3 Rhéologie

La figure 3 représente l'évolution en fréquence du module de conservation  $G'$  pour chacune des compositions. Cette figure traduit l'influence des morphologies observées précédemment sur le

module  $G'$ , en particulier aux basses fréquences. Aux faibles compositions, l'épaulement du  $G'$  aux basses fréquences est clairement visible et témoigne d'une morphologie gouttelettes dispersées dans une matrice continue. Aux compositions intermédiaires cet épaulement est moins prononcé ; ceci s'explique par une morphologie différente partiellement ou totalement continue.

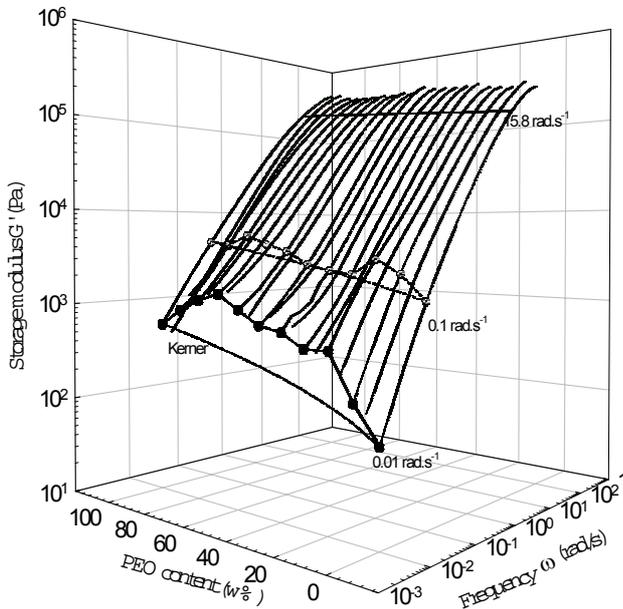


Figure 3: Module élastique ( $G'$ ) en fréquence à 150°C pour la gamme complète de composition ((●) 0.01 rad.s<sup>-1</sup>, (○) 0.1 rad.s<sup>-1</sup>, (---) modèle de Kerner [ref]).

L'évolution du module  $G'$  à 0.01rad/s pour chacune des compositions fait apparaître deux maxima. Ce résultat est controversé dans la littérature : certains auteurs n'observent qu'un maximum [1] et d'autres deux [2,3]. Le développement théorique qui suit tente d'interpréter l'évolution du module de conservation  $G'$  aux basses fréquences en s'appuyant sur l'évolution de l'aire d'interface entre les deux polymères [2,4].

### 3.4 Développement théorique

Le modèle est basé sur l'aire d'interface créée entre les deux polymères incompatibles. Le module élastique  $G'$  est supposé gouverné par cette aire d'interface  $Q$ .

$$Q = 3\phi/R \quad (1)$$

où  $\phi$  est la fraction volumique de la phase dispersée, et  $R$  la dimension caractéristique de cette phase.

Aux faibles compositions  $\phi$ , seule la rupture engendrée par le mélangeage intervient sur la morphologie.  $R$  est dès lors lié au nombre capillaire critique  $Ca^*$ . Ainsi  $Q$  s'écrit :

$$Q = 3 \frac{\phi \eta_A \dot{\gamma}}{\alpha Ca^*} \quad (2)$$

où  $\eta_A$  est la viscosité du composant A dans les conditions du mélange,  $\alpha$  la tension interfaciale et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement.

Dans ces conditions, l'aire d'interface augmente avec la fraction volumique. Dans le modèle  $G'$  augmente dans les domaines de faibles compositions.

Aux compositions supérieures, la coalescence vient se confronter au phénomène de rupture pour définir la morphologie. A l'équilibre, les probabilités de rupture et de coalescence définissent un rayon caractéristique qui combiné à l'équation 1 permet d'obtenir l'expression suivante pour l'aire d'interface :

$$Q = \frac{\pi \eta_A \dot{\gamma}}{4P\alpha} \left( 1 - \frac{4PE_R\Phi}{\pi \eta_A \dot{\gamma}} \right) \quad (3)$$

où  $P$  est la probabilité de coalescence dépendant de  $\dot{\gamma}$ , et  $E_R$  l'énergie de rupture macroscopique par unité de volume.

L'aire d'interface d'après cette relation décroît alors en fonction de la fraction volumique. Ceci se traduit par une diminution de  $G'$ .

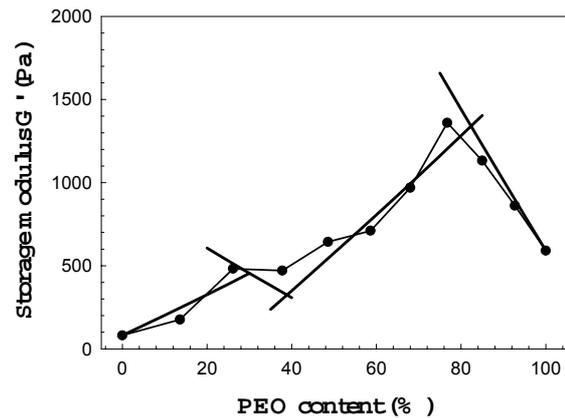


Figure 4: Module élastique ( $G'$ ) en fréquence à 150°C et 0,01 rad.s<sup>-1</sup> ((●) valeurs expérimentales, (—) modèle prédictif).

Sur la figure 3 on superpose le modèle appliqué à notre système aux valeurs expérimentales obtenues. L'allure globale est respectée entre le modèle et l'expérience, malgré un écart plus important dans la région POE 20% à 40%. Ceci correspond à une première étape dans la compréhension du comportement d'un mélange de polymères incompatible dans la région de co-continuité.

## 4. Conclusion

Les observations faites par microscopie électronique sur des échantillons dont une phase est extraite et les mesures rhéologiques ont permis de mettre en évidence sur ce système de polymères incompatibles POE/PvDF l'existence d'une zone de co-continuité et l'influence de la morphologie et son

comportement viscoélastique. Le modèle développé, s'appuyant sur l'aire d'interface pour prédire les évolutions du module de conservation  $G'$  selon la composition du mélange, concorde bien avec l'expérience. Le comportement observé dans la zone centrale de la gamme de composition semble correctement s'expliquer par l'équilibre entre les phénomènes de rupture et de coalescence. Ce travail est un premier pas dans l'interprétation des phénomènes qui ont lieu dans la région de co-continuité. D'autres études, comprenant des mesures diélectriques, la comparaison avec d'autres systèmes de rapports de viscosité et/ou d'élasticité différents, sont effectuées en parallèle afin de compléter les premiers résultats obtenus.

## **5. Remerciements**

Les auteurs remercient l'ADEME, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, pour le soutien financier de cette étude.

## **6. Références bibliographiques**

1. Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. Polymer 2001; 42:6619-6629.
2. J. A. Galloway, C. W. Macosko. To be published in Polym Eng Sci 2002.
3. Huitric J, Médéric P, Moan M, Jarrin J. Polymer 1998 ; 39 :4849-4856.
4. Castro M, Carrot C, Prochazka F, "Experimental and theoretical description of low frequency viscoelastic behaviour in immiscible polymer blends" soumis à Polymer.

# Séparation de phase dans des nanoparticules de Sunigum<sup>®</sup> : rhéologie et morphologie

C. Chartier<sup>a</sup> ; L. Benyahia<sup>a</sup> ; J.F. Tassin<sup>a</sup> ; H. Dang Ngoc<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Polymères, Colloïdes, Interfaces, UMR CNRS6120, Université du Maine,  
1 Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9*

<sup>b</sup> *Eliokem, 14 Av. des Tropiques, Z.A. Courtaboeuf 2, Villejust, 91955 Courtaboeuf*

**Résumé :** Les nanoparticules de Sunigum<sup>®</sup>, obtenues par polymérisation en émulsion, se présentent sous forme de réseaux interpénétrés de poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN) dans une phase caoutchoutique qui peut être faiblement réticulée. L'étude rhéologique et thermique de ces systèmes a permis de mettre en évidence l'activation thermique d'une séparation de phase qui s'apparente à une décomposition spinodale. Outre la turbidité remarquée dans les échantillons de Sunigum<sup>®</sup>, les modules de cisaillement dynamique se trouvent augmentés d'un ordre de grandeur. La microscopie de ces systèmes montre une organisation à deux échelles : une structure persistante à petits domaines (< 1µm) qui apparaît dès le premier recuit, puis une organisation sous forme de nodules de tailles beaucoup plus grandes (40µm) après un vieillissement en dessous de 100 °C (T<sub>g</sub> du SAN). Cette étude présente l'apport de la rhéologie, en couplage avec la DSC et la diffusion de lumière, dans la détection de cette transition et l'évolution de la morphologie du système avec la température et certains paramètres physico-chimiques comme la réticulation de la phase caoutchoutique et la composition des nanoparticules.

**Mots-clés :** Nanoparticules , Séparation de phase, Morphologie

**Abstract:** Nanoparticles of Sunigum<sup>®</sup>, obtained by emulsion polymerization, present an IPN structure of poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) in a rubbery phase that can be slightly crosslinked or not. The thermorheological study of this system shows a thermally activated phase separation similar to spinodal decomposition. Actually, the dynamic shear modulus are increased by one order of magnitude, and a T<sub>g</sub> signature at 100 °C is clearly observed on the DSC signal after an annealing at 150 °C. The microscopic observation reveals a two scales structure: a <1µm persistent like dots structure appearing at the phase separation and the formation of large domains on physical aging below the T<sub>g</sub> of the SAN phase.(≈40µm). This study gives a rheological and morphological approach, in addition to modulated DSC, to the study of phase separation in Sunigum<sup>®</sup> nanoparticles in relationship with the crosslinking density of the rubber phase.

## 1. Introduction

Mélanger des polymères pour obtenir de nouvelles formulations est une alternative moins coûteuse que de synthétiser de nouveaux monomères. Néanmoins, l'incompatibilité entre polymères rend parfois les résultats escomptés décevants suite à la séparation de phase entre les polymères d'autant que la morphologie qui en résulte joue un rôle prépondérant dans les propriétés finales du mélange. Une façon d'éviter cette séparation de phase est d'associer les composants lors de la phase de polymérisation en formant ainsi un réseau interpénétré appelé "IPN complet" ou semi-IPN selon le degré de réticulation des différentes phases.

Ce travail présente l'étude (rhéométrique et morphologique) du comportement thermique de nanoparticules Sunigum<sup>®</sup> qui forment précisément des réseaux interpénétrés et dont la réticulation peut être contrôlée.

## 2. Conditions expérimentales

### 2.1. Matériaux

Les nanoparticules de Sunigum<sup>®</sup> sont composées de 15% d'un copolymère statistique styrène-acrylonitrile (SAN) contenant 30% d'acrylonitrile toujours réticulé par le divinylbenzène et de 85% d'une phase caoutchoutique constituée d'acrylate de butyle en majorité, de méthacrylate de méthyle et d'acrylonitrile. La polymérisation en émulsion du Sunigum<sup>®</sup> se déroule en deux étapes : la phase caoutchoutique est polymérisée dans une solution aqueuse à 60°C puis, à 100% de conversion, la phase thermoplastique est ensuite polymérisée et interpénètre la première phase. La phase caoutchoutique peut-être réticulée par le 1,4 butanediol diméthacrylate (le taux de réticulation maximum est de 3%) : on parle alors d'IPN complet. En l'absence d'agent réticulant, on obtient un semi-

IPN. Dans la suite le Sunigum<sup>®</sup> sera noté S<sub>i</sub> avec i le taux de réticulation pouvant varier entre 0 et 3%.

Le Sunigum<sup>®</sup> est obtenu sous forme de latex. Il est ensuite coagulé, lavé, séché et calandré formant des plaques pour les analyses rhéométriques.

L'étude par diffusion de lumière de ces latex montre une distribution relativement étroite de leur rayon hydrodynamique allant de 30 à 40 nm quel que soit le taux de réticulation de la phase caoutchoutique.

## 2.2. Protocoles expérimentaux

Les mesures en cisaillement dynamique sont réalisées sur un rhéomètre à déformation imposée (RDA II) entre plateaux parallèles de 8 ou 25 mm de diamètre. Le suivi des propriétés mécaniques lors des différents traitements thermiques est réalisé sur des rampes de température de  $\pm 2^\circ\text{C}/\text{mn}$  et à une fréquence de 1rad/s dans le domaine linéaire.

Pour les mesures de DSC modulée, les échantillons subissent une rampe de température de  $\pm 2^\circ\text{C}/\text{min}$  avec une oscillation d'amplitude de  $0,477^\circ\text{C}$  et de période d'oscillation de 60s. Par la séparation du flux de chaleur total en deux contributions [1] : réversible et non réversible, cette technique permet de mettre en évidence la présence ou non de différentes transitions même si elles se juxtaposent sur la même fenêtre de température.

L'observation de la morphologie des Sunigum<sup>®</sup> au cours du traitement thermique est faite sur des échantillons microtomés à une épaisseur de  $7\mu\text{m}$ . Les observations directes sont réalisées sous un microscope Leica équipé d'une platine chauffante. L'étude de la turbidité par diffusion de lumière 2D est réalisée sur un banc monté au laboratoire constitué d'un laser He-Ne, de différents éléments optiques et d'une platine de cisaillement Linkam. Les images de diffusion entre polariseur et analyseur croisés sont récupérées par une caméra CCD puis analysées par un logiciel développé au laboratoire.

## 3. Présentation des résultats

### 3.1 Séparation de phase

Suite à une première rampe de température sur des échantillons n'ayant subi aucune histoire thermique, nous distinguons sur les courbes de  $\tan(\delta)$  (Fig. 1) deux pics : un vers  $-20^\circ\text{C}$  qui correspond à la transition vitreuse de la phase caoutchoutique, confirmé par des mesures de DSC (Fig. 2) et qui se décale vers les hautes températures avec l'augmentation du taux de réticulation comme on peut s'y attendre. Le deuxième pic est visible vers  $90^\circ\text{C}$  et est nettement plus accentué pour le S<sub>0</sub>. Ce

dernier pic peut être attribué dans un premier temps à la transition vitreuse de la phase thermoplastique.

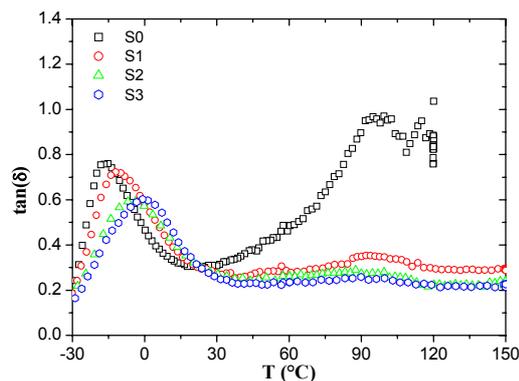


Figure 1. Evolution des  $\tan(\delta)$  en fonction de la température

Cependant, la DSC modulée (figure 2) montre que le phénomène associé à ce pic observé sur  $\tan\delta$  est plus complexe qu'une simple transition vitreuse.

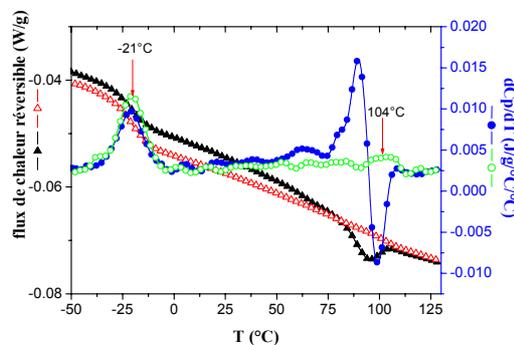


Figure 2-a : MDSC du Sunigum<sup>®</sup> S<sub>0</sub>, lors d'un premier (symbole plein) puis d'un deuxième chauffage (symbole vide) après un recuit de 15mn à  $150^\circ\text{C}$ .

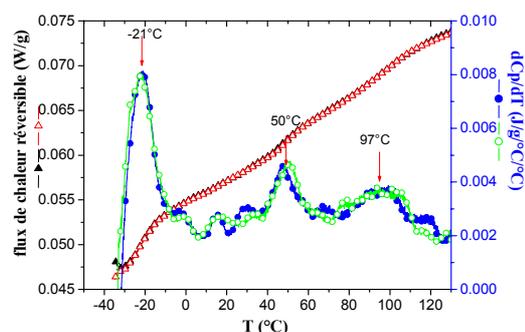


Figure 2-b : MDSC du Sunigum<sup>®</sup> S<sub>0</sub>, lors d'un premier (symbole plein) puis d'un deuxième refroidissement (symbole vide) après un recuit de 15mn à  $150^\circ\text{C}$ .

En effet, après un premier chauffage (figure 2-a) suivi d'un recuit à  $150^\circ\text{C}$  pendant 15mn, on assiste à une modification sensible des thermogrammes, essentiellement entre  $40$  et  $150^\circ\text{C}$ . Le flux de chaleur réversible montre un pic "endothermique" large vers  $90^\circ\text{C}$  -bien différent d'une signature de T<sub>g</sub>. Au deuxième chauffage, il ne persiste que la signature d'une T<sub>g</sub> de l'ordre de  $104^\circ\text{C}$  voisine de celle du SAN. Sur les thermogrammes de refroidissement, on observe dès la première fois une transition vitreuse

vers 97 °C puis une transition réversible vers 50 °C absente sur les courbes de chauffage.

En rhéométrie dynamique, après un recuit à 150°C (figure 4), le Sunigum® S<sub>0</sub> présente des modules légèrement augmentés à hautes températures. Par contre, à basses températures et au passage de la T<sub>g</sub> du SAN les modules augmentent d'un ordre de grandeur. L'observation de tan(δ) en fonction de la température montre un pic moins large et plus marqué après le recuit qu'avant. Cet effet disparaît pratiquement avec l'augmentation du taux de réticulation de la phase caoutchoutique (figure 5).

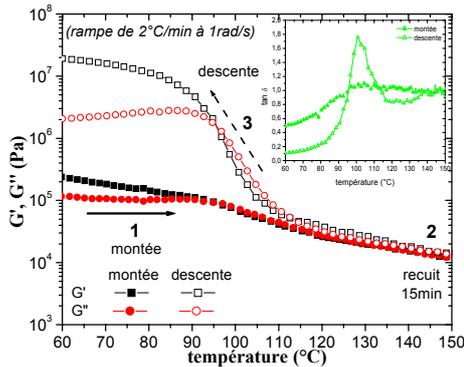


Figure 4 : Evolution des modules G' et G'' et tan(δ) en fonction de la température avant et après un recuit.

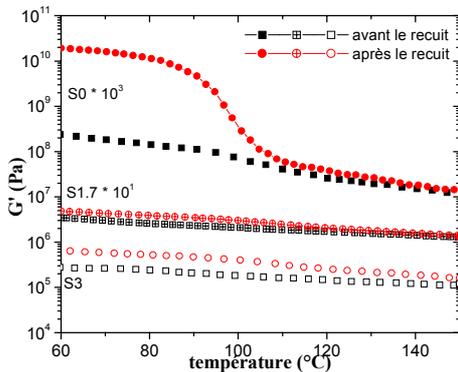


Figure 5 : effet de la réticulation sur l'évolution des modules de cisaillement après recuit à 150 °C.

D'autre part, les échantillons qui étaient translucides avant le recuit deviennent opaques après. La caractérisation de cette turbidité, générée par le recuit, en diffusion 2D (figure 6) montre une diminution de l'intensité de la lumière avec l'augmentation de la température qui s'étend sur une zone assez large allant de 80° à 120°C (encadré de la figure 6) en représentation normalisée (rapport de I<sub>max</sub> par I<sub>max</sub> à 25°C).

L'observation sous microscope optique d'une fine couche microtomée met en évidence l'apparition d'une structure de petits nodules, inexistante avant le recuit et non visible sur les Sunigums réticulés. Elle se manifeste sous forme d'une alternance de petits objets sombres et brillants après le recuit indiquant une séparation de phase (figure 7).

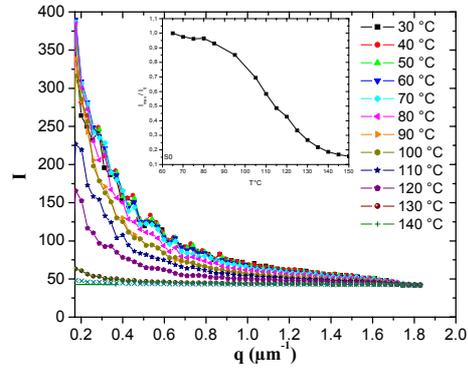


Figure 6 : intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour le Sunigum® S<sub>0</sub> lors d'une première montée en température.

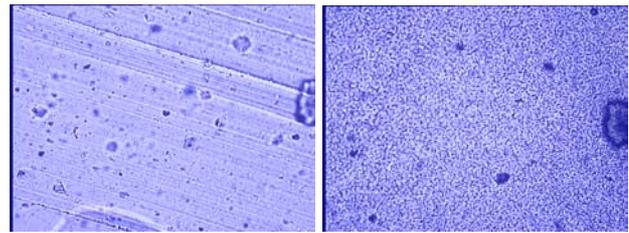


Figure 7 : Morphologie du Sunigum® a) avant b) après un recuit à 150°C

La morphologie et les conditions de cette séparation de phase qui s'apparente à une décomposition spinodale, motive l'application de la théorie de Fredrickson-Larson [2]. Initialement développée pour la détermination de la température de transition ordre-désordre dans les copolymères à bloc, elle a été étendue avec succès à d'autres types de systèmes [3] même si la zone d'écoulement n'est pas observée [4].

En attribuant les modules dans cette région à des contraintes induites par des fluctuations de concentrations et dépendant du paramètre d'interaction  $\chi$  entre polymères, les auteurs aboutissent à une expression simple entre les modules G' et G'' qui s'écrit :

$$\frac{G'(\omega)}{[G''(\omega)]^2} = \frac{30\pi}{k_B T} \left\{ \frac{b_1^2}{36\phi} + \frac{b_2^2}{36(1-\phi)} \right\}^{3/2} (\chi_s - \chi)^{-3/2} \quad (1)$$

Si on suppose une variation linéaire de  $\chi$  avec l'inverse de la température ( $\chi = A + B/T$ ), l'équation (1) prédit alors une dépendance linéaire de  $\{G''^2(\omega)/G'(\omega)T\}^{2/3}$  en fonction de  $1/T$  :

$$\frac{G'(\omega)T}{[G''(\omega)]^2} \approx (\chi_s - \chi)^{-3/2} \approx \left( A + \frac{B}{T_s} - A - \frac{B}{T} \right)^{-3/2} \quad (2)$$

L'extrapolation à abscisse nulle de cette équation détermine la température de séparation de phase :

$$\left(\frac{G''(\omega)^2}{G'(\omega)T}\right)^{3/2} \underset{T \rightarrow 0}{\approx} \frac{B}{T_S} \quad (3)$$

L'application de cette théorie dans le cas du Sunigum non réticulé donne une température de décomposition spinodale vers 107°C très proche de la température de transition observée en rhéométrie dynamique et en DSC modulée après un recuit (figure 8).

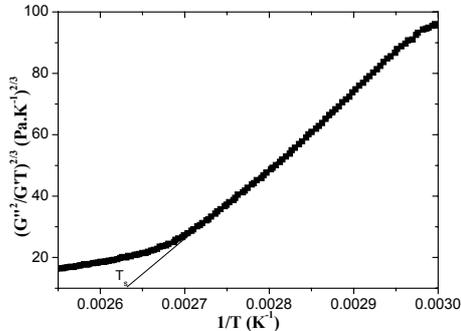


Figure 8: Détermination de la température spinodale pour le Sunigum® non réticulé par l'extension de la théorie Fredrickson-Larson.

### 3.2 Vieillissement à température ambiante

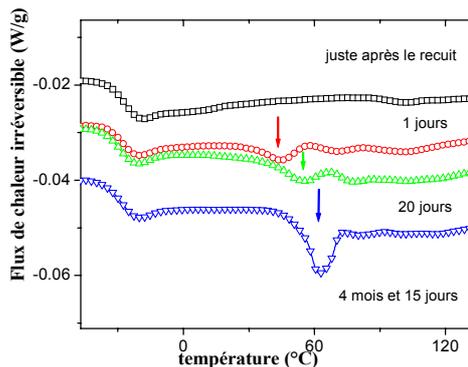


Figure 9: effet du temps de vieillissement sur le flux de chaleur non réversible en fonction de la température pour Sunigum® non réticulé

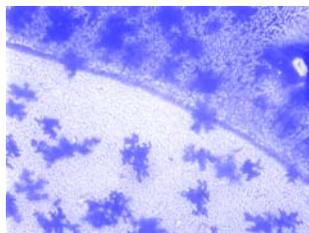


Figure 10 : Morphologie du Sunigum® non réticulé recuit après vieillissement

Revenons maintenant au pic observé en DSC modulée vers 50 °C et observons son évolution après différents temps de vieillissement (figure 9). Il faut attendre une journée à température ambiante pour voir apparaître un pic endothermique vers 50°C. Avec l'augmentation du temps de vieillissement, nous constatons que ce pic se décale vers les plus

hautes températures mais son aire augmente également.

Sous microscope (figure 10), nous remarquons en plus de la structure à petits nodules observée juste après la séparation de phase, l'apparition à des positions aléatoires de domaines plus gros (10 µm) au bout de 24 heures environ qui se multiplient et augmentent de taille avec le temps de vieillissement. Si l'échantillon est chauffé, les gros domaines "fondent" à partir de 50°C puis disparaissent complètement vers 90°C mais sans que la structure à petits nodules ne disparaisse. En revanche, la rhéométrie ne montre pas de signature claire de cette manifestation.

### 4. Discussion et conclusions

Les résultats présentés suggèrent, dans le cas de S<sub>0</sub> (semi-IPN), une séparation entre le SAN et la phase caoutchoutique activée par le chauffage et inhibée par la réticulation. Cette séparation de phase est accompagnée d'une forte augmentation des modules à température ambiante due à un réarrangement de la phase rigide sous forme de nodules (points noirs sur les images de microscopie) plus gros que leur tailles initiales après polymérisation. A température ambiante, quoique le SAN soit dans l'état vitreux, la phase caoutchoutique qui elle est bien au-dessus de sa température de transition vitreuse, permet la diffusion des petits nodules de SAN qui vont pouvoir se rassembler et se réorganiser très lentement dans cette vaste phase caoutchoutique formant ainsi ces gros domaines. Lorsque la température augmente de nouveau, ces domaines se redispersent.

[1] M. Reading, D. Elliot, V.L. Hill. *J. Thermal. Anal.* 40, 949-955 (1993).

[2] G. H. Fredrickson, R. G. Larson. Viscoelasticity of homogeneous polymer melts near a critical point. *J. Chem. Phys.*, 86 (3), 1553-1560 (1986).

[3] D. Vlassopoulos. Rheology of critical LCST polymer blends: poly(styrene-co-maleic anhydride)/poly(methyl methacrylate). *Rheol. Acta.* 35, 556-566 (1996).

[4] M. Bousmina, A. Lavoie, B. Ried. Phase segregation in SAN/PMMA blends probed by rheology, microscopy, and inverse gas chromatography techniques. *Macromolecules*, 35, 6274-6283 (2002).

# Comportement rhéologique de suspensions concentrées dans un écoulement d'écrasement : Influence de la rhéologie du fluide suspendant.

J. Collomb, F. Chaari, et M. Chaouche

*Laboratoire de Mécanique et Technologie, CNRS/ENS Cachan/Université Paris 6. 61,  
Avenue du président Wilson 94235, Cachan*

**Résumé :** Nous montrons que lors d'un écoulement d'écrasement entre deux disques parallèles, une suspension concentrée de sphères peut subir une séparation de phase solide-liquide pour des vitesses suffisamment faibles. Dans ce cas le comportement de la force d'écrasement est complexe et correspond à deux régimes d'écoulement différents. Dans le premier régime la force augmente en fonction de la vitesse ce qui correspond au comportement habituelle d'une suspension concentrée. Dans le deuxième régime où une séparation de phase est suspectée, la force augmente significativement lorsque la vitesse diminue. La transition entre les deux régimes est déterminée par un nombre de Peclet défini comme étant le rapport entre le temps caractéristique de filtration du fluide à travers le milieu poreux formé par les grains de la suspension et le temps caractéristique liée à la déformation imposée à la suspension. Nous examinons ici en particulier l'influence de la rhéologie du fluide suspendant sur l'extension relative de ces deux régimes. Un diagramme de phase délimitant la zone où la suspension peut s'écouler de manière homogène est déterminé pour chaque suspension considérée.

**Mots-clés :** Ecoulement d'écrasement, hétérogénéités induites, suspensions concentrées

**Abstract:** The squeeze flow behavior of concentrated suspensions of spheres in both Newtonian and shear thinning fluids is investigated experimentally. Analyzing the evolution of the squeeze force as a function of time for different controlled velocities, the suspension is found to present two main flow regimes. The first regime is characterized by the situation in which the force decreases when the velocity decreases, which is expected and corresponds to a power-law fluid flow of the suspension. In the second regime the force increases when the velocity decreases which is an indication that the suspension is undergoing solid-fluid separation. It is found that the transition between the two regimes is controlled by a Peclet number, defined as the ratio of the characteristic time of the fluid filtration through the porous media made up by the particles to the characteristic time of the suspension flow. A phase diagram delimiting the flowability domain under squeeze flow conditions for each suspension can be then determined. In the present study the influence of the solvent rheology is particularly investigated.

## 1. Introduction

De nombreux fluides industriels comme les bétons frais, les composites fondus, les pâtes agroalimentaires, etc. peuvent être considérés comme une suspension de particules solides dans un liquide visqueux. Lors des processus de mise en œuvre de ces fluides il est important d'éviter la formation d'hétérogénéités qui peuvent avoir des conséquences néfastes sur les propriétés du produit final. Les suspensions concentrées deviennent souvent hétérogènes lorsqu'elles sont soumises à un écoulement complexe. Par exemple, il est bien connu qu'une suspension soumise à un cisaillement non-uniforme subit une migration de particules des forts vers les faibles taux de cisaillement [1]. Ce phénomène est diffusif et il est possible de montrer

qu'il est négligeable dans nos études [2]. Nous considérons ici le cas des hétérogénéités qui peuvent être induites lors d'un écoulement d'écrasement. Le test d'écrasement est souvent utilisé pour déterminer les propriétés rhéologiques de matériaux très visqueux comme les pâtes ou les élastomères. Dans ces études on suppose que le matériau reste homogène et obéit à une loi de comportement rhéologique prédéfinie. Nos études suggèrent que ce type de rhéomètre est à utiliser avec précaution dans le cas d'une suspension concentrée où des hétérogénéités de concentration peuvent être induites par la déformation. Ici nous généralisons les études effectuées précédemment [2, 3] en nous focalisant sur l'influence de la rhéologie du fluide suspendant. En effet, dans de nombreuses situations pratiques le

fluide est non-Newtonien comme dans le cas des fluides de forages, des bétons auto-plaçants, etc.

## 2. Expériences

Les écoulements d'écrasement ont été mis en œuvre sur une machine de traction-compression servo-hydraulique MTS équipée d'un plateau supérieur circulaire de diamètre 40 mm et d'un plateau inférieur mobile constitué d'une plaque métallique, ou en verre pour des éventuelles expériences de visualisation. On enregistre les variations de l'effort de compression  $F$  en fonction de la distance  $h$  entre les plateaux. La suspension est placée dans un anneau entre les plateaux puis écrasée à vitesse constante. La hauteur initiale au début de l'essai est fixée à 5 mm.

Les suspensions sont obtenues en dispersant des sphères de verre de 90 nm de diamètre dans différents fluides : huile silicone (12 Pas), solutions de Xanthane dans un mélange eau (10%)\_glycérol (90%) à différentes concentrations (0, 500, 1000, 2000) ppm. La concentration en poids de la suspension est fixée à 50%. Les solutions de polymère sont rhéo-fluidifiantes et peuvent être modélisées par un fluide d'Oswald de Wael:  $\mu = \mu_0 \dot{\gamma}^{n-1}$ . Les consistances et les indices de fluidité des différentes solutions de polymère sont reportés ci-dessous (Table 1).

Concentration (ppm)	Consistency $\mu_0$ (Pas <sup>n</sup> )	Shear- thinning index (n)
0	0.056	1
500	0.331	0.74
1000	1.146	0.58
2000	1.930	0.46

Table 1: Propriétés rhéologiques des solutions de polymère utilisées.

## 2. Résultats

### 3.1 Suspensions dans un fluide Newtonien relativement visqueux.

Dans ce cas le comportement de la suspension est comme attendu celui d'un fluide en loi de puissance, de consistance  $A$  et d'indice de fluidité  $m$ . Pour un tel fluide, Scott [4] a montré que :

$$F = 2\pi \left( \frac{2m+1}{m} \right)^m \frac{1}{m+3} \frac{A}{\sqrt{2}^{(m-1)}} \frac{U^m}{h^{2m+1}} R^{(m+3)}$$

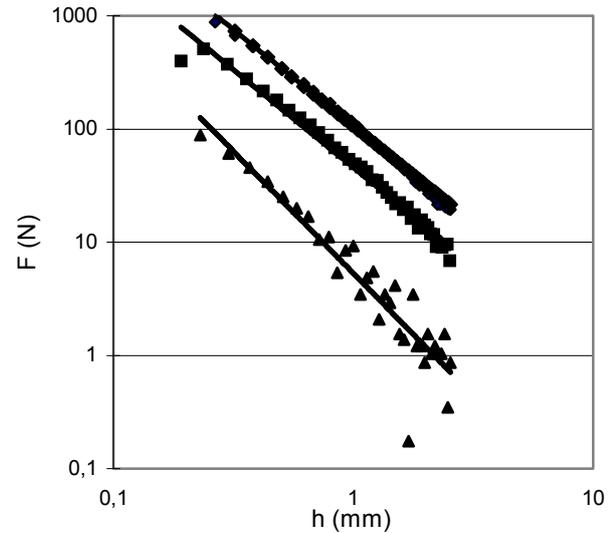


Figure 1 : Evolution de la force d'écrasement en fonction de la distance entre les deux disques à différentes vitesses dans le cas d'une suspension dans un fluide très visqueux. ( $\Delta$ ) 0,1mm/mn ; ( $\square$ ) 1mm/mn ; ( $\circ$ ) 3mm/mn.

La fig. 1 montre que le comportement de la suspension est bien décrit par une telle loi. Ainsi, pour une suspension concentrée dans un fluide Newtonien relativement visqueux le comportement en écrasement de la suspension peut être décrit par les deux paramètres rhéologiques  $A$  et  $m$ . Dans notre cas, on a :  $m=0.45 \pm 0.1$  et  $A=600 \pm 200 \text{ Pa s}^m$

### 3.2 Suspensions dans un fluide Newtonien peu visqueux.

Dans ce cas le comportement de la force est qualitativement différent du cas précédent (voir fig. 2). En effet, au dessous d'une certaine vitesse  $U_c$  qui dépend de la distance instantanée entre les deux disques, la force augmente lorsque la vitesse diminue. Ce comportement est mieux visible sur la fig.3. Il a été montré expérimentalement dans une étude précédente [2] qu'au dessous de  $U_c$ , on a apparition d'une séparation de phase solide-fluide entraînant une augmentation de la concentration en particule au centre des disques.

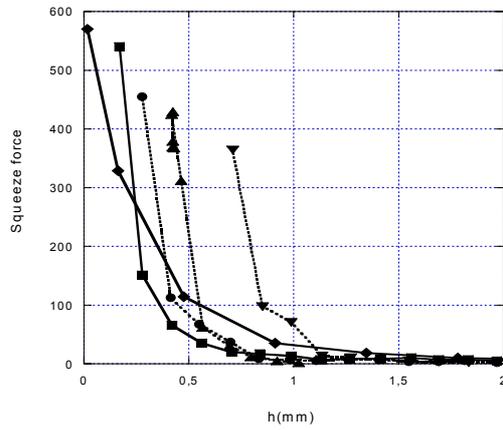


Figure 2 : Evolution de la force d'écrasement en fonction de la distance entre les deux disques à différentes vitesses dans le cas d'un solvant peu visqueux. (?) 300 mm/mn ; (†) 100 mm/mn ; (•) 50 mm/mn ; (?) 20mm/mn ; (?) 10mm/mn.

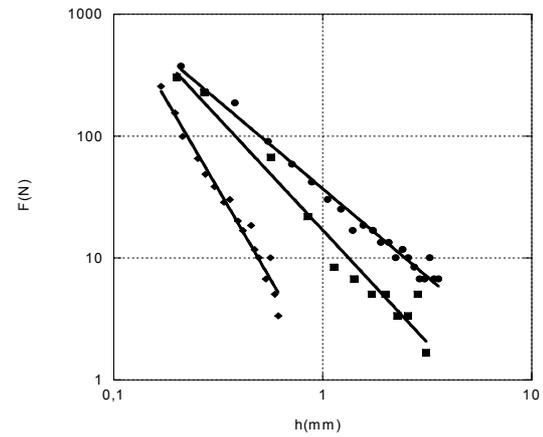


Figure 4 : Evolution de la force d'écrasement en fonction de la distance entre les deux disques à différentes vitesses dans le cas où le solvant est une solution très rhéofluidifiante de polymère. (?) 300 mm/mn ; (†) 50mm/mn ; (?) 0.5mm/mn.

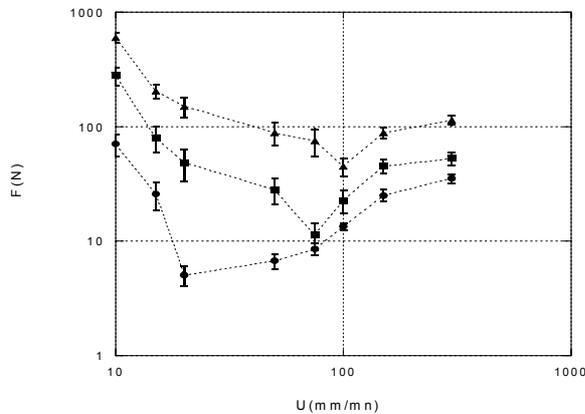


Figure 3 : Evolution de la force d'écrasement en fonction de la vitesse pour différentes distances entre les deux disques dans le cas d'un solvant peu visqueux. (?) h=1mm ; (†) h=0.75mm ; (•) h=0.5mm.

### 3.3 Suspensions dans un fluide fortement rhéofluidifiant (solution à 2000ppm).

Dans cette situation, l'examen du comportement de la force suggère que la suspension reste homogène lors de la déformation. Même si le comportement rhéologique de la suspension est en loi de puissance, la loi de Scott ne permet pas de décrire correctement l'évolution de la force d'écrasement. En effet, dans ce cas l'exposant de la loi de puissance dépend de la vitesse (voir fig. 4).

Pour des concentrations en polymère plus faibles, le comportement de la force d'écrasement est similaire au cas des fluides suspendant peu visqueux. La fig. 5 montre que la vitesse pour laquelle la suspension devient hétérogène diminue lorsque la concentration en polymère augmente.

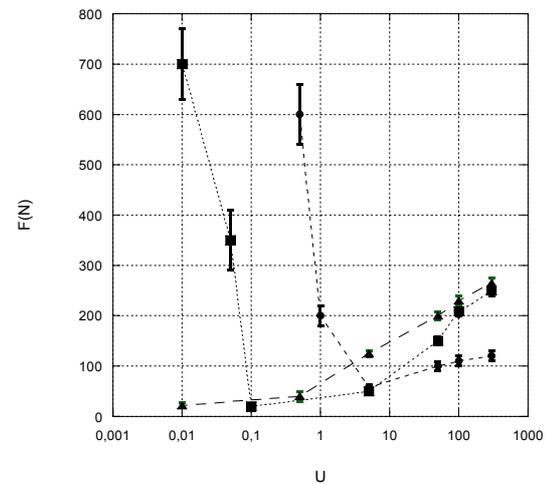


Figure 5 : Evolution de la force d'écrasement en fonction de la vitesse pour différentes distances entre les deux disques dans le cas où le solvant est une solution de polymère à différentes concentrations. (•) 500 ppm ; (†) 1000 ppm ; (?) 2000 ppm.

### 3.4 Diagramme de phase des domaines d'écoulement.

Lors de l'écrasement, la suspension est l'objet de deux phénomènes ayant des temps caractéristiques différents : la déformation de la suspension et la filtration du fluide suspendant entre les grains constituant la suspension. Au prix de quelques approximations on peut estimer ces deux temps

caractéristiques de la façon suivante. Les résultats expérimentaux montrent que la suspension se comporte comme un fluide en loi de puissance. Ainsi la contrainte peut s'écrire :

$$\sigma = A' \dot{\gamma}^{m'} \propto A' \left( \frac{U}{h} \right)^{m'} \quad (4)$$

La filtration de la solution de polymère peut être décrite par une généralisation de la loi de Darcy aux fluides d'Oswald de Weale [4] :

$$\left| v_f - v_s \right| \propto \left( \frac{k}{\mu_0} \text{grad}p \right)^{1/n}$$

Où  $v_f$  et  $v_s$  sont respectivement la vitesse moyenne du fluide et des particules,  $k$  la perméabilité de Darcy par rapport à un fluide Newtonien et  $p$  la pression dans le fluide. L'origine du gradient de pression est la contrainte développée par la déformation de la suspension. Ainsi, on peut écrire :  $\text{grad}p \sim A'(U/h)^{m'}/h$ . Cela entraîne l'estimation suivante pour le temps caractéristique de filtration du fluide :

$$\tau_w \propto \frac{h}{\left| v_f - v_s \right|} = h \left( \frac{h \mu_0}{k A'} \right)^{\frac{1}{n}} \left( \frac{h}{U} \right)^{\frac{m'}{n}}$$

Par ailleurs le temps caractéristique de déformation de la pâte peut s'écrire simplement :  $\tau_s \propto h/U$ .

La filtration du fluide est un phénomène diffusif alors la déformation de pâte est un phénomène convectif. On peut définir alors un nombre de Peclet en prenant le rapport entre les deux temps caractéristiques.

$$Pe^{n-\text{newt.}} = \frac{\tau_s}{\tau_w} = \left( \frac{A' k}{\mu_0} \right)^{1/n} \frac{U^{\frac{m'}{n}-1}}{h^{\frac{m'+1}{n}}}$$

Pour des nombres de Peclet élevés (consistance du polymère élevée, perméabilité faible, etc.) la suspension reste homogène lors de l'écoulement d'écrasement. Pour de faibles nombres de Peclet la suspension devient hétérogène. La vitesse de transition entre des deux régimes peut être obtenue pour  $Pe^{n-\text{newt.}} = O(1)$ . Soit :

$$U_c^{n-\text{newt.}} = \left( \frac{A' k}{\mu_0 h^{m'+1}} \right)^{1/n-m'} = \left( U_c^{\text{newt.}} \right)^{\frac{1-m'}{n-m'}}$$

Puisque  $n < 1$ , on a  $U_c^{n-\text{newt.}} > U_c^{\text{newt.}}$ . Cela est à première vue en désaccord avec nos résultats expérimentaux. Cependant la consistance de la solution de polymère augmente lorsque l'indice de

fluidité diminue ce qui peut inverser l'inégalité ci-dessus.

La vitesse de transition entre les deux régimes d'écrasement peut être utilisée pour déterminer un diagramme de phases définissant les zones où la suspension peut s'écouler de manière homogène pour les différents fluides suspendants considérés dans cette étude (voir fig. 6).

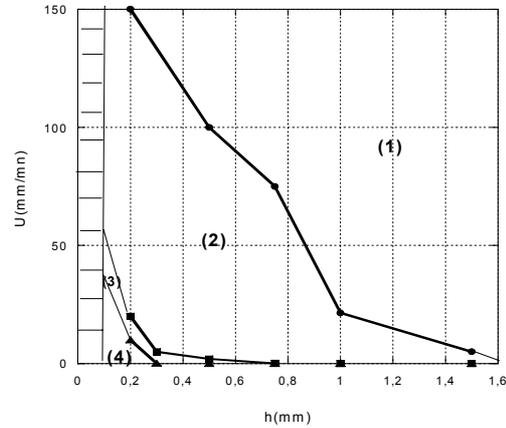


Figure 6 : Diagramme de phase montrant les zones où la suspension peut s'écouler sans séparation de phase. Les zones correspondent à différentes concentrations en polymère : (1+2+3+4) 2000ppm ; (1+2+3) 1000ppm ; (1+2) 500ppm ; (1) 0 ppm. La zone hachurée, correspondant à la taille des grains, est une zone interdite.

[1] Leighton DT, and Acrivos A. J. Fluid Mech. **181**, 415-439 (1987).

[2] Delhaye N, Poitou A, and Chaouche M. Journal of N. Newtonian Fluid Mech. **94** (1), 67-74 (2000).

[3] Poitou A and Racineux G. J. Rheol. **45**, 609 (2001)

[4] Bird RB, Armstrong RC, and Hassager O. "Dynamics of Polymeric Liquids". Wiley. New York, 1987.

# Injectabilité des coulis de ciment ultra-fin

C. Dano

*Institut de Recherches en Génie Civil et Mécanique (GÉM), Ecole Centrale de Nantes*

**Résumé :** Les coulis de ciment ultra-fin, généralement considérés comme des fluides de Bingham, sont formulés de manière à diminuer leur seuil de résistance à l'écoulement et leur viscosité, et aussi accroître leur pouvoir de pénétration dans un sol. Pour différentes concentrations en ciment, on compare les pressions nécessaires à l'injection unidirectionnelle de coulis de ciment ultra-fin dans un sable sec ou préalablement saturé. Les mesures montrent que l'effet de la rhéologie est atténué par un phénomène de filtration des particules de ciment dans le milieu poreux.

**Mots-clés :** Coulis de ciment ultra-fin, Rhéologie, Injectabilité, Adjuvant.

**Abstract:** The composition of microfine cement grouts, usually considered as Bingham suspensions, is defined in such a way to decrease their yield shear stress and their viscosity in order to improve their propagation into a soil. Pressures necessary to inject microfine cement grouts into a dry or initially saturated sand are compared. The grouts are defined by different cement-to-water ratios. The measurements show that a filtration of the cement particles occurs through the granular medium. Therefore, the effect of the rheology is attenuated.

## 1. Les coulis de ciment ultra-fin

### 1.1 Facteurs influençant l'injectabilité

Les coulis de ciment ultra-fin sont couramment utilisés pour imprégner des terrains alluvionnaires de perméabilité comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  m/s. L'injection de tels coulis contribue à améliorer les propriétés mécaniques des terrains traités et permet ainsi la construction d'ouvrages souterrains en limitant les dommages sur les structures voisines.

La propagation d'un coulis de ciment ultra-fin dans un sol dépend de beaucoup de paramètres : les paramètres liés au sol (densité, granulométrie, minéralogie, surface spécifique, degré de saturation), les paramètres liés au coulis (concentration en ciment, nature et finesse du ciment, pourcentage d'adjuvant, durée pratique d'utilisation, ...), les paramètres liés à l'injection (procédure de fabrication, débit d'injection, ...).

Parmi ces paramètres, la granularité du ciment et la rhéologie de la suspension sont reconnues pour affecter plus particulièrement l'injectabilité, c'est-à-dire le pouvoir de pénétration de la suspension dans un milieu poreux [1].

### 1.2 Effet de la granularité

La première barrière à la propagation d'un coulis est d'ordre géométrique. L'écoulement peut être bloqué parce que la dimension des particules de ciment est supérieure à la taille des pores. Les critères

d'injectabilité classiques sont d'ailleurs basés sur ce rapport entre la taille des particules de la suspension et la taille des particules du milieu poreux traversé (taille supposée être corrélée à la dimension des pores). L'injection de milieux de faible perméabilité nécessite alors l'utilisation de ciment ultra-fin.

Cette barrière géométrique suppose également que les particules de ciment doivent rester dispersées dans l'eau : la floculation des particules aurait pour effet de générer des amas de taille importante à l'origine d'effet de voûtes à l'entrée des interstices du sol. On incorpore donc, dans la suspension de ciment, une charge inerte très fine (qui permet aussi de stabiliser le mélange en limitant la sédimentation) et un adjuvant dont le rôle est primordial à la fois sur la défloculation, sur la rhéologie et sur la stabilité du coulis. On utilise en général un superplastifiant. Cependant, les mécanismes d'action de ces adjuvants ne sont, à ce jour, pas encore parfaitement connus : création d'une couche lubrifiante autour des grains de ciment, diminution de la tension superficielle des grains de ciment, création de forces de répulsion ? [2].

### 1.3 Effet de la rhéologie

La seconde barrière à la propagation d'un coulis est d'ordre rhéologique. Les coulis de ciment ultra-fin sont des suspensions généralement considérées comme des fluides de Bingham [2]. Leur rhéologie est caractérisée par le seuil de résistance à l'écoulement  $\tau_p$  et la viscosité plastique  $\eta_p$  de la loi de Bingham :

$$\tau = \tau_p + \eta_p \times \left( \frac{\partial \gamma}{\partial t} \right) \quad (1)$$

où  $\tau$  représente la contrainte de cisaillement,  $\gamma$  le glissement de deux filets fluides l'un par rapport à l'autre et  $t$  le temps. Pour des taux de cisaillement élevés, le comportement rhéologique peut tendre vers un comportement rhéo-épaississant obéissant à la loi d'Ostwald [2].

La rhéologie des coulis de ciment ultra-fin est principalement régie par la quantité d'eau libre dans le mélange. L'eau a en effet un double rôle : elle assure la fluidité du coulis et, d'autre part, elle participe aux réactions d'hydratation du ciment. L'adsorption de l'eau sur les particules de ciment, en quantité d'autant plus importante que le ciment est plus fin et possède une surface spécifique plus élevée, réduit la quantité d'eau libre, ce qui se traduit directement par une perte de fluidité du mélange [2]. Cependant, il doit probablement exister une quantité d'eau au-delà de laquelle son effet sur la rhéologie de la suspension est faible.

Enfin, les propriétés rhéologiques des coulis (seuil de cisaillement, viscosité) sont évolutives dans le temps. On cherche à les maintenir aussi faibles que possible pendant l'injection de façon à ne pas générer de surpressions d'injection. La période pendant laquelle le seuil de résistance à l'écoulement et la viscosité n'évoluent pas ou très peu est appelée durée pratique d'utilisation (DPU). Les réactions d'hydratation et la prise du ciment ont tendance à accroître les propriétés rhéologiques du coulis qui se transforme progressivement en une phase solide à l'origine du renforcement des sols. La prise a lieu une dizaine d'heures après l'injection.

## 2. Etude expérimentale

### 2.1 Préparation des coulis

La préparation des différents coulis utilisés dans cette étude suit une procédure rigoureuse garantissant la répétabilité des propriétés rhéologiques des coulis. La formulation et la procédure de fabrication des coulis font l'objet d'un brevet et ne peuvent donc pas être détaillées ici.

Les coulis sont composés :

- de ciment ultra-fin (le diamètre maximal des particules de ciment est de 12  $\mu\text{m}$ ),
- d'eau,
- d'une charge inerte qui se présente sous la forme d'une suspension liquide avec des particules de diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$ ,

- d'un adjuvant de type superplastifiant réducteur d'eau.

Les formulations diffèrent par le rapport massique ciment / eau C/E que l'on fait varier entre 0,172 et 0,437 et aussi par le rapport massique adjuvant / ciment A/C compris entre 1,77 % et 4,1 %. Ces deux quantités influent simultanément sur la rhéologie des coulis.

Le malaxage est effectué à l'aide d'un malaxeur haute vitesse Rayneri Turbotest muni de pâles défloculeuses [3].

### 2.2 Propriétés rhéologiques

Les caractéristiques rhéologiques des coulis préparés sont évaluées en laboratoire au moyen d'essais au viscosimètre coaxial Fann et au viscosimètre Marsh couramment utilisés sur les chantiers d'injection.

Le viscosimètre Fann est un viscosimètre rotatif à régime permanent à deux cylindres coaxiaux [4]. Ce viscosimètre fonctionne en gradient de vitesse imposée (le rotor tourne à une vitesse angulaire constante tandis que le stator reste immobile). Les lectures pour deux vitesses de rotation (300 trs/min et 600 trs/min), correspondant à des taux de cisaillement  $d\gamma/dt$  respectifs de 510  $\text{s}^{-1}$  et 1020  $\text{s}^{-1}$ , permettent de déterminer la viscosité plastique  $\eta_p$  (en mPa.s) et le seuil de cisaillement  $\tau_p$  (en Pa) [2,4] de la loi de Bingham.

Le viscosimètre Marsh consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un volume connu de fluide au travers d'un ajutage normalisé [4]. La viscosité Marsh, notée  $\eta_m$ , de l'eau est de 27 secondes.

Les résultats sont reportés dans le tableau 1. Le terme  $\rho_c$  désigne la densité du coulis. Les valeurs indiquées dans le tableau 1 correspondent aux propriétés des coulis à la fin de la procédure de fabrication, soit environ 4 minutes après l'introduction du ciment dans la suspension.

La durée pratique d'utilisation (DPU) du coulis de rapport C/E égal à 0,172 est supérieure à 60 minutes tandis que la DPU du coulis le plus fortement dosé (C/E = 0,437) est de l'ordre de 20 minutes. Les essais d'injection présentés ci-dessous durent en général 20 minutes au cours desquelles le coulis reste continuellement soumis à un malaxage intense. On suppose donc que les propriétés rhéologiques restent constantes pendant la durée de l'injection.

Tableau 1. Propriétés rhéologiques des coulis utilisés.

C/E	A/C	$\rho_c$	$\eta_p$	$\tau_p$	$\eta_m$
	%	$\text{g/cm}^3$	(mPa.s)	(Pa)	(s)

0	0	1,00	-	-	27
0,172	4,10	1,17	2,5	1	29
0,235	3,10	1,19	2,5	1	29,2
0,299	2,48	1,23	3,0	1	29,5
0,366	2,07	1,25	-	-	29,7
0,437	1,77	1,27	3,5	1	29,8

C/E : rapport massique ciment/eau ; A/C : rapport massique adjuvant/ciment ;  $\rho_c$  : densité du coulis ;  $\eta_p$  : viscosité plastique du coulis ;  $\tau_p$  : contrainte de cisaillement seuil ;  $\eta_m$  : viscosité Marsh.

### 3. Injection en laboratoire

#### 3.1 Le dispositif expérimental

Le dispositif d'imprégnation des sols (Fig. 1) s'inspire des systèmes d'injection décrits dans la littérature [3,5,6,7]. Il se compose d'un tube cylindrique en Plexiglas, transparent et rigide, de 900 mm de hauteur et 100 mm de diamètre intérieur.

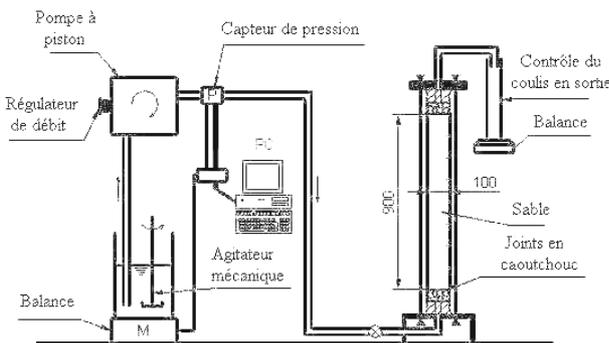


Figure 1. Dispositif d'injection.

Le sable utilisé est le sable de Fontainebleau NE34, fin et siliceux : le diamètre moyen des grains est de 210  $\mu\text{m}$  et la granulométrie est uniforme. Le sable est mis en place dans le tube par couches de dix

centimètres. Chaque couche est compactée par trente coups de marteau portés sur l'enveloppe en Plexiglas. Cette méthode, parfaitement reproductible, conduit à un état de densité élevé : le poids volumique sec du sable de Fontainebleau est d'environ 16,5  $\text{kN/m}^3$ . Cependant, si l'homogénéité de la colonne est globalement correcte, on note une ségrégation des particules les plus grosses sur la partie supérieure de chacune des couches (Fig. 2) [3]. Aucune saturation préalable en eau n'est effectuée, sauf indication contraire.

Le coulis est injecté de bas en haut avec un débit constant de 6  $\text{cm}^3/\text{s}$  au moyen d'une pompe à piston. La pression est mesurée à la sortie de la pompe.

Il est à noter que l'objectif des essais d'injection en laboratoire était de reconstituer des échantillons de sable injecté homogène sur toute la hauteur des tubes. Cet objectif est d'autant plus facilement atteint que le coulis est faiblement chargé en ciment. Le suivi de la position du front d'injection dans le tube, l'enregistrement de la pression en sortie de pompe et de la masse de coulis injecté permettent de contrôler qualitativement l'homogénéité de l'injection. Cette homogénéité est également estimée a posteriori par la réalisation d'un profil de densité au gammadensimètre (Fig. 2). Les irrégularités sur le profil sont dues au mode de mise en place du sable par couches. Le poids volumique moyen après injection est de 20,4  $\text{kN/m}^3$ . Les variations par rapport à cette valeur moyenne sont faibles, entre  $\pm 2\%$ .

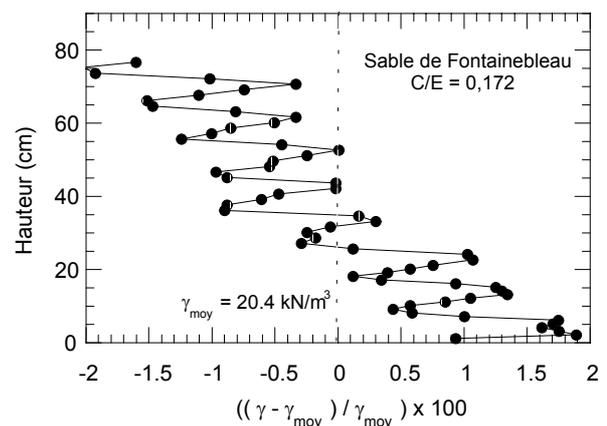


Figure 2. Profil de densité au gammadensimètre.

#### 3.2 Effet des rapports C/E et A/C sur les pressions d'injection

Les essais d'injection montrent que, pour des rapports C/E supérieurs à 0,3 (auxquels il convient d'associer des rapports A/C inférieurs à 2,5 % environ), les pressions d'injection sont relativement proches (Fig. 3). Cette observation amène à se poser des questions quant à l'effet de la rhéologie : les

propriétés rhéologiques des coulis augmentent en effet en proportion de la quantité de ciment présent dans la suspension.

Il se produit en effet un phénomène de filtration des particules de ciment du coulis, piégées aux points de contact entre les granulats [8]. Ce piégeage peut être apprécié par la différence de densité du coulis à l'entrée de la colonne d'injection et à la sortie de la colonne. Ainsi, le coulis dosé à  $C/E = 0,172$  de densité initiale égale à 1,17 ressort de la colonne de sable de Fontainebleau avec une densité comprise entre 1,10 et 1,13. Dans un sable plus grossier et plus poreux, le coulis en sortie présente une densité comprise entre 1,15 et 1,16.

Ce phénomène peut également être mis en évidence en comparant les pressions nécessaires pour faire progresser le coulis dans un milieu sec et un milieu préalablement saturé en eau (Fig. 4). L'eau déjà présente dilue localement le coulis (miscible à l'eau) et facilite le transport des particules de ciment. Après saturation en coulis (évolution au delà de 500 s non représentée sur les figures 3 et 4), la pression continue de croître contrairement à une injection à l'eau où la pression se stabilise. Cette augmentation de la pression correspond au dépôt progressif du ciment et à la diminution de la perméabilité du milieu poreux.

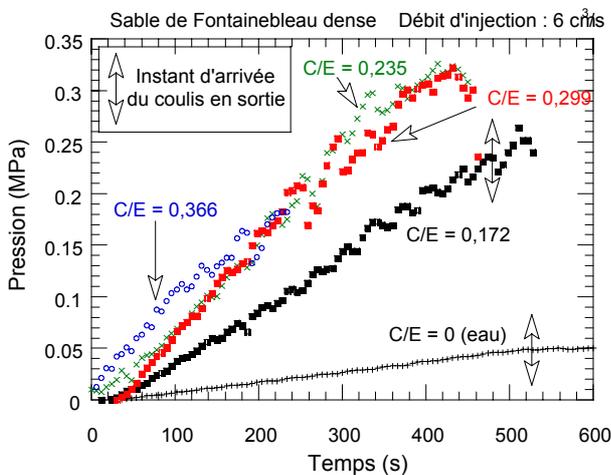


Figure 3. Effet du rapport C/E sur la pression d'injection.

#### 4. Conclusions

L'injectabilité d'un coulis de ciment ultra-fin, bien que conditionnée par la rhéologie des coulis, est principalement contrôlée par le milieu poreux (densité, forme et dimension des espaces interstitiels, ...). Cet effet moins marqué de la rhéologie tient en partie aux formulations employées qui aboutissent à réduire de manière importante le seuil de résistance à

l'écoulement et la viscosité, pour des rapports C/E habituels en matière d'injection.

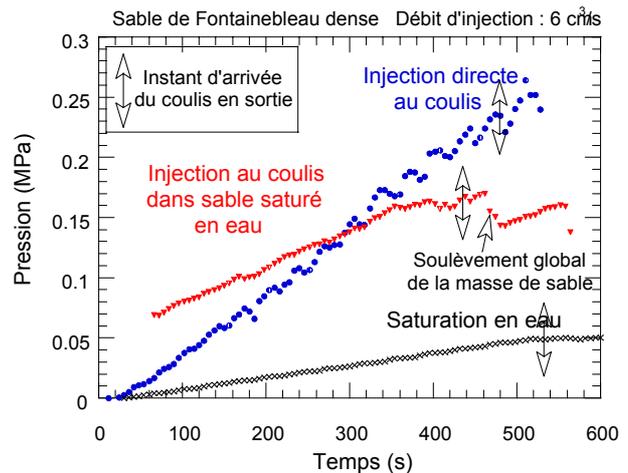


Figure 4. Effet d'une saturation préalable en eau.

[1] Miltiadou, A.E. *Etude des coulis hydrauliques pour la réparation et le renforcement des structures et des monuments historiques en maçonnerie*. (Etudes et Recherches des L.P.C., Série Ouvrages d'Art, OA8, 1991).

[2] Benhamou, O. *Comportement rhéologique des coulis de liants hydrauliques ultra-fins destinés à l'injection*. Thèse de doctorat, Centre de Géologie de l'Ingénieur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (1994).

[3] Dano, C. *Comportement mécanique des sols injectés*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes & Université de Nantes (2001).

[4] *Manuel de rhéologie des fluides de forage et laitiers de ciment*. (Publication de la chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, éditions Technip, 1979).

[5] Zebovitz, S., Krizek, R.J. & Atmatzidis, D.K. Injection of fine sands with very fine cement grout. *J. Geotechnical Eng.*, 115(12), 1717-1733 (1989).

[6] Azzar, G. *Modélisation des injections de coulis de bentonite-ciment dans les sols*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Bordeaux (1997).

[7] Tailliez, S. *Etude expérimentale du comportement mécanique des sols granulaires injectés*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris (1998).

[8] Arenzana, L., Krizek, R.J. & Pepper, S.F. Injection of dilute microfine cement suspensions into fine sands. *Proc. 12<sup>th</sup> Int. Conf. on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, 2, 1331-1334 (1989).

# Propriétés rhéologiques de la pâte à pain et croissance de bulles suivie par imagerie RMN, en cours de fermentation

G. Della Valle, JM. Bonny<sup>1</sup>, J. Lefebvre, JP. Renou<sup>1</sup>, J. Rouille<sup>2</sup>, T. van Vliet<sup>3</sup>

INRA Nantes, BP 71627, 44316 NANTES Cédex 3., <sup>1</sup> INRA-STIM, 63122 St Genes Champanelle,

<sup>2</sup> Moulins Soufflet, BP 12, 10402 Nogent / Seine <sup>3</sup> Wageningen Agricultural University, Dept of Agrotechnology and Food Science, PO Box 8129, 66700 EV Wageningen (NL)

**Résumé :** Les viscosités en cisaillement et bi-extensionnelles varient avec les composants minoritaires de la farine, soulignant le rôle fluidifiant de la fraction soluble. L'imagerie RMN permet de caractériser l'alvéolation de la pâte, dont le lien avec le rhéo-durcissement est interprété par la croissance et la coalescence des bulles de gaz.

**Mots-clés :** élongationnel, bulle (alvéoles), pâte, fraction soluble, lipides, imagerie.

**Abstract:** Shear and bi-extensional viscosities varied significantly according to the composition of flour minor components, underlining plasticizing effect of soluble fraction. NMR imaging allows to evaluate dough cellular structure. Its fineness is correlated to strain hardening properties, which is interpreted in terms of bubble growth and coalescence.

## 1. Introduction

La fermentation est une étape essentielle pour établir la structure alvéolaire du pain et la connaissance du comportement rhéologique de la pâte y est essentielle ([1]. Celui-ci a fait l'objet de nombreuses études, essentiellement dans le domaine viscoélastique linéaire, en faibles déformations, et bien que les résultats reflètent l'organisation des protéines en réseau de gluten, leur lien avec l'alvéolation reste méconnu (cf. par ex. [2]). En outre, les relations entre propriétés rhéologiques de la pâte et composition de la farine se sont focalisées sur les protéines, de haut poids moléculaire, dans un but de sélection variétale, alors que les constituants mineurs, essentiellement présents dans la phase soluble, ont une importance reconnue [3]. De plus, des constituants minoritaires telles que lipides, ainsi que des protéines de faible Mw, les puro-indolines, peuvent interagir pour modifier la structure alvéolaire, de par leurs propriétés moussantes [4]. La création de cette structure implique des phénomènes de croissance de bulles, au sein d'un milieu viscoélastique, qui sont régis par les propriétés élongationnelles [5]. La mesure de la viscosité bi-extensionnelle peut être réalisée en grandes déformations, notamment par un test de compression uniaxiale lubrifiée (LSF). Récemment, des méthodes d'étude non destructives basées sur l'imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire ont été appliquées au pain et à la pâte pour optimiser la formulation, et la mise en oeuvre [6]. Les images obtenues peuvent être analysées, afin de déterminer la

structure cellulaire et le suivi de la fermentation par cette technique (IRM) ainsi envisagé.

Le but de ces travaux est de mesurer les propriétés rhéologiques de la pâte, en grandes déformations, afin de déterminer la pertinence de ces grandeurs sur leur alvéolation suivie par micro imagerie RMN. A cette fin, différentes formulations obtenues par fractionnement et reconstitution de la pâte, sont étudiées, sur la base des résultats obtenus sur la structure cellulaire de la mie [7].

## 2. Matériels et méthodes

Une farine panifiable standard (CNS-Moulins Soufflet) est fractionnée par extraction de la fraction soluble F2 (6%ms) enrichie en sucres de poids moléculaire variable selon un protocole de centrifugation [8], F1 la fraction insoluble étant composée essentiellement d'amidon et de gluten; le rôle du ratio puro-indolines/lipides (Pin/L) est testé par délipidation (<1%ms) et addition de Pin (0,1% ms). Les échantillons de pâte (10g) sont confectionnés avec un Mixograph, par ajout de la quantité d'eau nécessaire pour atteindre 45% en base totale.

Deux types de mesures rhéologiques sont réalisées. Les tests de fluage/recouvrance sont réalisés sur un rhéomètre à contrainte imposée (AR2000) et ceux de détermination de la viscosité bi-extensionnelle par compression uniaxiale lubrifiée (LSF, TAXT2i) suivant les conditions précédemment détaillées [7, 9].

Le suivi de l'alvéolation de la pâte est réalisé sur un micro Imageur Bruker AMX400 avec un champ de

9,4T. Les résolutions spatiale et temporelle, qui résultent d'un compromis expérimental, sont resp.  $117 \times 117 \times 500 \mu^3$  et 8,5min. 3g de pâte levurée (2,5%) sont disposés dans un tube ( $\emptyset$ , L= 15, 90 mm) pour un temps de fermentation de 2h. L'analyse par morphologie mathématique (fermeture) des images 2D digitalisées conduit à des distributions de taille (fractions surfaciques d'alvéoles), tout en évitant toute opération subjective de segmentation [7].

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Propriétés rhéologiques

Le comportement de la pâte est non linéaire dès que la déformation dépasse 0,1%, limite atteinte dès que la contrainte de fluage  $\sigma$  dépasse 80Pa pour la pâte CNS. Les courbes de fluage sont initialement analogues à celles d'un matériau réticulé; après cette courte période, la déformation élastique retardée traduit la succession de ruptures et créations de liaison du réseau de gluten. Après un temps suffisant (~1h), un régime permanent est atteint et la viscosité  $\eta$  est obtenue à partir de l'inverse de la pente de la complaisance  $J(t)$ . une courbe d'écoulement peut ainsi être obtenue sur laquelle les données issues du traitement des courbes de recouvrance viennent se superposer (Fig.1).

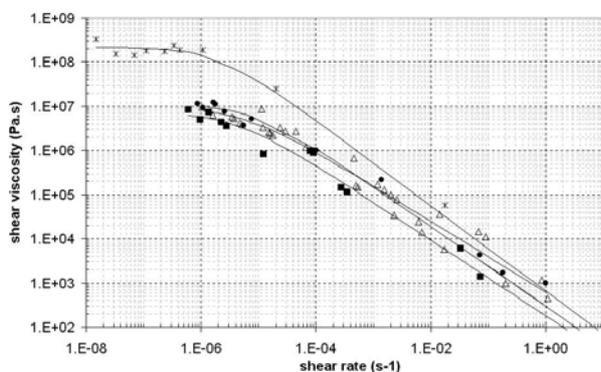


Fig.1: Courbes d'écoulement des pâtes obtenues par fluage/recouvrance à partir de CNS ( $\Delta$ ), F1 (\*), F1+F2 ( $\bullet$ ), F1+2F2 ( $\blacksquare$ ).

Comme précédemment [9], toutes les courbes ont été ajustées selon le modèle de Cross. Excepté pour la fraction insoluble F1, les caractéristiques, plateau Newtonien et indice rhéofluidifiant ne varient pas significativement,  $\eta_0=10^7$ Pa.s et  $n=0,85$  resp. La présence de molécules de faible poids de la fraction soluble venant plastifier la matrice réseau glutineux/grains d'amidon, explique les valeurs plus faibles par rapport à F1, 2 fois pour  $\eta_0$ . Aucune influence significative n'a été constatée de la part des fractions lipides ou puroindolines (ratio Pin/L).

Les mesures en bi-extensionnel (LSF), effectuées pour des déformations  $0,1 < \epsilon_B < 1,25$ , montrent que

toutes les pâtes ont un comportement rhéofluidifiant qui peut être décrit par une loi puissance dont l'indice est compris entre 0,1 et 0,3 et les consistances entre  $2,2 \cdot 10^4$  et  $5,5 \cdot 10^3$  Pa.s<sup>n</sup>. Les valeurs extrêmes sont obtenues pour F1 et F1+2F2, en accord avec la tendance observée pour le comportement en cisaillement. Bien qu'obtenues dans un domaine de vitesse de déformation plus étroit [ $10^{-3}, 1s^{-1}$ ], ces mesures sont plus discriminantes, comme le confirment les valeurs du nombre de Trouton, comprises entre 6 et 20, calculées pour  $\epsilon_B = \dot{\gamma}$ . Pour une vitesse constante, les variations de  $\ln \sigma$  en fonction de  $\epsilon_B$  sont des droites de pente variable, définie, comme indice de rhéodurcissement (Strain Hardening Index) (Fig.2):

$$SHI = d \ln \sigma / d \epsilon_B \quad (1)$$

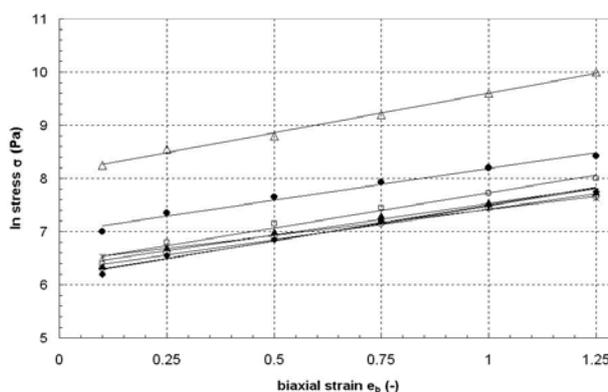


Fig.2: Variations de  $\sigma$  en fonction de obtenues par LSF à  $\dot{\epsilon}_B = 10^{-2} s^{-1}$ , pour les différentes pâtes: CNS ( $\blacklozenge$ ), DelCNS ( $\blacktriangle$ ), F1 ( $\Delta$ ), F1+F2 ( $\circ$ ), F1+2F2 ( $\ast$ ), CNS+0,1%Pin ( $\circ$ ), CNS+0,2%Pin ( $\square$ ), Del CNS+0,1%Pin ( $-$ ).

Les valeurs de SHI varient entre 1 et 1,5; elles sont maximales en l'absence de solubles (F1) ou pour des ratio Pin/L élevés (DelCNS+Pin), et minimale lorsque la fraction soluble est rajoutée (F1+2F2) ou la fraction lipidique libre extraite (DelCNS). Bien que peu interprétables directement, ces variations soulignent la possibilité de discriminer des pâtes de composition très proches.

D'une manière générale toutes les grandeurs mesurées, viscosités en cisaillement et bi-extensionnelles, indice de rhéo-durcissement, prennent, pour les mêmes conditions d'écoulement, des valeurs inférieures à celles rapportées dans la littérature, sauf pour F1 [2,3,10], ce qui est aisément explicable par la plus faible teneur en protéines (-2%, bt) de la farine CNS, comparativement à celles utilisées pour les pains de mie anglo-saxons. Cette comparaison souligne bien l'influence de ces composants minoritaires, qui devraient donc également être pris en compte lors des sélections

variétales généralement effectuées en prenant en compte les protéines seules.

### 3.2 Suivi de l' alvéolation

Les bulles de CO<sub>2</sub> produit au cours de la fermentation sont matérialisées par des zones sombres (niveau de gris faible) alors que celles plus claires (NG élevé) indiquent la présence d'eau dans la matrice, composée de grains d'amidon suspendu dans un réseau de gluten [1]. Initialement, juste après pétrissage, la texture est assez homogène, la taille maximale des bulles est assez proche de 100 µm. Pour t~ 1h, la somme des NG (SGL) décroît et celles-ci deviennent perceptibles, et leur taille peut atteindre 3 mm en fin de fermentation (Fig. 3). Leur accroissement, lié à l'activité de la levure, est dû à la pression interne de CO<sub>2</sub> mais également à la coalescence.

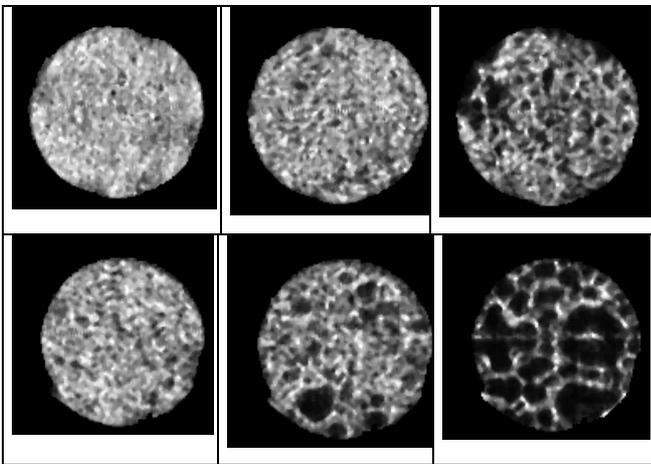


Fig 3: Sections IRM de pâte à partir de fractions **F1** (insoluble, **haut**) et **enrichie de 2F2** (soluble, **bas**) pour t=20 min, 1h, 2h de gauche à droite (Ø = 15 mm)

La différence entre pâtes de composition distincte est mise en évidence en fin de fermentation. En particulier, la fraction soluble F2, favorise clairement l'expansion, soit par une activité accrue de la levure en raison de la teneur élevée en sucres, soit par une moindre résistance due à la plastification de la matrice viscoélastique. La forme des bulles, non sphérique, valide le choix de l'analyse d'images, qui permet de quantifier ces observations. Quelle que soit la formulation, la fraction surfacique d'alvéoles de taille <1mm, notée (%d1) décroît continuellement, au profit de la fraction suivante, comme l'illustre la Fig. 4, pour la pâte de référence (CNS). Pour des tailles >2mm, ces fractions demeurent relativement stable, sans doute pour des raisons liées aux contraintes expérimentales, i.e. limitation par les bords du tube et propagation dans la direction orthogonale.

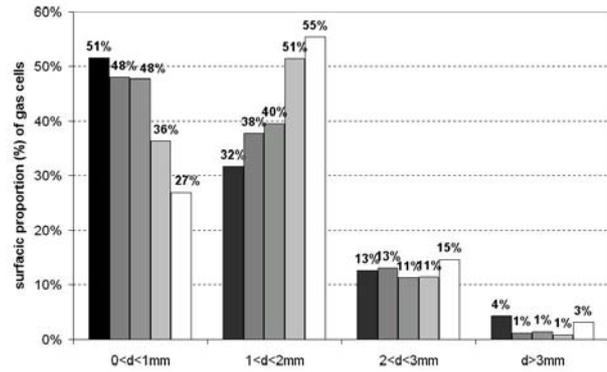


Fig. 4: Répartition alvéolaire, déterminée par fermeture, dans la pâte CNS pour des temps de fermentation de 0 à 120min, par pas de 30 min.

Ces variations ont conduit à définir la finesse de l'alvéolation de la pâte par (%d1). Alors qu'elle prend des valeurs identiques en début de fermentation, celles-ci diffèrent significativement en fin d'opération, la fraction F1 prenant la valeur la plus élevée, et F1+2F2, la plus faible (Table 1). Ce résultat est cohérent avec les observations (Fig. 3) et en accord avec ceux obtenus pour la mie, à l'issue de la cuisson de ces mêmes formulations [7].

composition	t=0	t= 2h	Vac <sub>b</sub>
	(%d1)	(%d1)	(10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )
CNS	51	27	4,7
Del CNS	50	26	4,8
F1	49	42	3,7
F1+F2	49	31	4,7
F1+2F2	46	21	5,4
CNS+0,1% Pin	50	34	4,7
Del CNS+0,1% Pin	47	37	4,4

Table 1: Résultats d'analyse des images IRM: finesses en début et fin de fermentation et vitesses de variation de la somme des niveaux de gris pour toutes les formulations (Del=délipidée).

En outre, l'évolution de la somme des niveaux de gris (SNG) est linéaire, pour toutes les fractions (non représenté). La pente des droites ainsi tracées ( $r^2=0,9$ ) permet de définir une vitesse apparente de croissance des bulles par:

$$\text{Vac}_b = d \text{ SNG} / dt \quad (2)$$

Vac<sub>b</sub> et (%d1) sont inversement corrélées ( $r^2=0,85$ ); ce résultat suggère que plus la croissance des bulles est rapide, plus la structure alvéolaire est grossière, alors que les deux phénomènes ne sont pas évidemment reliés, d'un point de vue mécanique. De plus ils sont ici observés dans des conditions d'expérimentation (contraintes spatiales) quelque peu différentes de celles de la panification.

Par comparaison avec les grandeurs qui caractérisent le comportement rhéologique élongationnel,  $V_{ach}$  est inversement reliée à l'indice d'écoulement élongationnel. Une relation croissante entre finesse et indice de rhéodurcissement émerge ( $r^2=0,77$ ) (Fig 5). Ce résultat suggère que le phénomène de rhéodurcissement, qui traduit une résistance à la rupture d'un film de pâte, par exemple étiré entre deux bulles, limite la coalescence [5].

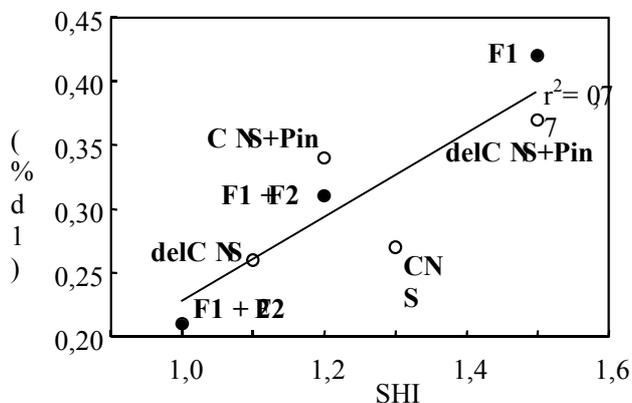


Fig. 5 : Variations de la finesse de la structure alvéolaire de la pâte en fonction de l'indice de rhéodurcissement

La relation est plus étroite pour les formulations reconstituées à partir des fractions soluble /insoluble, l'accroissement de la coalescence pouvant être directement attribué aux propriétés élongationnelles de la matrice, plastifiée par les molécules de faible poids moléculaires (albumines, sucres). En revanche, les modifications du ratio Pin/L, deux types de molécules susceptibles de complexer, affectent les propriétés de tension superficielle de films à l'interface des bulles, ce qui ne peut être pris complètement en compte dans les mesures rhéologiques effectuées ici, et leur effet résulte sans doute d'influences antagonistes.

Quelles que soient les limites de leurs interprétations, ces résultats confirment l'importance des propriétés élongationnelles pour contrôler l'alvéolation et en particulier la coalescence de la pâte; ils montrent le potentiel d'une méthode d'imagerie associée à un traitement adapté pour élucider l'alvéolation en permettant d'appréhender ces phénomènes et leurs cinétiques. En outre, ils permettent d'alimenter les études de modélisation en cours, en hypothèses (observations) tant qu'en données expérimentales (propriétés rhéologiques), et pourront être utilisés à des fins ultérieures de validation (caractérisation alvéolaire). D'un point de vue finalisé, ils suggèrent l'utilisation du test LSF pour orienter le choix des farines ou mieux cerner la texture de mie qui n'est pas forcément souhaitée aussi homogène que celle d'un pain de mie.

Remerciements :

Ce travail fait partie du programme Sympaf, dans le cadre du MRT, en collaborations avec le Groupe Soufflet, ULICE et DSM Ingrédients de Boulangerie

[1] Bloksma A.H. Dough structure, dough rheology and baking quality. *Cereal FoodsWorld*, 35 : 237-244, (1990).

[2] Rao, V. K., S. J. Mulvaney and J. E. Dexter. "Rheological characterisation of long- and short-mixing flours based on stress-relaxation." *J. Cereal Sci.* 31: 159-171 (2000).

[3] Uthayakumaran, S., M. Newberry, N. Phan-Thien and R. Tanner. Small and large strain rheology of wheat gluten. *Rheol. Acta* 41: 162-172 (2002)

[4] Dubreil, L., S. Meliande, H. Chiron, J. P. Compoint, L. Quillien, G. Branlard and D. Marion. Effect of puroindolines on the breadmaking properties of wheat flour. *Cereal Chem.* 75: 222-229 (1998).

[5] vanVliet, T., Janssen A. M., Bloksma A. H., Walstra P. Strain hardening of dough as a requirement for gas retention. *J. Texture Studies* 23: 439-460 (1992).

[6] Ishida, N., H. Takano, S. Naito, S. Isobe, K. Uemura, T. Haishi, T. Kose, M. Koizumi and H. Kano. "Architecture of baked breads depicted by a magnetic resonance imaging. *Magnetic Resonance Imaging* 19: 867-874, (2001)

[7] Rouillé J., Della Valle G., Devaux M.F., Marion D., Dubreil L. Assessment by digital image analysis of French bread volume and crumb changes by modifications of minor flour components composition. *Cereal Chem.*, to be submitted, (2003)

[8] MacRitchie, F. "Flour lipids: theoretical aspects and functional properties." *Cereal Chem.* 58, 156-158. (1981).

[9] Rouillé J., Della Valle G., Lefebvre J., Sliwinski E., van Vliet T. The role of minor components in shear and extensional viscosities of wheat flour dough. 6<sup>th</sup> European Conf. on Rheology. Erlangen (D), September 1-6, 2002.

[10] Kokelaar, J., VanVliet T., Prins A. Strain hardening properties and extensibility of flour and gluten doughs in relation to breadmaking performance. *J. Cereal Sci.* 24, 199-214. (1996).

# Relation entre la composition et le comportement d'une pâte : influence du fluide saturant et de la température

P. Estellé<sup>1</sup>, C. Lanos<sup>1</sup>, Y. Mélinge<sup>1</sup>, B. Tahon<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Groupe de Recherche en Génie Civil INSA de Rennes  
20, avenue des Buttes de Coësmes CS 14315 35043 Rennes Cedex

<sup>2</sup> SGL Carbon SA 131, place Aristide Bergès Chedde 74190 Passy

**Résumé :** Le comportement rhéologique d'un mélange de cokes broyés, saturé d'un fluide hydrocarbure est étudié au moyen du test de compression. L'interprétation proposée de l'essai permet de tracer point par point la courbe d'écoulement équivalente des mélanges. L'influence de la fraction volumique solide du mélange et l'effet de la température sur les valeurs des paramètres de comportement, et sur le caractère glissant des mélanges, sont ainsi évalués.

**Mots-clé :** Compression, courbe d'écoulement, viscoplasticité, suspension concentrée, frottement.

**Abstract :** The rheological behavior of hydrocarbon concentrated suspensions is studied by a compression test. Our analysis of this test allows an equivalent flow curve to be extracted from squeeze test experimental data and evaluated step by step. Influence of solid concentration of suspensions and test temperature on behavior parameters and slip effect is investigated.

## 1. Introduction

Le comportement rhéologique d'un mélange de cokes broyés (taille de grain de l'ordre du millimètre maximum), saturé d'un fluide hydrocarbure est étudié au moyen du test de compression. L'influence de la fraction volumique solide du mélange et l'effet de la température sur les valeurs des paramètres de comportement sont examinés. Ces mélanges très fermes imposent d'utiliser un test simple de mise en œuvre. Malgré le fait que l'écoulement de compression ne produise pas un champ d'écoulement homogène, il est possible d'utiliser un protocole de dépouillement conduisant au tracé point par point de la courbe d'écoulement du fluide testé. Ce protocole exploite la solution de l'écoulement d'un fluide viscoplastique de type Bingham. Les paramètres viscoplastiques sont estimés pour chaque instant de l'enregistrement. Les résultats d'essais réalisés à différentes vitesses de compressions sont exploités. Les segments des courbes d'écoulement obtenus pour chaque essai sont complémentaires, et s'associent pour former la courbe d'écoulement. Une telle propriété valide le protocole de dépouillement utilisé. Une loi constitutive peut alors être ajustée sur la courbe identifiée. Un comportement de type Herschel-Bulkley semble adapté à la caractérisation des mélanges testés. Cependant, en présence d'interface rectifiées, les résultats mettent en évidence un écoulement glissant avec frottement pour les mélanges présentant des fractions volumiques solides fortes. L'influence de la température et de la teneur du fluide saturant sur le

caractère frottant des mélanges est finalement évaluée.

## 2. Courbe d'écoulement équivalente

### 2.1 Théorie

La mise en compression d'un échantillon entre deux plateaux circulaires parallèles induit un écoulement non viscosimétrique et essentiellement radial. Un tel écoulement peut cependant être représenté par une succession d'états quasi-statiques (en négligeant les effets d'inertie et les forces volumiques). Le taux de cisaillement évoluant pendant l'essai, l'analyse dimensionnelle développée par [1] permet de définir et d'évaluer une vitesse de cisaillement moyenne  $\dot{\gamma}$  qui dépend de la géométrie de l'écoulement et des paramètres du comportement. Dans le cas de fluides incompressibles, la loi de comportement peut être définie à partir du potentiel de dissipation d'énergie  $\Gamma$ . Ce potentiel s'exprime seulement en fonction du second invariant  $I_2$  du taux de déformation  $D_{ij}$ . La loi de comportement s'écrit alors [1]:

$$\sigma_{ij}^{(d)} = \frac{\partial \Gamma}{\partial D_{ij}} \text{ avec } I_2 = \frac{1}{2} D_{ij} D_{ij} \quad (1)$$

où  $\sigma_{ij}$  représente le tenseur des contraintes déviatoriques. La vitesse de cisaillement moyenne  $\dot{\gamma}$  est alors calculée à partir du taux de dissipation d'énergie dans le volume cisailé  $V$ , en utilisant le théorème de la moyenne :

$$D = -F \cdot \mathbf{R} = \int_V \sigma_{ij}^{(d)} \cdot D_{ij} dv = 2 \cdot \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial I_2} \right)_{I_2 = \mathbf{R}^2} \cdot \mathbf{R} V \quad (2)$$

Par conséquent, la connaissance de l'expression de l'effort de compression  $F$  pour une vitesse de compression permet d'évaluer  $\mathbf{R}$  pour un comportement donné. Dans cette étude, nous utilisons un modèle de Bingham dont les paramètres sont déterminés pour permettre une corrélation optimale entre la réponse du modèle et un triplet de points expérimentaux. Pour chacun de ces triplets, la vitesse de cisaillement moyenne  $\mathbf{R}$  et le taux de cisaillement moyen associé  $\tau$  sont évalués à partir des équations (2) et (3) :

$$\tau = K_p + \mu \mathbf{R} \quad (3)$$

avec  $K_p$  le seuil plastique et  $\mu$  la viscosité plastique déterminés selon la méthode décrite ci-après. La courbe d'écoulement équivalente du fluide testé est obtenue en reliant l'ensemble des couples  $(\mathbf{R}_i, \tau_i)$  ainsi déterminés. Le principe d'une telle construction est présenté sur la figure 1.

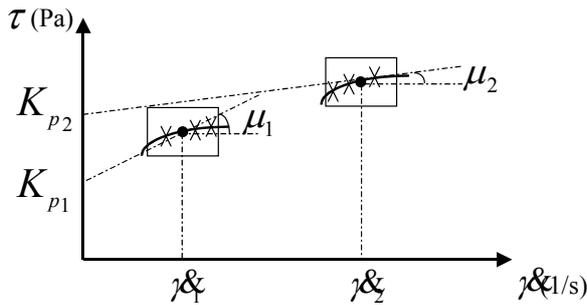


Figure 1 : principe de construction de la courbe d'écoulement équivalente

## 2.2 Méthode

Nous considérons un comportement rhéologique de type Bingham. Cette solution, dont l'équation (4) donne l'expression dans le repère réduit  $F^*(h/R) = -Fh/\pi R^3$  [1], combine la solution d'un comportement plastique [2], la solution d'un comportement visqueux Newtonien et un terme de fretage [2].

$$F^* = \frac{2}{3} K_p + \frac{2}{\sqrt{3}} K_p \frac{h}{R} + \frac{3\mu \mathbf{R}}{2R} \left( \frac{R}{h} \right)^2 + \alpha K \frac{h}{R} \quad (4)$$

La solution est développée pour des conditions de pression nulle à la périphérie des plateaux et des conditions d'adhérence à l'interface pâte/plateaux. A partir de la méthode inverse d'identification [1], une évaluation des paramètres  $K_p$ ,  $\mu$  et  $\alpha K$  est réalisée en confrontant la solution analytique (Eq.(4)) et la réponse expérimentale  $F^*(h/R)$ . Cependant dans notre étude, ces paramètres sont déterminés à partir d'un triplet de points de données expérimentales [3]. L'étape suivante consiste à identifier la vitesse de

cisaillement moyenne en traitant le cas d'un fluide de Bingham [1,4,5]. L'équation (2) devient alors:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{K_p}{\mu} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3\beta + 8g}{12\beta}} - \frac{1}{4} \right) \quad (5)$$

avec  $\beta$  un paramètre adimensionnel qui dépend des paramètres du comportement et de la géométrie de l'écoulement. Il est défini en fonction du nombre de Bingham  $g$  [4] et s'exprime par [5]

$$\beta = \sqrt{2} \sqrt{(3g+2)} \sin \left[ \frac{1}{3} \tan^{-1} \left( \frac{2\sqrt{2}(3g+2)^{1/2} \sqrt{\frac{g}{(3g+2)^3}}}{3g\sqrt{(3g^2+6g+4)}} \right) \right] \quad (6)$$

$$\text{avec } g = \frac{\mu \mathbf{R}}{K_p h^2} \quad (7)$$

Cette analyse des données de l'écoulement de compression est affinée par l'intégration d'un calcul itératif. Le détail de l'algorithme de calcul est développé dans [6]. Cette étude présente également la validation de la méthode par l'identification complète de fluides modèles (Newtonien, plastique, loi puissance, Bingham) dont les enregistrements associés aux écoulements adhérents ont été simulés. Cette technique de dépouillement est à présent mise en œuvre afin d'identifier le comportement d'un mélange de cokes broyés saturé d'un fluide hydrocarbure. Afin d'assurer la construction par partie de la courbe d'écoulement équivalente [3], il est nécessaire de réaliser des essais pour différentes vitesses de compression.

## 3. Expériences

### 3.1 Pâtes

Les échantillons sont fabriqués par SGL CARBON SA. Ils correspondent à un mélange de coke de diamètre inférieur à 3 mm avec une composition de type industrielle. Les échantillons sont moulés à chaud par un compactage léger, après un malaxage standard. Ils présentent une hauteur  $h$  égale à leur rayon  $R$ .

### 3.2 Conditions d'essais

Les échantillons sont réchauffés au préalable par un étuvage non ventilée prolongé à la température de l'essai. Une enceinte thermostatée, réglée à la température de consigne, permet de réaliser les essais de compression dans des conditions thermiques contrôlées. Le préchauffage des plateaux est obtenu à l'aide de résistances électriques. Durant l'essai, les paramètres suivants sont évalués :

- (i) La température de l'enceinte et des plateaux,

- (ii) L'effort de compression, la hauteur de l'échantillon, et la vitesse de compression,
- (iii) La fragmentation de l'échantillon (l'influence de ce phénomène ne sera pas développée dans cette étude).

### 3.3 Programme expérimental

Le programme expérimental repose sur l'étude de l'influence du dosage en fluide saturant et de la température. La quantité de fluide saturant est croissante du mélange (a) vers le mélange (c). Les plateaux sont striés ou rectifiés de façon à étudier le comportement intrinsèques des mélanges et le comportement à l'interface pâte/paroi. Trois vitesses d'essai sont retenues. Les paramètres variables exploités sont présentés dans le tableau 1. La géométrie initiale des échantillons et celle des plateaux sont imposées. Les rayons des plateaux varient de 25 à 50 mm.

mélange	a	b	c
T° d'essai (°C) +/- 4°C	95	110	125
Vitesse d'essai (mm/s)	0,018 (l)	0,176 (m)	0,665 (r)

Tableau 1 : paramètres expérimentaux

## 4. Résultats

### 4.1 Cas des écoulement adhérents : Influence de la température et de la composition

Les figures 2, 3 et 4 présentent les courbes d'écoulement équivalentes établies à partir des données de compression des trois mélanges pour les trois températures d'essai. Ces courbes sont obtenues pour une large gamme de vitesse de cisaillement moyenne et par l'association des tracés dédiés à chaque vitesse d'essai. L'optimisation du tracé des courbes d'écoulement équivalentes est obtenue par une sélection pertinente des triplets de points expérimentaux. Cependant, des phénomènes perturbateurs tels que le bruit expérimental et le choix de la gamme optimale des valeurs de h/R à exploiter subsistent. De plus, la lente stabilisation de l'écoulement en début d'essai pénalise l'exploitation de cette partie de l'enregistrement. Par conséquent, l'ensemble des points construits pour de très faibles valeurs de vitesse de cisaillement moyenne n'est pas caractéristique. Pour l'analyse du comportement des mélanges testés, nous nous limitons à l'ensemble des données se trouvant dans la partie droite du segment en pointillé présent sur les figures 2 à 4. Dans ce domaine, les courbes provenant des essais à différentes vitesses sont complémentaires. Elles peuvent être modélisées par un modèle d'Herschel-Bulkley. Les paramètres constitutifs de ce modèle

sont alors estimés et leurs valeurs sont consignés dans le tableau 2.

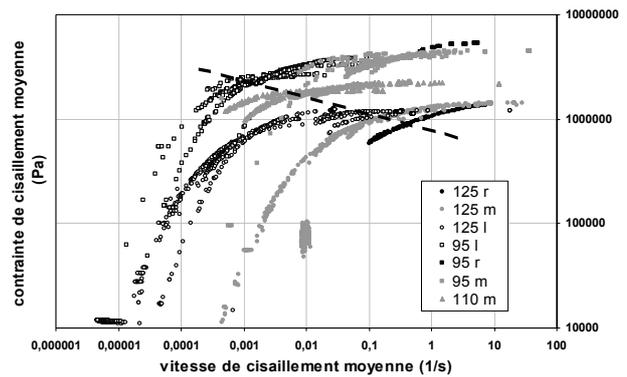


Figure 2 : Courbes d'écoulement équivalentes du mélange (a) - influence de la température d'essai

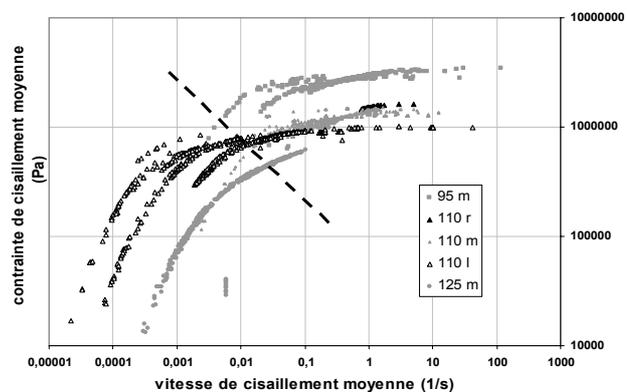


Figure 3 : Courbes d'écoulement équivalentes du mélange (b) - influence de la température d'essai

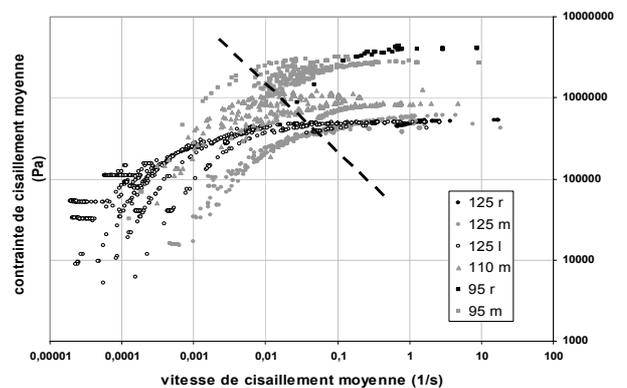


Figure 4 : Courbes d'écoulement équivalentes du mélange (c) - influence de la température d'essai

Les résultats mettent en évidence que, d'une part, l'augmentation de la quantité de fluide saturant (de a vers c) réduit les valeurs de seuil d'écoulement et de consistance. De plus, cette constatation est identique pour chacun des trois mélanges lorsque la température d'essai augmente. Les valeurs d'index d'écoulement ne présentent pas de tendance. Ces résultats sont directement exploitables pour optimiser le process d'extrusion utilisé pour la mise en forme de tels mélanges.

	Température (°C)	Consistance ( $10^6 \text{ Pa.s}^n$ )	Index n	Seuil (Pa)
<b>a</b>	95	4.2	0.08	600000
	110	2.45	0.06	200000
	125	1.23	0.07	125000
<b>b</b>	95	2.72	0.14	200000
	110	1.11	0.08	75000
	125	1.05	0.24	40000
<b>c</b>	95	2.93	0.15	150000
	110	0.88	0.10	100000
	125	0.53	0.08	75000

Tableau 2 : Récapitulatif des valeurs des paramètres constitutifs obtenus par la modélisation des courbes d'écoulement équivalentes

#### 4.2 Cas des écoulement glissants : Influence de la température et de la composition

Les données d'essais de compression avec des plateaux rectifiés ne peuvent être analysées par la méthode précédente. En effet, le calcul de la vitesse de cisaillement moyenne n'est plus licite.

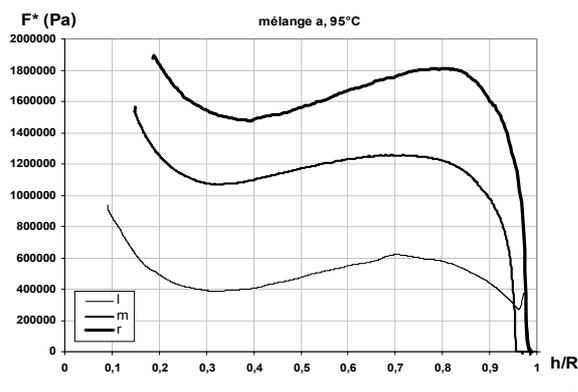


Figure 5 : Mélange a – essais plateaux rectifiés – 95 °C

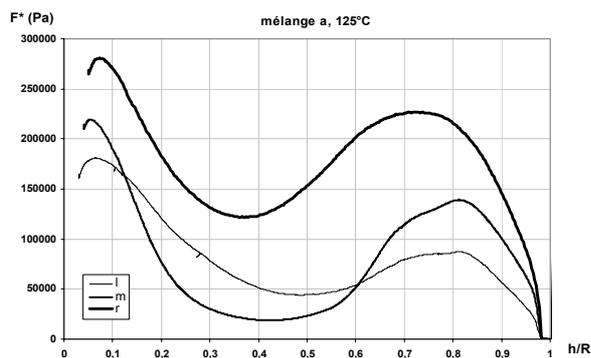


Figure 6 : Mélange a – essais plateaux rectifiés – 125 °C

Cependant, l'étude globale de tels essais dans le repère  $F^*(h/R)$  permet de constater que, comme le montrent les figures 5 et 6, un effet de la vitesse d'essai, significatif du caractère glissant des mélanges à l'interface, est noté. L'augmentation de la température d'essai réduit les efforts mis en jeu. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de fluide

saturant ne modifie pas les efforts nécessaires à la mise en écoulement des échantillons. Cependant, les valeurs de seuil de friction et de plasticité s'en trouvent apparemment réduites.

#### 5. Conclusion

Le comportement rhéologique d'un mélange de cokes broyés saturé d'un fluide hydrocarbure a été étudié au moyen de l'essai de compression. L'analyse proposée de cet essai pour des conditions d'adhérence de la pâte aux plateaux conduit au tracé point par point de la courbe d'écoulement équivalente du mélange testé. La modélisation de ces courbes pour chaque mélange permet d'étudier l'influence du dosage du fluide saturant et de la température d'essai sur le comportement et les paramètres constitutifs. D'autre part, l'utilisation de plateaux rectifiés met en évidence le caractère glissant avec frottement des mélanges, également dépendant de la teneur du fluide saturant et la température d'essai. L'analyse de ce comportement à l'interface doit cependant être approfondie, et la construction de la solution de l'écoulement d'un fluide de Bingham glissant présentant une loi de glissement de type seuil constitue une perspective de travail dans ce sens.

#### Références

- [1] Lanos, C. Méthode d'identification non viscosimétrique de comportements de fluides, thèse INSA Rennes (1993).
- [2] Roussel, N., Lanos, C., Plastic fluid flow parameters identification using a simple squeezing test, *Appl. Rheol.* 13:3 (2003) 132-141.
- [3] Estellé, P., Lanos, C., Mélinge, Y, Servais, C., Le test de compression simple : mise en œuvre sur un analyseur de texture et exploitation en présence de fluides viscoplastiques, *Rhéologie* 3 (2003) 39-45.
- [4] Covey, G.H., Application of the parallel-plate plastometer to brown coal rheometry, thèse Melbourne Australie (1977).
- [5] Roussel, N., Analyse des écoulements de fluides homogènes complexes et plastiques diphasiques : application à l'essai de compression simple, thèse INSA Rennes (2001).
- [6] Estellé, P., Lanos, C., Mélinge, Y, Servais, C., Equivalent flow curve for the squeeze flow of viscoplastic fluids, soumis au *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2003.

# **Influence du traitement de surface de fibres de verre sur la rhéologie et la réaction de réticulation d'un pré-imprégné SMC. Conséquences sur l'aspect de surface des pièces SMC**

V. Feuillade<sup>1</sup>, J.C. Quantin<sup>1</sup>, A. Bergeret<sup>1</sup>, A. Crespy<sup>2</sup> et C. Metra<sup>3</sup>

*1. Ecole des Mines d'Alès, Centre des Matériaux de Grande Diffusion,  
6 avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex, France*

*2. Université de Toulon et du Var,  
Bât. R118, BP 132, 83957 La Garde Cedex, France*

*3. Saint-Gobain Vetrotex International,  
767 quai des Allobroges, BP 929, 73009 Chambéry Cedex, France*

**Résumé :** Les matériaux composites SMC (Sheet Molding Compound) sont composés d'une matrice polyester insaturé, d'un additif thermoplastique anti-retrait, de charges minérales et de renfort fibreux. Ils trouvent leur application dans le domaine de l'industrie automobile en tant que pièce d'aspect de surface. Toutefois, pour des cadences de production élevées, il est difficile d'obtenir un aspect de surface type classe A (sans défauts de surface). Dès lors, il apparaît indispensable de mieux appréhender les mécanismes de formation de ces défauts de surface. Le comportement rhéologique du matériau SMC, lors du procédé de moulage, peut être un des paramètres clés de l'état de surface d'une pièce SMC. En effet, ce procédé requiert une compression à chaud de la matière SMC (appelée aussi pré-imprégné) permettant ainsi son fluage et sa réticulation. Ces paramètres peuvent donc modifier la qualité de surface d'une pièce SMC et être influencés par la composition du matériau SMC notamment par la fibre de verre et plus particulièrement son traitement de surface. Dans le cadre de ce travail, il a été décidé de focaliser notre étude sur l'influence de ce traitement du point de vue du comportement rhéologique et de la réticulation des pré-imprégnés SMC. L'étude a considéré une matrice et différentes fibres de verre. Les fibres choisies permettent d'obtenir différents aspects de surface des pièces finales. Les résultats mettent en avant certains mécanismes. Les paramètres principaux qui pourraient influencer le comportement rhéologique des pré-imprégnés SMC sont les caractéristiques des fibres de verre comme la raideur, la solubilité de l'ensimage. Ainsi il a été possible de corrélérer l'aspect de surface avec la rhéologie des matériaux et les caractéristiques des fibres de verre. Cette approche apparaît être une aide essentielle dans la compréhension d'apparition des défauts de surface sur les matériaux composites SMC.

**Mots-clés :** Composites, SMC, Fibres de verre, Traitement de surface, Rhéologie, Aspect de surface

**Abstract:** The SMC composite materials (Sheet Moulding Compound) are constituted of an unsaturated polyester matrix, a low-profile additive, mineral fillers and fibrous reinforcement. They are used in automotive industry to make surface aspect panels. But, for high production rates, it is difficult to obtain a Class A surface (without defects). Thus, it appears important to have a better understanding of the formation mechanisms of these surface defects. The rheologic behaviour of the SMC material, during the moulding process, could be one of the key parameters of the SMC surface aspect. Indeed, this process requires a hot compression at a high temperature of the SMC material (called pre-pregs) allowing its flow and its reticulation. These parameters could modify the SMC panel surface quality and be influenced by the SMC material composition as the glass fibre and moreover its sizing. In this work, it has been decided to focus the study on the sizing influence in term of SMC pre-pregs rheologic and reticulation behaviours. The study has considered one matrix and different glass fibres. The used fibres give different SMC panel surface aspects. The results put onwards some mechanisms. The principal parameters, which could influence the SMC pre-preg rheologic behaviour, are the glass fibres characteristics as stiffness, sizing solubility. Thus, it has been possible to correlate the surface aspect with the materials rheology and the glass fibres characteristics. This approach appears as an useful tool in the surface defects apparition understanding on the SMC composites.

## 1. Introduction

Les Sheet Molding Compound, ou SMC (fibre de verre, matrice polyester insaturé, charges) sont apparus dans les années 70 pour des applications dans les secteurs de l'industrie électrique (coffrets et boîtiers) et de l'automobile (parements, carrosserie). Ils n'ont cessé de progresser depuis et représentent aujourd'hui environ 30% de la production annuelle de composites en Europe, soit environ 300 000 tonnes. Ceci est dû, en particulier, à leur facilité de mise en œuvre, leur bonne résistance thermique (passage en cataphorèse possible), leurs bonnes propriétés mécaniques, leur stabilité dimensionnelle, leur potentiel de mise en peinture dans les gammes classiques automobiles. Toutefois, l'inconvénient de ces matériaux est l'apparition de défauts à la surface des pièces moulées (ondulations, piqûres, cratères et cloques). Un des paramètres clés à l'origine de ces défauts est l'imprégnation des fibres de verre par la matrice, lors de la fabrication des pré-imprégnés SMC. La mise en œuvre des SMC en moulage par compression met aussi en avant l'influence du fluage de la matière dans le moule [1] et des composants de la matrice sur sa cinétique de réticulation [2]. Toutefois, ce fluage est aussi dépendant du niveau d'imprégnation des fibres par une matrice donnée. Par conséquent, il paraît important d'étudier l'influence du traitement de surface des fibres sur le fluage de la matière mais aussi sur les propriétés rhéologiques des pré-imprégnés lors de la cuisson et du fluage. Ceci permettrait de mieux appréhender les problèmes rencontrés lors du moulage des pièces SMC de type Classe A (sans défaut de surface).

## 2. Matériaux et techniques expérimentales

### 2.1 Matériaux

Quatre fibres de verre à application SMC ont été fournies par Saint-Gobain Vetrotex International, Chambéry. Ces fibres de verre ne diffèrent que par leurs traitements de surface (ou ensimages). Elles seront numérotées de 1 à 4. La qualité de surface des pièces moulées à l'aide d'une presse à compression (Rhône Alpes Systems, Compositec, Le Bourget du Lac), est donnée dans le tableau 1.

Une matrice polyester insaturé fournie par Ashland, Italie a été utilisée pour étudier l'influence des quatre fibres de verre.

Fibre	Indice Diffracto	Piqûres	Cloques	Cratères
1	105,9 ± 11,0	1,4 ± 2,1	10,8 ± 5,8	0

2	140,8 ± 8,9	0,7 ± 0,8	5,2 ± 4,0	0
3	126,0 ± 12,1	1,0 ± 1,3	8,0 ± 7,0	0,2 ± 0,4
4	166,4 ± 12,5	0	1,0 ± 1,1	0

Tableau 1. Qualité de surface des pièces SMC moulées.

### 2.2 Techniques expérimentales

Les techniques utilisées ont permis d'étudier le comportement rhéologique et le fluage des pré-imprégnés SMC. Les propriétés rhéologiques ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre Ares équipé d'une géométrie plateau/plateau parallèle. Pour s'affranchir de tout phénomène de glissement (présence de fibres), des plateaux dentelés de 25 mm ont été utilisés (figure 1). Les échantillons ont été sollicités en cisaillement à une fréquence de 1 Hz et un taux de déformation de 2 %. La cinétique de réticulation du pré-imprégné SMC étant trop rapide, les échantillons ont donc été placés à 30 °C et soumis à une rampe de 15 °C/min pour atteindre 150 °C. Le fluage a été évalué par compression à température ambiante de flans carrés de pré-imprégnés (15 cm \* 15 cm \* ≈ 2,7 mm) à l'aide d'une presse à compression 3R (figure 2). Le matériau est soumis à une rampe de 20 kN/s pour atteindre une force constante de 40 kN durant l'essai.

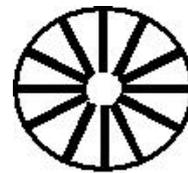


Figure 1. Plateau dentelé



Figure 2. Presse à compression 3R.

### 3. Résultats

#### 3.1 Propriétés rhéologiques des pré-imprégnés

Les résultats présentés sur les figures 3 et 4 montrent l'évolution de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la température et du temps pour les 4 pré-imprégnés. Des comportements similaires sont observés. Il semblerait donc que les fibres n'aient aucune influence sur la réaction de réticulation. Aussi, lors de la cuisson, la cinétique de la réaction est gouvernée par la pâte indépendamment de la nature des fibres.

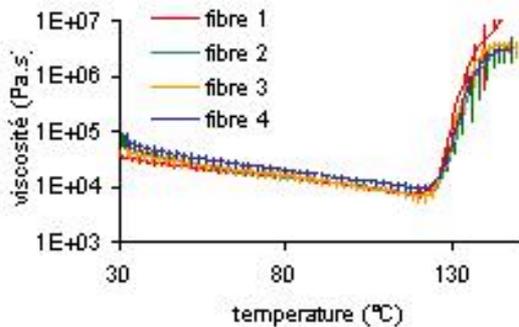


Figure 3. Courbes  $\eta^*$  en fonction de la température

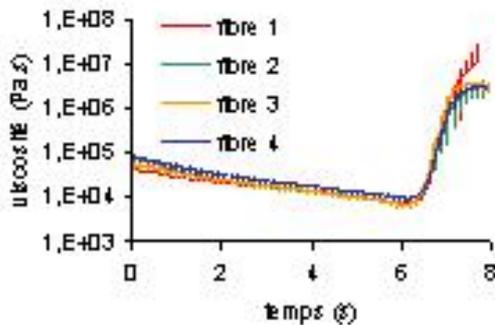


Figure 4. Courbes moyennes de  $\eta^*$  en fonction du temps

#### 3.2 Fluage par compression des pré-imprégnés

Les essais ont été réalisés en appliquant une force constante de 40 kN pendant 180 s sur le pré-imprégné. On mesure par ailleurs le déplacement du plateau mobile. On calcule la déformation selon l'axe de compression par la relation :

$$\varepsilon(t) = -\ln(h(t)/h_0)$$

où  $h_0$  représente l'épaisseur initiale du pré-imprégné et  $h(t)$  son épaisseur à chaque instant  $t$  de la compression.

L'ensemble des résultats est représenté par la figure 5. Ainsi, plus un pré-imprégné s'écoule facilement plus la pente de la courbe est élevée. Les différences de comportement en compression observées peuvent être attribuées aux forces de frottement entre les

fibres. Les courbes  $\varepsilon(t)$  de la figure 5 présentent 2 parties quasi rectilignes avec une rupture de pente qui correspond au début du palier de force à 40 kN. La détermination de la pente dans la seconde partie de la courbe  $\varepsilon(t)$ , évoquant un matériau de Maxwell, permet de calculer la pseudo viscosité  $\eta_p$  du matériau (tableau 2).

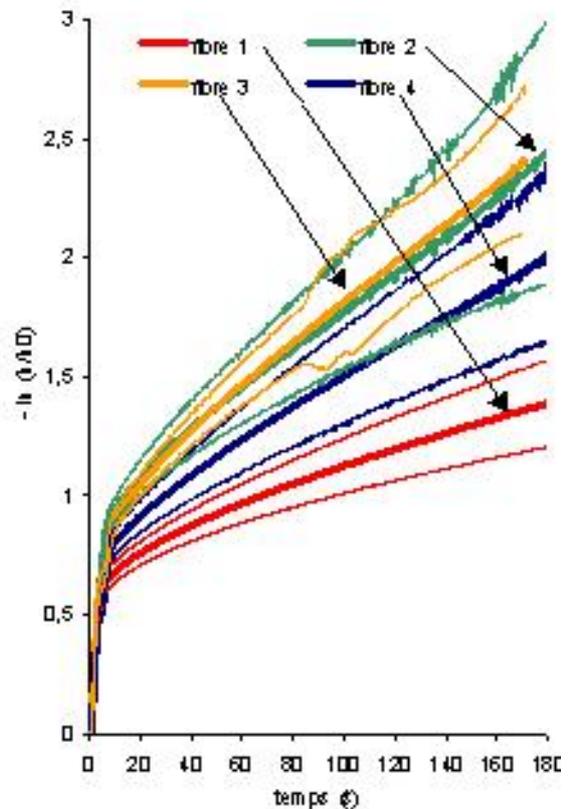


Figure 5. Courbes moyennes de fluage des différents pré-imprégnés (+ ou - 1 écart type)

Fibre	Pente (s <sup>-1</sup> )	$\eta_p$ (10 <sup>10</sup> Pa.s)
1	0,0037 ± 0,0008	4,80
2	0,0081± 0,0029	2,19
3	0,0085 ± 0,0016	2,09
4	0,0065 ± 0,0018	2,74

Tableau 2. Propriétés rhéologiques des pré-imprégnés

Les matériaux 2 et 3 apparaissent moins visqueux que le matériau 1. Pour des conditions de compression identiques et une pâte de formulation constante, il est observé des différences de pseudo viscosité. Aussi, les caractéristiques des fibres influenceraient fortement le comportement rhéologique des pré-imprégnés.

### 3.3 Analyse en Composantes Principales

Pour une meilleure compréhension de l'influence des paramètres physiques des fibres sur le comportement rhéologique des systèmes étudiés, l'Analyse en Composantes Principales a été utilisée (tableau 3). Elle a pour but de fournir une visualisation graphique mettant en évidence : les relations de cause à effet entre des variables, et les variables indépendantes. Le diagramme ACP se représente sous forme de deux cercles concentriques, autour d'un centre de gravité G, de rayons  $r = 0,7$  et  $1$ .  $r$  est le coefficient de corrélation (figure 7). Par définition, il est assimilable au cosinus d'un angle. Les variables significatives se trouvent entre ces deux cercles. Les corrélations pouvant être mises en évidence sont les suivantes : deux facteurs corrélés positivement forment un angle aigu, deux facteurs indépendants forment un angle de  $90^\circ$  et deux facteurs corrélés négativement forment un angle obtus.

	Fibre			
	1	2	3	4
Indice Diffracto	105,9	140,8	126,0	166,4
Nombre de piqûres	1,4	0,7	1,0	0
Nombre de cloques	10,8	5,2	8,0	1,0
Nombre de cratères	0	0	0,2	0
Viscosité apparente ( $10^{10}$ Pa.s)	4,80	2,19	2,09	2,74
Raideur (mm)	150	135	137	156
Perméabilité ( $l/s/m^2$ )	951	815	795	1103
Solubilité dans le styrène(%)	64	56	61	50

Tableau 3. Matrice de l'ACP

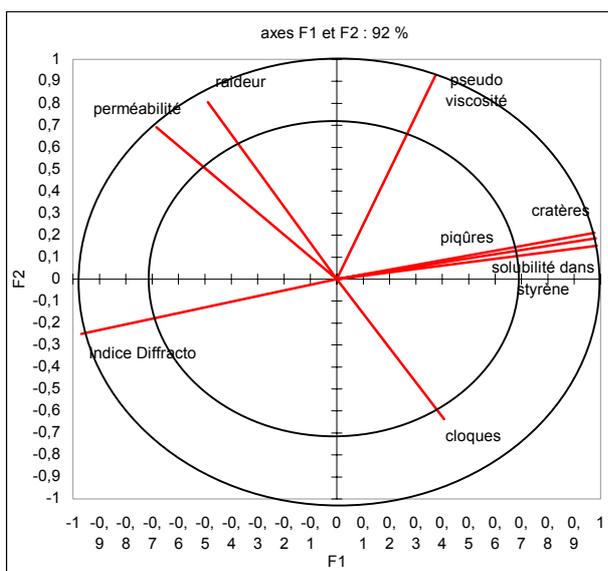


Figure 6. ACP des caractéristiques de fibres de verre

Les résultats montrent que les caractéristiques des fibres de verre influencent de façon positive la viscosité apparente des pré-imprégnés puisque les angles formés sont inférieurs à  $90^\circ$ . Ainsi, plus la perméabilité et la solubilité sont importantes, et la raideur élevée, plus la viscosité du matériau est grande. Si l'on considère l'influence de la viscosité apparente sur la qualité de surface, il apparaît des corrélations positives (viscosité / piqûres, cratères) et négatives (viscosité / indice Diffracto, cloques). Par conséquent, les effets sont controversés. Un faible indice Diffracto et peu de cloques sont obtenus avec une viscosité élevée. En effet, une faible viscosité peut causer une orientation des fibres résultant en des ondulations de surface [3]. Dans le même temps le nombre de piqûres et de cratères augmentent. C'est pourquoi il est nécessaire d'ajuster au mieux la viscosité du matériau afin de minimiser le nombre de défauts [3].

### 4. Conclusions

Cette étude avait pour but d'évaluer l'influence du traitement de surface des fibres de verre sur le fluage de la matière au cours de la compression ainsi que sur les propriétés rhéologiques des pré-imprégnés SMC. Il n'apparaît aucune influence du traitement de surface des fibres sur la réticulation du pré-imprégné SMC. Cette dernière n'est gouvernée que par la pâte SMC. Toutefois, il a été possible de différencier les pré-imprégnés SMC par leur viscosité apparente au cours de la compression. Grâce à l'Analyse en Composantes Principales, il a été possible d'évaluer l'influence des paramètres physiques des fibres de verre sur cette viscosité, mais aussi d'apprécier l'influence de cette dernière sur la qualité de surface des pièces SMC. Il apparaît des effets controversés. Une viscosité élevée engendre un faible indice Diffracto et peu de cloques mais génère des piqûres et des cratères. Par conséquent, l'optimisation de la viscosité du matériau SMC est indispensable pour ce type d'application.

- 1 P. Dumont, L. Orgéas, S. Le Corre, D. Favier, « Anisotropic viscous behavior of sheet molding compounds (SMC) during compression molding », International Journal of Plasticity, 2000, vol. 19, pp. 625-646
- 2 J. M. Kenny, M. Opalicki, « Processing of short fibre/thermosetting matrix composites », Composites Part A, 1996, vol. 27 A, pp. 229-240
- 3 W. Mellian, « Troubleshooting thought process », in Sheet Molding Compounds Science and Technology, Edited by Hamid G. Kia, 1993, Chap. 11, pp. 196-210

# Micelles géantes chargées de tensioactifs geminis

Martin IN

*Groupe de Dynamique des Phases Condensées, UMR 5581 CNRS-UM2, Montpellier.*

**Résumé :** Les propriétés viscoélastiques de solutions de micelles géantes chargées obtenues à partir de tensioactifs geminis et de leurs homologues oligomériques, ont été étudiées. La viscosité tout comme le temps de relaxation terminal varient de façon non-monotone avec la concentration en tensioactif, alors que la longueur des micelles augmente continûment avec la concentration. Le maximum observé correspond à une transition dans le mode de relaxation concomitante à l'établissement des enchevêtrements entre micelles. La dépendance en température de la concentration d'enchevêtrement permet une estimation du paramètre de croissance des micelles.

**Mots-clés :** Micelles géantes, tensioactifs geminis, rhéologie.

**Abstract:** The viscoelastic properties of wormlike micelles of gemini surfactants in water are reported. Zero shear viscosity and the relaxation time vary non-monotonously with the concentration of surfactant, although the length of the wormlike increases continuously. The maximum is interpreted as a transition in the relaxation mode due to the onset of the fully entangled regime. The temperature dependence of the entanglement concentration gives a good estimate the end cap energy.

## 1. Introduction

Les micelles géantes sont des auto-assemblages unidimensionnels et cylindriques de tensioactifs. Leurs solutions aqueuses présentent des propriétés rhéologiques analogues à celles des solutions de polymères [1]. Elles sont utilisées pour le contrôle de la rhéologie de produits de consommation courante ou encore comme fluide de fracturation dans l'extraction pétrolière [2]. Les micelles géantes sont des polymères à l'équilibre dont les caractéristiques dépendent des conditions du milieu. Leur longueur résulte d'un équilibre dynamique entre des processus de scission et de recombinaison et se trouve très influencée par des variables d'états telles que la température, la concentration ou toute autre variable de composition. Cela offre des possibilités très variées en terme de formulation, mais rend difficile la compréhension fine de leur comportement rhéologique.

Les tensioactifs geminis et leur homologues oligomériques permettent d'obtenir des micelles géantes sans addition de sel ni de cosurfactant. Ils sont constitués de plusieurs entités amphiphiles reliées entre elles au niveau des têtes polaires [3]. Nous nous intéressons plus particulièrement aux oligomères de tensioactifs cationiques, constitués d'ammoniums quaternaires reliés entre eux par des chaînes aliphatiques, appelé espaceurs. Les contre-ions sont des bromures. La longueur de l'espaceur contrôle la courbure spontanée des auto-assemblages [3]. Pour des espaceurs comportant deux à quatre groupements méthylène, des micelles cylindriques extrêmement longues sont obtenues à des

concentrations faibles. Les tensioactifs geminis (dimères) sont désignés par m-s-m, où m est le nombre d'atomes de carbone dans les chaînes grasses et son nombre dans l'espaceur. Des micelles géantes présentant des jonctions à trois branches ont été mises en évidence dans le trimère 12-3-12-3-12 [4] et des solutions contenant des micelles géantes circulaires ont été obtenues avec le tetratmère 12-3-12-4-12-3-12 [5]. Les tensioactifs geminis fournissent des systèmes intéressants pour l'étude de la dynamique des polymères à l'équilibre, chargés [6, 7], où les effets électrostatiques et l'affinité des contre-ions pour les interfaces micellaires, ont une grande influence sur les propriétés rhéologiques.

## 2. Rhéologie des solutions aqueuses de micelles géantes

### 2.1 Croissance des micelles géantes

La croissance des micelles géantes résulte d'un compromis entre la courbure préférentielle (cylindrique) et l'entropie de mélange du système [8]. Afin de préserver les chaînes grasses de tout contact avec l'eau, les auto-assemblages cylindriques de tensioactifs sont nécessairement terminés par deux calottes hémisphériques dont la courbure est deux fois plus élevée que celle de la partie cylindrique. Les tensioactifs des calottes ont un potentiel chimique plus élevé que ceux qui occupent la partie cylindrique. La croissance des micelles résulte de la distribution des tensioactifs entre ces deux états, selon la statistique de

Boltzmann, mais elle est tempérée par la réduction concomitante d'entropie de mélange du système. Il en résulte une dépendance en concentration  $C$  et en température  $T$  de la longueur moyenne  $\langle L \rangle$  exprimée par l'équation suivante:

$$\langle L \rangle \approx C^{1/2} \exp[E_c / 2k_B T] \quad (1)$$

Le paramètre de croissance  $E_c$  correspond à l'excès de potentiel chimique des tensioactifs qui occupent les extrémités hémisphériques. Il dépend de la structure moléculaire des tensioactifs, mais également de l'environnement physico-chimique du milieu et notamment la force ionique. Dans le cas des tensioactifs ioniques à faible force ionique,  $E_c$  dépend donc directement de  $C$ .

## 2.2 Viscoélasticité des solutions de micelles géantes

Les solutions de micelles géantes ont des propriétés rhéologiques analogues à celles des solutions de polymères. On observe un module élastique au plateau, une région terminale. En revanche leur spectre de relaxation est moins dispersé que celui des polymères classiques. Il est même fréquemment caractérisé par un temps unique (comportement Maxwellien) [1]. Le caractère labile des micelles géantes a été très tôt invoqué pour expliquer ces observations [9]. Shikata *et al.* rendent bien compte du comportement Maxwellien en considérant le modèle du réseau transitoire [10]. Dans ce cas le temps de relaxation mécanique  $\tau$  correspond à l'inverse de la fréquence de rupture des jonctions du réseau,  $\tau_b$ . La diffusion joue un rôle mineur. Cates a montré que le caractère Maxwellien n'impliquait pas nécessairement l'absence de diffusion [11]. Le couplage de phénomènes de scission rapides à la reptation lente ( $\tau_{rep} \gg \tau_b$ ) aboutit également à un spectre de relaxation monodisperse, où le  $\tau = \langle \tau_{rep} \tau_b \rangle^{1/2}$ . Pratiquement, les contributions relatives des processus de diffusion par rapport aux événements de scission est délicate à mesurer.

## 3. Viscoélasticité des solutions de geminis

Nous avons étudié la viscoélasticité linéaire des solutions aqueuses de tensioactifs geminis à différentes concentrations, différentes températures et différentes conditions de salinité. Des rhéogrammes typiques sont présentés figure 1. La viscosité à cisaillement nulle, le temps de relaxation terminal, et les propriétés élastiques ont été déterminées de ces rhéogrammes de différentes façons et selon les équations suivantes:

$$\eta_0 = G'' / \omega \Big|_{\omega \rightarrow 0}$$

$$G_0 = G' \Big|_{\omega \rightarrow \infty}, 1/J_0 = G' / G''^2 \Big|_{\omega \rightarrow 0},$$

$$\langle \tau \rangle = 1/\omega \Big|_{G'=G''}, \langle \tau \rangle_w = J_e \eta_0, \langle \tau \rangle_n = \eta_0 / G_0 \quad (2)$$

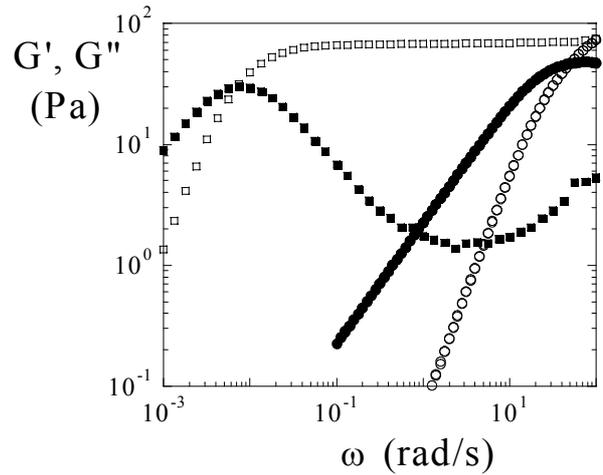


Figure 1: Module de perte (symboles pleins) et module de stockage (symboles vides) de solutions aqueuses de dimère 12-3-12 (9%, cercles) et de trimère 12-3-12-3-12 (5%, carrés) à 25 °C.

## 3.1 Variation non-monotone de la viscosité avec la concentration

La dépendance en concentration de la viscosité à cisaillement nul varie de façon non monotone avec la concentration en tensioactif. Ce résultat est fréquemment observé dans le cas de micelles géantes chargées [6, 12].

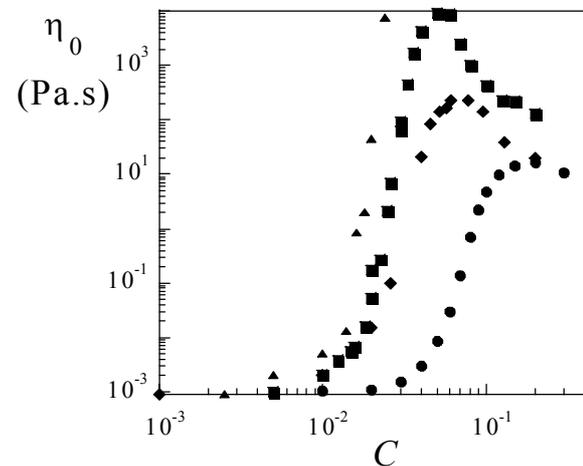


Figure 2: Viscosité à cisaillement nul de solutions aqueuses d'oligomères de tensioactifs en fonction de la fraction massique  $C$ . 12-3-12 (●), 12-2-12 (◆), 12-3-12-3-12 (■), et 12-3-12-4-12-3-12 (◻) à 25 °C. Les données correspondant au 12-2-12 proviennent du tableau de la référence 6.

La partie fortement croissante reflète la croissance rapide des micelles chargées. La tendance des micelles à s'allonger est d'autant plus marquée, que l'espaceur est court, et le degré d'oligomérisation

élevé. Pour le trimère et le tétramère, la viscosité relative est de plus de  $10^7$  pour des concentrations de l'ordre du pourcent. La partie décroissante est souvent interprétée comme une décroissance de la taille des micelles [6, 7].

Les résultats présentés ci-dessous suggèrent cependant que le maximum correspond à l'établissement complet des enchevêtrements et que le mode prédominant de relaxation est probablement radicalement modifié.

### 3.2 Etablissement des enchevêtrements.

La dépendance en concentration des propriétés élastiques des micelles géantes suit fréquemment la même loi d'échelle que celle observée pour les polymères ( $G_0 \sim C^{9/4}$ ). Une étude approfondie sur une plus large gamme de concentration met en évidence un régime à basse concentration où l'élasticité est plus faible que celle attendue.

Nous avons interprété cette observation, par le fait qu'à basse concentration une partie seulement des micelles est enchevêtrée (il faut garder à l'esprit que les solutions de micelles géantes sont des systèmes très polydisperses). Une fraction seulement des tensioactifs introduits est élastiquement active [3,4]. La concentration à partir de laquelle les données expérimentales coïncident avec la courbe universelle correspond au moment où la majorité des micelles géantes deviennent de taille supérieure à la maille du réseau [3,4].

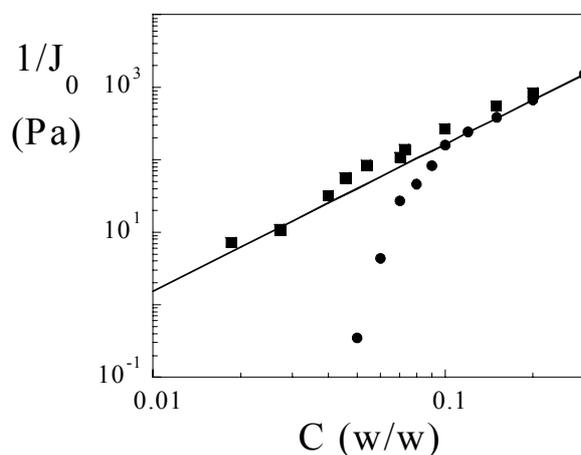


Figure 3: Dépendance en concentration des propriétés élastiques de solutions aqueuses de dimère 12-3-12 dans l'eau (●) et dans l'eau salée (0,1M KBr) (■) à 25° C. La ligne pointillée correspond à la loi d'échelle en  $C^{9/4}$ .

Cette hypothèse avait été émise par Shikata *et al.* [10] sans avoir retenu beaucoup l'attention. Pour étayer cette idée, les conditions du milieu ont été modifiées afin de favoriser la croissance des micelles géantes. En baissant la température ou en

augmentant la concentration en sel, on constate effectivement que la loi d'échelle est suivie à plus faible concentration.

Il est à noter que l'allongement des micelles par addition de sel ne produit pas nécessairement une augmentation de la viscosité. Nous avons pu observer une augmentation de la viscosité consécutive à l'addition de sulfate de sodium. En revanche l'addition de bromure de potassium peut se traduire, dans une certaine gamme de concentration, par une diminution de viscosité. Il apparaît donc que les phénomènes de relaxation sont fortement dépendants de la physico-chimie du milieu et que probablement les phénomènes de scission prédominent sur la diffusion (cf. 3.4). Remarquons enfin, que la concentration pour laquelle toutes les micelles apparaissent enchevêtrées au regard des propriétés élastiques, correspond au maximum de la viscosité et du temps de relaxation terminal.

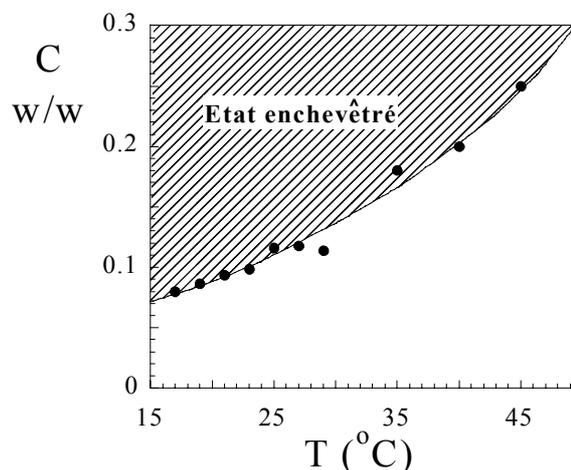


Figure 4: Diagramme d'état des solutions aqueuses de dimère 12-3-12 dans le plan concentration-température.

### 3.3 Détermination du paramètre de croissance.

Si l'on relève pour chaque température, la concentration à laquelle l'enchevêtrement est complet, on obtient le diagramme d'état présenté figure 3. Pour les polymères classiques, il est établi que la concentration d'enchevêtrement  $C_e$  variait comme  $L^{-4/5}$  [13]. En introduisant cette relation dans la loi de croissance des micelles géantes (équation 1), on obtient [14] :

$$C_e = a \exp(-2E_c/7k_B T) \quad (3)$$

Cette équation rend bien compte des résultats expérimentaux de la figure 4, et permet de déterminer que  $E_c = 44k_B T$  pour le dimère 12-3-12.

### 3.3 Rétrécissement du spectre de relaxation

Le caractère non monotone du temps de relaxation (figure 5) est encore plus marqué que pour la viscosité. Ainsi une solution de trimère à 20% relaxe aussi vite qu'une solution à 2%, alors que les micelles sont au moins trois fois plus longues. La mesure des différentes moyennes dans le spectre permet aussi de bien mettre en évidence le caractère Maxwellien ou non des solutions. On constate que le comportement ne devient Maxwellien ( $\langle\tau\rangle = \langle\tau\rangle_w = \langle\tau\rangle_n$ ) que lorsque la viscosité et le temps de relaxation passe par leur maximum.

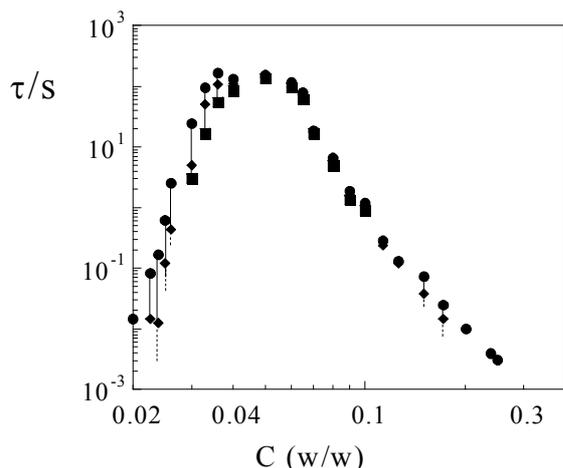


Figure 5 : Temps de relaxation terminal en fonction de la concentration pour des solutions de trimère 12-3-12-3-12.  $\langle\tau\rangle_w$  (●),  $\langle\tau\rangle$  (◆),  $\langle\tau\rangle_n$  (■). Au niveau du maximum, les trois moyennes s'égalisent, les systèmes deviennent Maxwellien.

Cette observation suggère que l'établissement des enchevêtrements se traduit par un changement du mode prédominant de relaxation [14]. Dans la partie croissante des courbes de viscosité et de temps de relaxation, les mécanismes de relaxation sont sans doute dominés par des phénomènes de diffusion, tandis que dans la partie décroissante les phénomènes de scission et de recombinaison dominant. Le comportement est alors fortement dépendant des détails physico-chimiques.

### 4. Conclusion

Sur l'exemple des tensioactifs geminis, nous avons tenté de montrer que la scission réversible peut prédominer dans les mécanismes de relaxation mécaniques de solution de micelles géantes chargées. Les processus de scission sont très dépendants de la salinité du milieu et de la nature des contre-ions. Le temps de relaxation terminal et par conséquent la viscosité peuvent s'en trouver très décorélés de la longueur des micelles. Pour la formulation, cela signifie qu'il ne suffit pas d'augmenter la taille des micelles géantes pour

augmenter la viscosité des systèmes. D'un point de vue fondamental, les geminis et leur homologues oligomériques constituent de bons systèmes modèles car ils permettent l'obtention de micelles géantes chargées, indépendamment des conditions physico-chimiques, que l'on peut alors faire varier très progressivement pour en déterminer l'influence.

[1] M. Cates et S. J. Candau, *J. Phys.: Condens. Matter* 2:933 (1990). H. Rehage et H. Hoffmann, *Molec.Phys.* 74:933 (1991).

[2] J. Yiang, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7: (2002). G.C. Maitland, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 15:301 (2000).

[3] M. In, dans *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems* (J. Texter ed.) Marcel Dekker, New York (2001) p. 59.

[4] M. In, G. G. Warr et R. Zana, *Phys. Rev. Lett.* 83:2278 (1999) ; M. In, V. Bec, O. Aguerre-Chariol et R. Zana, *Langmuir* 16:141 (2000).

[5] M. In, O. Aguerre-Chariol et R. Zana, *J. Phys. Chem. B* 103:7747 (1999).

[6] L. Magid, *J. Phys. Chem. B* 102:4064 (1998).

[7] F. Kern, F. Lequeux, R. Zana et S. J. Candau, *Langmuir* 10:1714 (1994).

[8] *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*, (W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul et D. Roux, Ed.) Springer (1994) chapitres 1 et 2.

[9] M. Löbl, H. Thurn et H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88:1102 (1984).

[10] T. Shikata, H. Hirata, et T. Kotaka, *Langmuir* 3:1081-1086 (1987) ; *Langmuir* 4:354-359 (1988) ; *Langmuir* 5:398 (1989).

[11] M. E. Cates, *Macromolecules* 20:2289 (1987).

[12] H. Hoffmann, *Adv. Colloid. Interface Sci.* 32:123 (1990).

[13] T. A. Kavassalis et J. Noolandi, *Macromolecules* 22:2709 (1989).

[14] M. In, dans *Gemini Surfactants* (R. Zana et J. Xia ed.) Marcel Dekker, New York (2003) p. 185.

# Détermination du comportement thixotrope des pâtes cimentaires

S. Jarny<sup>1</sup>, N. Roussel<sup>2</sup>, F. Bertrand<sup>1</sup>, S. Rodts<sup>1</sup>, H.T. Huynh<sup>1</sup>, R. Le Roy<sup>2</sup>,  
P. Coussot<sup>1</sup>

(1) *Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil*

(UMR 113 LCPC-ENPC-CNRS), Institut Navier, Champs sur Marne

(2) *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris*

**Résumé :** La thixotropie d'une pâte de ciment blanc est étudiée grâce à la rhéométrie associée à l'Imagerie par Résonance Magnétique. Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux obtenus numériquement à partir d'un modèle de thixotropie développé pour d'autres matériaux.

**Mots-clés :** Rhéologie, thixotropie, IRM, profils de vitesse, pâtes de ciment.

**Abstract :** Thixotropy of white cement paste is studied by Magnetic Resonance Imaging rheometry. Experimental results are compared with those obtained numerically using a thixotropy model developed for others materials.

## 1. Introduction

Avec le développement de l'utilisation de nouveaux bétons plus fluides (bétons auto-plaçants), l'étude rhéologique de ces nouveaux matériaux cimentaires s'est accrue depuis quelques années [1-4]. Et un intérêt plus particulier se porte, en ce moment, sur leurs propriétés de thixotropie [5-7]. Une meilleure compréhension de ces caractéristiques doit permettre de résoudre des problèmes de mise en œuvre.

Cette étude se consacre à la détermination des propriétés de thixotropie d'une pâte de ciment « modèle ». Les premiers résultats obtenus grâce à la rhéométrie couplée à l'Imagerie par Résonance Magnétique montrent deux régimes d'écoulement dans une géométrie Couette cylindrique. Les profils de vitesse, en régime permanent et transitoire, sont comparés à ceux déterminés numériquement à partir d'un modèle simple de thixotropie [8].

## 2. Méthodes de mesures et matériaux

### 2.1 Moyens de mesures

#### 2.1.1 Rhéométrie par IRM

Les expériences d'imagerie par résonance magnétique sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre rotatif à vitesse contrôlée avec une géométrie de Couette dont le cylindre intérieur (de rayon 4 cm et de hauteur 11,4 cm) est en rotation et le cylindre extérieur (de rayon 6 cm) reste fixe. Pour éviter les

phénomènes de glissement aux parois, les cylindres sont recouverts de papier de verre P120 (taille moyenne des grains de 150  $\mu\text{m}$ ). L'entrefer est alors de 1,86 cm. Le rhéomètre est inséré dans un Imageur par Résonance Magnétique (Bruker). Ce dernier est équipé d'un aimant à axe vertical fournissant un champ magnétique de 0,5 T (21 MHz) avec un tunnel de 40 cm de diamètre. Nous ne détaillerons pas la technique utilisée pour l'imagerie RMN, celle-ci étant décrite précisément dans [9].

#### 2.1.2 Procédure expérimentale

Avant chaque essai, l'échantillon est soumis à un précisaillement de 134 trs/min pendant 2 min. Immédiatement après, le niveau de vitesse est ramené à un niveau inférieur constant. La gamme de vitesse étudiée est de 10,3 à 103,1 trs/min.

Durant les essais d'écoulement de Couette, nous mesurons et enregistrons les profils de vitesse successifs au cours du temps, à raison d'un profil toutes les 10 s pendant 45 min environ. Pour chaque profil une nouvelle préparation a été nécessaire.

### 2.2 Matériaux

Notre matériau « modèle » doit avoir un fort caractère thixotrope, des temps caractéristiques d'observation et des propriétés intrinsèques compatibles avec l'IRM.

Tout d'abord, nous avons décidé de travailler avec un rapport  $e/c = 0,35$  correspondant à une

concentration généralement employée pour la fabrication de coulis de ciment. Nous avons choisi un ciment blanc (CEM I 52.5 N CP2 SB, Calcia), dans lequel peu d'oxydes de fer entrent dans sa composition, nous permettant de réaliser des expériences à l'IRM sans que le signal magnétique ne soit trop perturbé. Une fois l'élément principal de notre pâte choisi, il a fallu trouver les adjuvants qui allaient entrer dans sa composition finale. Après le test d'une dizaine de superplastifiants commerciaux à différentes concentrations, notre choix s'est arrêté sur l'Optima 100 (Chryso). Pour stabiliser quelque peu les propriétés de thixotropie et favoriser un bon maintien du coulis, nous avons décidé d'ajouter de la silice précipitée (ou nanosilice) sous forme aqueuse (Rhoimat CS 60 SL, Rhodia). Les concentrations de ces deux produits, calculées en extrait sec par rapport à la masse du ciment, sont respectivement de 0,7% et 2%. La pâte est préparée avec de l'eau distillée.

La poudre de ciment est progressivement incorporée à l'eau distillée additionnée du superplastifiant, puis la nanosilice est ensuite rajoutée. Cette première phase de mise en contact de tous les constituants est faite sous agitation à 260 trs/min à l'aide d'un agitateur à hélice. Après cela la vitesse d'agitation est montée à 700 trs/min pendant 15 min pour une bonne homogénéisation du mélange, puis redescendue à 260 trs/min pendant encore 15 min. Tous les essais sont commencés immédiatement après la préparation de façon à limiter les risques de vieillissement (évolution irréversible de la pâte).

### 3. Résultats

Les profils de vitesse après 30 min d'écoulement (Fig.1) présentent clairement deux zones distinctes. Dans la première, près du cylindre intérieur, le fluide est cisailé et les profils de vitesse sont quasiment linéaires ; dans la seconde le fluide est apparemment immobile. La transition entre ces deux régimes se fait brusquement avec une rupture de pente des profils de vitesse. Ce phénomène a déjà été observé sur d'autres matériaux thixotropes [10].

Après 30 min d'écoulement nous avons atteint un régime permanent. En effet, l'évolution des profils de vitesse au cours du temps nous montre que l'établissement de l'écoulement se fait en deux phases (Fig.2).

Pendant les premières minutes la partie cisailée se réduit. Nous observons, en effet, un déplacement des profils de vitesse vers le cylindre intérieur jusqu'à 110 s après l'application de la vitesse de rotation constante de 51,5 trs/min. Par la suite cet effet s'inverse totalement jusqu'à l'obtention du régime

établi. Le déplacement vers le cylindre extérieur des profils de vitesse débute après 120 s d'écoulement.

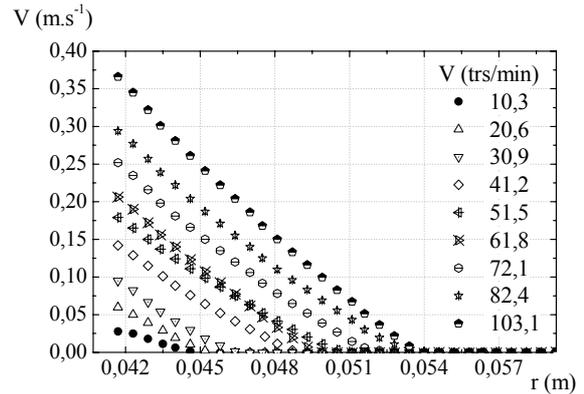


Figure 1 : Profils de vitesse en régime permanent moyennés sur 2 min à différents niveaux de vitesses de rotation après 30 min d'écoulement.

Il est bon de remarquer que la linéarité des profils n'est, quant à elle, pas du tout influencée par cet effet d'aller-retour et que la rupture de pente des profils de vitesse est apparente durant toute la durée de l'écoulement. Ceci semble indiquer que, qualitativement, les propriétés du fluide cisailé évoluent peu. Cela suggère également que le comportement qualitatif ne résulte pas d'une hétérogénéité de densité, puisque le premier profil obtenu après 10 s d'écoulement présente déjà cette rupture de pente.

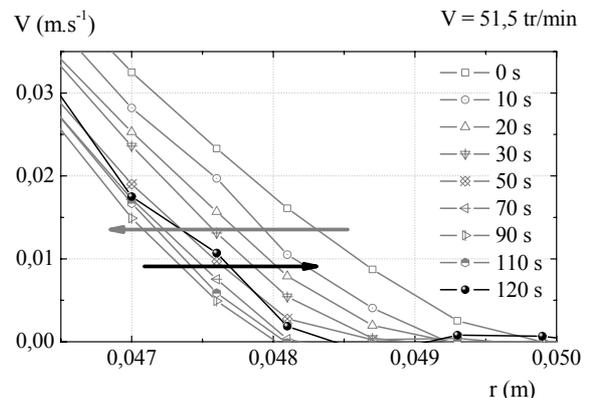


Figure 2 : Evolution des profils non moyennés au cours des deux premières minutes de l'écoulement pour une vitesse de rotation de 51,5 trs/min.

### 4. Discussion

L'établissement de l'écoulement en deux phases (effet aller-retour) ne correspond pas aux observations faites habituellement avec des matériaux thixotropes. La première phase semble représenter les propriétés de thixotropie du matériau avec une restructuration de la pâte sous cisaillement

sur les premières minutes. Ensuite, le vieillissement, évolution irréversible de la pâte liée à la chimie du matériau, intervient.

C'est pourquoi nous nous intéressons, ici, seulement aux résultats obtenus après les premières minutes d'écoulement, là où la thixotropie semble prépondérante.

L'analyse est faite à partir du modèle décrit en [8] :

$$\tau = \eta_0 (1 + \lambda^n) \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\theta} - \alpha \lambda \dot{\gamma} \quad (2)$$

où  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$  sont respectivement la contrainte et le gradient de cisaillement,  $\eta_0$  la viscosité du fluide,  $\lambda$  le paramètre associé à la structure interne du matériau,  $\theta$  le temps caractéristique de restructuration,  $n$  et  $\alpha$  des paramètres du matériau.

L'équation (1) relie la contrainte au gradient de cisaillement en faisant intervenir le terme de structure. L'équation (2), quant à elle, prend en compte l'évolution de la structure interne du matériau au cours du temps. Le premier terme de cette équation, correspondant à la restructuration interne, est à opposer au second lié à la déstructuration sous cisaillement. Ce modèle, très simple, sans terme seuil explicite permet de prédire la bifurcation de viscosité en régime permanent dans les profils de vitesse [8], ce qui n'est pas le cas avec un modèle Herschel-Bulkley, souvent utilisé pour représenter le comportement des pâtes de ciment, et qui au contraire peut entraîner des erreurs importantes au moment de l'analyse [11].

Il est assez naturel de considérer que l'interface entre la partie cisailée et celle non cisailée est à associer à une valeur critique de contrainte ( $\tau_c$ ) et de gradient de cisaillement ( $\dot{\gamma}_c$ ). Nous définissons un rayon critique ( $r_c$ ), correspondant à la position de l'interface, qui peut être estimé sur les profils de vitesse mesurés dans l'IRM.

A partir de ces valeurs critiques, des équations liées à la géométrie de Couette :

$$\tau = \frac{C}{2\pi r^2 h} \quad (3)$$

$$\dot{\gamma} = \left| r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{V}{r} \right) \right| \quad (4)$$

et des équations (1) et (2) du modèle, nous pouvons calculer la vitesse adimensionnée  $V = V_\theta / \dot{\gamma}_c r_c$  en fonction du rayon adimensionné  $R = r/r_c$  :

$$V = \frac{V_\theta}{\dot{\gamma}_c r_c} = \frac{Rn}{n-1} \int_R^1 \frac{R^{-3}}{1 + \lambda(R)^n} dR \quad (5)$$

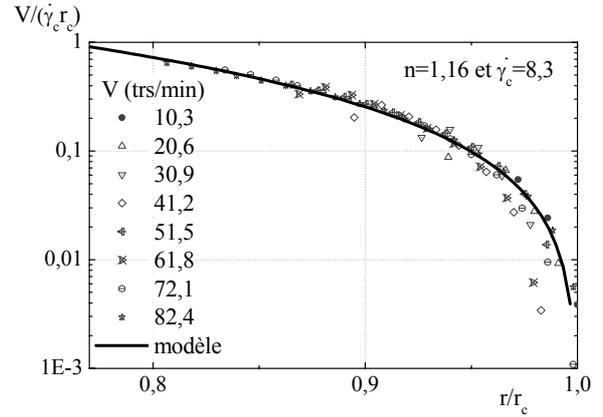


Figure 3: Vitesse adimensionnée en fonction du rayon adimensionné. Etablissement d'une courbe maîtresse modélisée par (5).

En représentant cette courbe à partir des données expérimentales nous obtenons une courbe maîtresse (Fig.3) qui peut être ajustée par (5).

Une fois  $r_c$  estimé, les seuls paramètres à caler sont en fait l'exposant  $n$  et le gradient de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$ . Le premier détermine la courbure de la courbe et le second permet d'ajuster verticalement la courbe. Dans notre cas, un bon ajustement se fait avec  $n = 1,16$  et  $\dot{\gamma}_c = 8,3 s^{-1}$ .

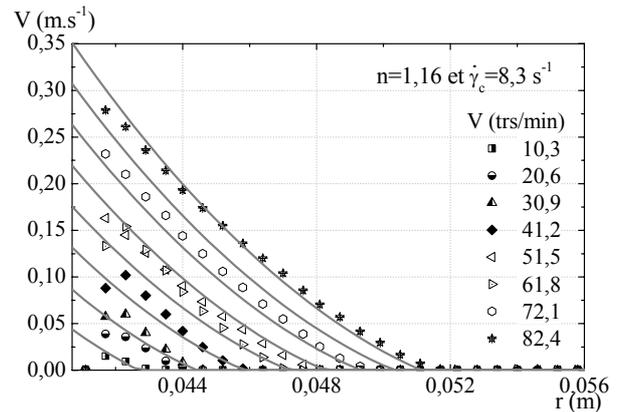


Figure 4 : Profils de vitesse à différentes vitesses de rotation ajustés avec le modèle.

A partir de ces seuls paramètres nous pouvons recalculer les profils de vitesse théoriques pour différentes valeurs de vitesse de rotation après les deux premières minutes d'écoulement (Fig.4). Les profils ainsi calculés sont en accord avec les mesures effectuées. Nous pouvons, tout de même, remarquer

un léger décalage sur quelques profils. Celui-ci provient certainement de la préparation de la pâte qui, malgré un protocole a priori identique, ne conduit pas obligatoirement à des propriétés rigoureusement similaires.

Le régime transitoire peut lui aussi être modélisé. Pour cela, en plus des deux précédents paramètres, il faut caler  $\theta$ . Ceci est fait sur l'évolution de la vitesse au cours du temps en différents points de l'entrefer (Fig.5). Avec  $\theta = 0,15s$  nous prédisons le régime transitoire sur les premières minutes. Le reste de l'évolution diffère des prédictions du modèle puisque que celui-ci est valable seulement les premières minutes de l'écoulement.

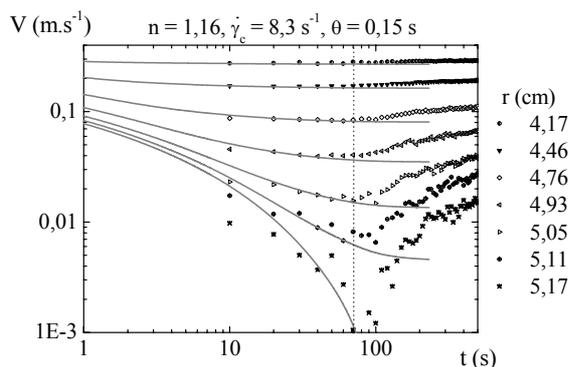


Figure 5: Evolution temporelle de la vitesse en différents points de l'entrefer pour une vitesse de rotation de 82,4 trs/min. Les données expérimentales permettent d'ajuster le modèle.

## 5. Conclusion

Les mesures de profils de vitesse mettent en évidence la coexistence de deux régions distinctes d'écoulement : près du cylindre intérieur la pâte de ciment blanc est cisailée alors que près du cylindre extérieur celle-ci reste solidaire de la paroi. La transition entre ces deux zones est abrupte et se traduit par une discontinuité de pente associée à un gradient de vitesse critique (ou contrainte critique), en dessous duquel le fluide ne peut s'écouler. Le modèle récemment développé permet de prendre en compte cette rupture de pente sans pour autant faire intervenir une contrainte seuil dans son écriture. De plus, les effets transitoires liés à la compétition des efforts de cisaillement et de restructuration interne du matériau sont correctement prédis.

Il reste cependant à modifier le modèle pour pouvoir prendre en considération une évolution irréversible du produit, liée à la chimie du ciment et du superplastifiant.

[1] Hu, C., de Larrard, F., The rheology of fresh high-performance concrete. *Cem.Concr. Res.*, 26, 283-294, (1996).

[2] Ferraris, C.F., Obla, K.H., Hill, R., The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cem. Concr. Res.*, 31, 245-255, (2001).

[3] Williams, D.A., Saak, A.W., Jennings, H.M., The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 29, 1491-1496, (2001).

[4] Yahia, A., Khayat, K.H., Analytical model for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout. *Cem. Concr. Res.*, 31, 731-738, (2001).

[5] Toussaint, F., Juge, C., Laye, J.M., Pellerin, B., Assessment of thixotropic behavior of self compacting microconcrete. *Proc. 2nd Symp. Self-Compacting Concrete*, Tokyo, (2001).

[6] Banfill, P.F.G., The rheology of fresh cement and concrete – A review. *Proc. 11<sup>th</sup> Int. Cement Chemistry Congress*, Durban, (2003).

[7] Khayat, K.H., Saric-Coric, M., Liotta, F., Influence of thixotropy on stability characteristics of cement grout and concrete. *ACI Mat. J.*, vol. 99, N°3, 234-241, (2002).

[8] Coussot, P., Nguyen, Q.D., Huynh, H.T., Bonn, D., Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *J. Rheol.*, 46, 573-589, (2002).

[9] Raynaud, J.S., Moucheront, P., Baudez, J.C., Bertrand, F., Guilbaud, J.P., Coussot, P., Direct determination by NMR of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. *J. Rheol.*, 46, 709-732, (2002).

[10] Coussot, P., Raynaud, J.S., Bertrand, F., Moucheront, P., Guilbaud, J.P., Huynh, H.T., Jarny S., Lesueur, D., Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials. *Phys.Rev. Lett.*, 88, 218301 (2002).

[11] Jarny, S., Coussot, P., Caractérisation des écoulements de pâte dans une géométrie Couette. *Rhéologie*, vol. 2, 52-63, (2002).

[12] Roussel, N., Le Roy, R., Coussot, P., Test of thixotropy model by comparaison with local and macroscopic flow properties. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, (2003). (soumis)

# Propriétés rhéologiques des desserts lactés

J. Korolczuk<sup>1</sup>, G.El Garawany<sup>2</sup>, J.F. Maingonnat<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Département Agroalimentaire, ENSA, 65, rue de Saint-Brieuc, 35042 Rennes cedex, E-mail : [korolczu@epi.roazhon.inra.fr](mailto:korolczu@epi.roazhon.inra.fr)

<sup>2</sup>CNR, Département de Technologie Alimentaire et Laitière, El-Tahrir St., 12311 Dokki - Caire, Egypte,

<sup>3</sup>INRA LGPTA, 369, rue Jules Guesde, B.P. 39, 59651 Villeneuve d'Ascq Cedex,

**Résumé :** Les desserts lactés expérimentaux, ont été composés de protéines du lactosérum (0-6%), de phosphate de di-amidon hydroxypropylé (0-6%), du sucre (0-20%) de  $\iota$ -carraghénane (0-0,4%) et du chocolat en poudre (2%). Ils ont été chauffés à 120°C pendant 10 min. Le module complexe ( $G^*$ ) a été analysé en fonction de la température (80-10°C), de la fréquence (0,01-2 Hz à 10°C) et de la déformation relative (0,001-1 à 10°C). Le logarithme de  $G^*$  est une fonction linéaire de la teneur en protéines, en amidon et en sucre ainsi que du logarithme de la concentration en  $\iota$ -carraghénane ( $\iota$ -C). Pour que la fermeté de desserts soit multipliée par un facteur dix, la teneur en protéines doit augmenter de 7 à 9%. Le même effet peut être obtenu avec 4-5% d'amidon ou de 45-48% de sucre. Quand la teneur en  $\iota$ -C augmente dix fois, la fermeté des desserts est multipliée par un facteur de 1,35. Les desserts contenant plus de 0,05% de  $\iota$ -C sont plus élastiques et moins susceptibles à la rupture sous déformation.

**Abstract:** Experimental milk desserts were composed of whey proteins (0-6%), hydroxypropyl distarch phosphate (0-6%), sugar (0-20%),  $\iota$ -carrageenan (0-0.4%), cocoa powder (2%). They were heated at 120°C for 10 minutes. The complex modulus ( $G^*$ ) was determined as a function of the temperature (80 to 10°C), of the frequency (0.01 to 2 Hz at 10°C) and of the strain (0.001 to 1 at 10°C). The logarithm of  $G^*$  was a linear function of protein, starch and sugar content and of the logarithm of  $\iota$ -C. To multiply the  $G^*$  by a factor of 10, it was necessary to increase the whey protein content by 7-9%, or the starch content by 4-5%, or the sugar by 45-48%. When the  $\iota$ -C concentration increased tenfold the  $G^*$  was multiplied by 1.35. The desserts containing more than 0.05% of  $\iota$ -C were more elastic and less sensitive to structure break down while strained.

**Mots-clés :** Rhéologie, desserts, protéines, amidons, carraghénane

## 1. Introduction

Un dessert lacté est habituellement composé du lait (84 à 89%), du sucre (6,5 à 10%), d'amidon (2 à 3,5%), du carraghénane (0,05 à 0,25%), du chocolat en poudre (2%) [1, 2]. Vanilline, caroténoïdes ou xanthophylles sont aussi ajoutées en faible quantité (<0,02%) pour améliorer le goût et modifier la couleur [1]. La texture semi-solide des desserts lactés est obtenue grâce à l'utilisation des polysaccharides. Parmi eux, les amidons et leurs dérivés jouent un rôle important en raison de leur pouvoir texturant, qui est une fonction de type de polysaccharide, de la vitesse de cisaillement, de la température et du temps de traitement thermique [3-5]. Un phosphate de diamidon hydroxypropylé est bien adapté aux desserts stérilisés [5]. Grâce à leurs excellentes qualités nutritives et leur important pouvoir gélifiant, les protéines du lactosérum peuvent être utilisées en tant qu'agent texturant dans la formulation des nombreux produits alimentaires dont les desserts lactés [6-17].

L'objectif de cette étude était de caractériser les relations entre les propriétés rhéologiques des desserts lactés et le pouvoir texturant de leurs principaux composants.

## 2. Matériels et méthodes

Les desserts expérimentaux ont été composés d'un isolat de protéines du lactosérum (Armor Protéines, France) de phosphate de diamidon hydroxypropylé (Roquette Frères, France), de  $\iota$ -carraghénane (Sanofi Bio-Industries, France) du sucre (Beghin Say, France) et du chocolat en poudre (Van Houten, France).

La teneur en protéines et en amidon a varié entre 0 et 6%, le sucre entre 0 et 20% et le  $\iota$ -carraghénane entre 0 et 0,4%. Les desserts ont été chauffés avec une agitation continue (120 tours/min), à une température de 120°C pendant 10 minutes.

Le module complexe ( $G^*$ ) a été mesurés à l'aide d'un rhéomètre AR-1000 (TA, UK) avec une géométrie cône-plan : diamètre = 6cm, angle = 4°.

## 3. Résultats

Au cours de refroidissement des desserts lactés de 80 à 10°C (Fig. 1), on observe une augmentation progressive du module complexe ( $G^*$ ). Pour des desserts contenant le  $\iota$ -carraghénane ( $\iota$ -C) il y a une accélération de changement du  $G^*$  dans une zone de température entre 50 et 20°C. Plus la teneur en  $\iota$ -C est élevée plus l'augmentation du module est

importante et le début du changement est observé à une température plus élevée.

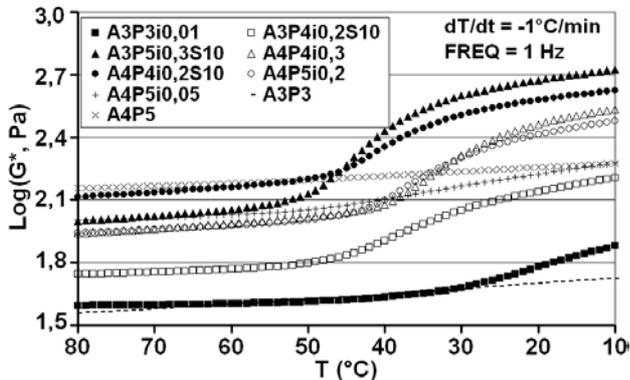


Figure 1 : Evolution du logarithme du module complexe ( $G^*$ ) des desserts lactés au chocolat, pendant le refroidissement ( $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ ), en fonction de leur composition et de la température ( $T$ ). Symboles des échantillons et leur composition : A3P5i0,3S10 = 3% de di-amidon hydroxypropylé + 5% de protéines du lactosérum + 0,3% de  $\iota$ -carraghénane + 10% de sucre.

Pour la gamme des concentrations utilisées dans cette étude, le logarithme du module complexe ( $G^*$  en Pa) à  $80^\circ\text{C}$  et à  $10^\circ\text{C}$  peut être présenté comme une fonction linéaire de la teneur (en %) en amidon (A), en protéine (P), en sucre (S) et du logarithme de la teneur (en %) en  $\iota$ -C [12, 18] :

$$\text{Log}(G^*) = c + A/a + P/p + S/s + I \cdot \log(\iota\text{-C}) \quad (1)$$

Le coefficient  $c$  représente une valeur hypothétique du  $\text{Log}(G^*)$  à  $80^\circ\text{C}$  ou à  $10^\circ\text{C}$  pour  $A = 0$ ,  $P = 0$ ,  $S = 0$  et  $\iota\text{-C} = 1\%$ . Les coefficients  $a$ ,  $p$  et  $s$  montrent une augmentation de la teneur en amidon, en protéine ou en sucre respectivement pour multiplier par 10 la valeur du  $G^*$ . Le coefficient  $I$  signifie l'augmentation du  $\text{Log}(G^*)$  pour une teneur en  $\iota\text{-C}$  multipliée par 10.

Coefficient	$80^\circ\text{C}$		$10^\circ\text{C}$	
	Valeur	ET	Valeur	ET
c	0,22	0,24	1,18	0,45
a	3,61	0,44	4,7	2,0
p	9,26	2,3	7,2	2,8
s	47,6	11,9	44,5	18,8
I	-0,040	0,049	0,131	0,010
$r^2$	0,845		0,774	
ET	0,147		0,113	
N	17		17	

Tableau I : Coefficients  $c$ ,  $a$ ,  $p$ ,  $s$  et  $I$  de l'équation (1) avec leurs écarts types (ET) et les coefficients de déterminations multiples ( $r^2$ ) à  $80^\circ\text{C}$  et à  $10^\circ\text{C}$ .

A  $80^\circ\text{C}$ , pour obtenir le même effet texturant, il faut ajouter  $3,6 (\pm 0,4)\%$  d'amidon ou  $9,3 (\pm 2)\%$  de protéines ou  $48 (\pm 12)\%$  du sucre (Tableau I). A  $80^\circ\text{C}$  le  $\iota\text{-C}$  est à l'état liquide et ne participe pas au raffermissement des desserts. A  $10^\circ\text{C}$  le pouvoir texturant de l'amidon, de la protéine et du sucre est statistiquement au même niveau qu'à  $80^\circ\text{C}$ , contrairement au  $\iota\text{-C}$  qui, se transformant en gel, provoque une multiplication du module  $G^*$  par un facteur de 1,35 quand sa teneur est multiplié par 10.

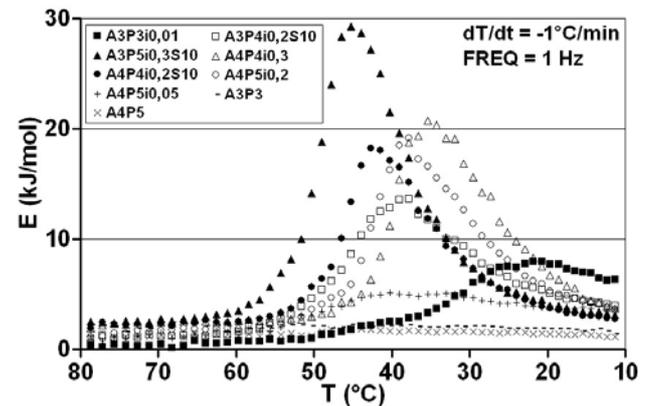


Figure 2 : Evolution de l'énergie d'activation d'écoulement des desserts lactés au chocolat, pendant le refroidissement ( $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ ), en fonction de leur composition et de la température ( $T$ ). Symboles des échantillons sont les mêmes que dans la figure 1.

En fonction de la composition des desserts et de la température, l'énergie d'activation d'écoulement varie de quelques kJ/mol pour des desserts qui ne contiennent pas de  $\iota\text{-C}$  à près de 30 kJ/mol pour ceux qui en contiennent de 0,3% (Fig. 2, Tab. III).

La température du point d'inflexion ( $T_{\text{inf}}$ ) de changement du  $\text{Log}(G^*)$  au cours de refroidissement des desserts lactés, coïncide avec le maximum de pic d'énergie d'activation dans la figure 2. Elle varie en fonction de la composition des desserts et peut aussi être représentée par une relation linéaire de même type que l'équation (1) :

$$T_{\text{inf}} = T_c + T_a \cdot A + T_p \cdot P + T_s \cdot S + T_I \cdot \log(\iota\text{-C}) \quad (2)$$

L'augmentation de 1% de la teneur en amidon, en protéine ou en sucre, augmente respectivement la température du point d'inflexion de  $2,4 (\pm 0,6)$ , de  $4,2 (\pm 0,4)$  ou de  $0,8 (\pm 0,08)^\circ\text{C}$  (Tab. II). Quand la teneur en  $\iota\text{-C}$  est multipliée par 10 le coefficient  $T_{\text{inf}}$  augmente de  $5,1 (\pm 0,7)^\circ\text{C}$ .

L'évolution de l'énergie d'activation ( $E$ ) d'écoulement, en fonction de la température ( $T$ ), présentée dans la figure 2, peut être modélisée par une relation de Cauchy :

$$E = E_{\text{max}} / [1 + (T - T_{\text{inf}})^2/D^2] \quad (3)$$

où  $E_{\max}$  = énergie d'activation maximale (en kJ/mol),  $T_{\text{inf}}$  = température d'inflexion (en °C),  $D$  = largeur du pic ou  $\Delta T$  entre la  $T_{\text{inf}}$  et la température correspondante à la moitié de  $E_{\max}$ .

Coefficient	Valeur	ET
$T_c$	10,5	3,1
$T_a$	2,4	0,6
$T_p$	4,2	0,4
$T_s$	0,79	0,06
$T_I$	5,1	0,7
$r^2$	0,995	
ET	0,56	
N	15	

Tableau II : Coefficients  $T_c$ ,  $T_a$ ,  $T_p$ ,  $T_s$  et  $T_I$  de l'équation (2) avec leurs écarts types (ET) et le coefficient de détermination multiple  $r^2$ .

Echantillon	$E_{\max}$	ET	$T_{\text{inf}}$	ET	D	ET
A3P3i0,01	7,8	0,02	22,1	0,5	15,9	3,7
A3P4i0,2S10	12,8	0,3	40,1	1,1	11,5	4,0
A3P5i0,3S10	29,1	0,1	45,5	0,01	6,9	2,3
A4P4i0,3	20,1	0,2	35,8	0,04	8,0	3,3
A4P4i0,2S10	17,8	0,2	42,7	0,1	7,5	3,0
A4P5i0,2	17,8	0,5	38,9	0,8	8,7	3,7
A4P5i0,05	4,7	0,09	41,9	1,6	27,4	15,7

Tableau III :  $E_{\max}$ ,  $T_{\text{inf}}$  et D de l'équation (3) avec leurs écarts types (ET) pour l'évolution de l'énergie d'activation d'écoulement en fonction de la température. Symboles des échantillons sont les mêmes que dans la figure 1.

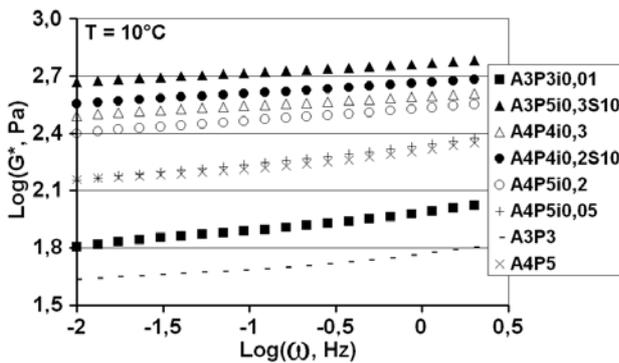


Figure 3 : Evolution du logarithme du module complexe des desserts lactés au chocolat, en fonction de leur composition et du logarithme de la fréquence ( $\omega$ ). Symboles des échantillons sont les mêmes que dans la figure 1.

Pour la gamme de fréquences utilisée (0,01 à 2 Hz), le  $\text{log}(G^*$  en Pa) est une fonction linéaire (Fig. 3) du logarithme de la fréquence ( $\omega$  en Hz) :

$$\text{Log}(G^*) = A + B \cdot \text{Log}(\omega) \quad (4)$$

Le coefficient A de l'équation (4) est en relation linéaire avec le  $\text{log}(G^*)$  à  $10^\circ\text{C}$  de l'équation (1) :

$$A = 0,11(\pm 0,02) + 0,98(\pm 0,02) \cdot \text{log}(G^*); r^2=0,98; N=17$$

Le coefficient B de l'équation (4) est relativement faible ( $<0,07 \pm 0,02$ ). Il est légèrement plus faible ( $0,054 \pm 0,006$ ) pour des produits contenant  $>0,2\%$  de  $\iota$ -C que pour les autres ( $0,084 \pm 0,008$ ). Le faible niveau du coefficient B signifie, que les desserts lactés à  $10^\circ\text{C}$  sont proches du plateau élastique et se comporte comme des gels fermes.

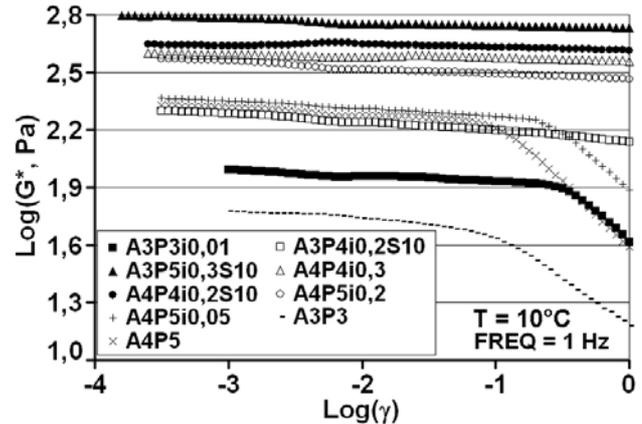


Figure 4 : Evolution du logarithme du module complexe des desserts lactés au chocolat, en fonction de leur composition et du logarithme de la déformation relative ( $\gamma$ ). Symboles des échantillons sont les mêmes que dans la figure 1.

Pour une déformation relative inférieure à 10%, le logarithme du module complexe ( $G^*$ ) baisse très peu (Fig. 4), en moyenne  $-0,03(\pm 0,02)$  pour une multiplication par 10 de la déformation. Une rupture progressive est observée à 10 – 30% de la déformation pour des desserts sans ou avec moins de 0,05% de  $\iota$ -C. Les autres, contenant 0,2 – 0,3% de  $\iota$ -C ne se cassent pas jusqu'à une déformation relative de 100%.

#### 4. Discussion

Les protéines du lactosérum, à une température supérieure à  $70^\circ\text{C}$ , forment un gel composé d'agrégats irréguliers de particules approximativement sphériques, de la taille inférieures à  $0,2\mu\text{m}$  [6, 7, 10, 12]. Le phosphate de di-amidon hydroxypropylé (HPDP), gélifie à une température supérieure à  $100^\circ\text{C}$  et gélifie progressivement au refroidissement [5, 12]. Il forme un gel semblable au gel protéique, composé de grappes de particules sphériques, de la taille de  $0,1-0,2 \mu\text{m}$  [10, 11]. Le  $\iota$ -C gélifie relativement rapidement en refroidissant dans une gamme de température comprise entre  $50$  et  $20^\circ\text{C}$  [19]. Le  $\iota$ -C, étant fortement chargé négativement, peut aussi

interagir avec les protéines [19]. Les trois réseaux des gels, composés : de protéines, de l'amidon et de  $\kappa$ -carraghénane, coexistent et se chevauchent dans les desserts lactés et leurs effets texturants s'ajoutent [3, 6, 10-12, 18]. Une tendance similaire a été observée pour des gels d'amidon avec la sérum albumine bovine [20].

Le pouvoir texturant des amidons est 2 à 3 fois plus grand que celui des protéines du lactosérum et environ 10 fois plus grand que celui du sucre.

En utilisant l'équation (1), il est possible de calculer les valeurs du logarithme du module complexe ( $G^*$ ) pour une composition de dessert lacté donnée et de concevoir des desserts ayant un niveau de  $G^*$  souhaité avec une précision raisonnable (ET du  $\log(G^*)$  inférieur à 0.2).

## 5. Références

- [1] Mottar J.: La fabrication de desserts lactés à l'aide du procédé UHT indirect et leurs propriétés. *Revue de l'Agriculture* 37, (5), 1984, 1167-1178.
- [2] Descamps O., Langevin P., Combs D.H.: Physical effect of starch / carrageenan interactions in water and milk. *Food Technology* 1986, (4), 81-88.
- [3] Bagley E.B., Christianson D.D.: Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity - Effect of cooking time, temperature and concentration. *J. Texture Studies* 13, 1982, 115-126.
- [4] Breton V., Korolczuk J., Doublier J.L., Maingonnat J.F.: Rheological properties of maize starch pastes and gels. *Rheology* 5, 1995, 24-28.
- [5] Breton V., Korolczuk J., Doublier J.L., Maingonnat J.F.: Caractérisation rhéologique de la gélification des empois d'amidons modifiés. *Les Cahiers de Rhéologie* XIV, (2), 1995a, 447-454.
- [6] Aguilera J. M., Rojas G.V.: Rheological, thermal and microstructural properties of whey protein - cassava starch gels. *J. Food Sci.* 61, (5) 1996, 962-966.
- [7] Aguilera J. M., Rojas G.V.: Determination of kinetics of gelation of whey protein and cassava starch by oscillatory rheometry. *Food research Int.* 30, (5), 1997, 349-357.
- [8] De Wit J. N.: The use of whey protein products. A review. NIZO Research Report V295, 1989, 1-23.
- [9] Kneifel W. and Seiler A.: Water-holding properties of milk protein products. A review. *Food Structure* 12, 1993, 297-308.
- [10] Korolczuk J., Breton-Dollet V., Tissier J.P., Maingonnat J.F.: Rheological properties and microstructure of maize starch / milk proteins gels. *Zywnosc Technologia Jakosc* 2, 1996, 67-74.
- [11] Korolczuk J., Breton-Dollet V., Tissier J.P., Maingonnat J.F.: Effect of Heat treatment on the rheology and microstructure of maize starch gels. *Zywnosc Technologia Jakosc* 4, 1998, 147-146.
- [12] Korolczuk J., Garawany G.El., Membré J.M., Maingonnat J.F.: Texturing capacity of various starches in whey proteins / polysaccharides based milk desserts. *Zywnosc Technologia Jakosc* 7, 2000, 112-125.
- [13] Mleko S.: Effect of pH on the microstructure and texture of whey protein concentrates and isolate gels. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 1, 1996, 63-72.
- [14] Mleko S.: Rheological properties of milk and whey protein desserts. *Milchwissenschaft* 52, (5), 1997, 262-265.
- [15] Mleko S., Achremowicz B., Foegeding E. A.: Effect of protein concentration on the rheological properties of whey protein concentrate gels. *Milchwissenschaft* 5, 1994, 266-269.
- [16] Paulson M., Dejmek P., Van Vliet T.: Rheological Properties of heat induced  $\beta$ -lactoglobulin gels. *J. Dairy Sci.* 73, 1990, 45-45.
- [17] Walkenström P., Nielsen M., Windhab E., Hermanson A.M.: Effects of flow behaviour on the aggregation of whey protein suspensions, pure or mixed with xanthan. *J. Food Engineering* 42, (1999), 15-26.
- [18] Morris E.R.: Polysaccharide rheology and in mouth perception. In *Food polysaccharides and their applications*. Ed by A.M. Stephen, M. Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong 1995, 517-546.
- [19] Piculell L.: Gelling Carrageenans. In *Food Polysaccharides and Their Applications*. Ed. Stephen A. M.; Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong 1995.
- [20] Muhrbeck P., Eliasson A.C.: Rheological properties of protein / starch mixed gels. *J. Texture Studies* 22, 1991, 317-332.

# Rheological Properties of Multisticker Associative Polyelectrolytes in Semidilute Regime

Piotr Kujawa<sup>1,2</sup>, Annie Audibert-Hayet<sup>3</sup>, Joseph Selb<sup>1</sup> and Françoise Candau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut Charles Sadron, CNRS, 6, rue Boussingault, Strasbourg, France*

<sup>2</sup>*Present address: Faculté de Pharmacie, Université de Montréal, Montréal, Canada*

<sup>3</sup>*Institut Français du Pétrole, 1-4 av. de Bois-Préau, Reuil-Malmaison, France*

**Résumé:** Des polyélectrolytes hydrosolubles à base d'acrylamide (AM) et de 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate de sodium (NaAMPS), modifiés hydrophobiquement par une faible proportion de *N,N*-dihexylacrylamide (DiHexAM), ont été synthétisés par un procédé de polymérisation radicalaire micellaire en solution aqueuse. Ce procédé conduit à des polymères à "multistickers" dont la longueur des blocs hydrophobes est contrôlée par le nombre  $N_H$  de monomères hydrophobes par micelle. Les propriétés rhéologiques de deux polymères avec des longueurs de blocs hydrophobes différentes ( $N_H = 7$  ou  $N_H = 3$ ) ont été étudiées en solution dans l'eau pure et en solution saline, en fonction de la concentration en polymère, par des mesures en régime d'écoulement et en régime oscillatoire, et par des mesures de fluage. Dans l'eau pure, la concentration critique  $C_\eta$ , correspondant à un accroissement marqué de la viscosité, est abaissée lorsque  $N_H$  est augmenté. Par contre, en présence de sel,  $C_\eta$  est indépendant de  $N_H$ . Dans les deux cas, une augmentation de  $N_H$  provoque un fort accroissement du pouvoir épaississant, et affecte la structure du réseau physique transitoire.

**Mots-clés:** polymérisation micellaire, polyélectrolyte hydrophobe, épaississant hydrosoluble, polymère associatif, gel physique.

**Abstract:** An aqueous micellar radical polymerization technique has been used to prepare water-soluble polyelectrolytes of acrylamide (AM) and sodium 2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonate (NaAMPS) hydrophobically modified with low amounts of *N,N*-dihexylacrylamide (DiHexAM). This synthesis method leads to multisticker polymers, in which the length of the hydrophobic blocks can be controlled by varying the number  $N_H$  of hydrophobic monomers per micelle. The rheological behavior of polymers with two variable hydrophobic blocklengths ( $N_H = 7$  or  $N_H = 3$ ) has been investigated in pure water and in the presence of salt as a function of polymer concentration using steady-flow, oscillatory and creep experiments. In pure water, the critical concentration at the onset of the viscosity enhancement ( $C_\eta$ ) decreases upon increasing the length of the hydrophobic segments in the polymers, whereas  $C_\eta$  is  $N_H$ -independent in the presence of electrolyte. In both cases, an increase of  $N_H$  was found to enhance significantly the thickening ability of the polymers, as well as to affect the structure of the transient network.

## 1. Introduction

Over the past two decades, water-soluble charged polymers modified with a small number of hydrophobic groups have become of great interest due to their possible applications in various industrial areas, including e.g. oil recovery, paints, pharmaceuticals, cosmetics, and food industry.[1] In aqueous solution, above a certain concentration, these polymers form intermolecular associations due to hydrophobic interactions, leading to a dramatic viscosity enhancement and gelation. The particular rheological properties of these materials result from the reversible character of the association / dissociation processes of the physical crosslinks under the action of shear. The presence of ionic units along the

main chain ensures a good water-solubility, but also a strong thickening ability, because of the coil expansion, typical for polyelectrolytes.[2] Moreover, the polymers containing ionic sites can be potentially responsible for changes in ionic strength and pH, and finally (e.g. in the case of sulfonated derivatives) they have a better thermal and hydrolytic stability than their uncharged counterparts.[3]

A possible route to obtain hydrophobically-modified polymers is a free-radical micellar polymerization process.[2] Copolymers based on acrylamide, prepared by this method, have been most extensively investigated. In such materials, the presence of only very low amounts of the hydrophobic comonomer (1-2 mol%) is enough to dramatically alter the

rheological properties of their solutions. In the synthesis, the solubility of the hydrophobic monomer is ensured by the addition of a surface-active agent in amounts well above its critical micelle concentration (cmc). In such conditions, the hydrophobic monomer is preferentially located inside the micelles formed by the surfactant, while the hydrophilic monomer is solubilized in the aqueous continuous medium. This strong segregation of monomers between two microphases allows one to synthesize polymers with a "multiblocky" structure, i.e. containing small hydrophobic blocks randomly distributed along the backbone. It was inferred from photophysical and rheological experiments that the length of these hydrophobic segments corresponds roughly to the average number of the hydrophobic monomers per micelle ( $N_H$ ). It was also clearly established that the thickening efficiency is directly related to the polymer microstructure: the longer the hydrophobic blocks, the greater the thickening efficiency at a constant level of hydrophobe incorporation.[2,4]

In this report, we describe the micellar synthesis and the aqueous solution properties of multiblocky polyelectrolytes of acrylamide (AM), sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate (NaAMPS), and *N,N*-dihexylacrylamide (DiHexAM). A charged monomer bearing a sulfonate group (NaAMPS) was chosen in order to increase the thermal and chemical stability of the polymers.[3] The choice of a disubstituted acrylamide derivative as the hydrophobic monomer (DiHexAM) is justified by the fact that it minimizes or even suppresses the compositional drift which is observed when monosubstituted acrylamide derivatives are used.[5] After a brief description of the synthesis and the characterization of the polymers, we will focus on their rheological properties in semidilute salt-free aqueous solution and in the presence of electrolyte (NaCl).

## 2. Experimental

The micellar copolymerization procedure was similar to that described elsewhere.[6,7,8] The monomer concentration in the feed was kept at 2 wt% and the initiator concentration was set to 0.8 mol% relative to the monomer feed. The molar ratio between AM, NaAMPS and DiHexAM in the feed was equal to 85.5/10/4.5, respectively. The reaction was carried out up to 30 - 40 % of conversion (ca. 50 min). The polymer code refers to the  $N_H$  value (N0, N3 or N7). The Polymer composition was determined by  $^1\text{H}$  NMR and elemental analysis, the molecular weight was measured using static light scattering as described elsewhere.[7,8]

The polymer solutions were prepared by dissolution of a known amount of polymer in water or in NaCl solution. The viscometry measurements on dilute solutions were performed on a Contraves LS 30 low-shear rheometer equipped with a Couette 2T-2T measuring system ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). Experiments with sufficiently viscous solutions were carried out with a Haake RS100 controlled stress rheometer equipped with a cone-plate geometry (diameter = 20, 35 or 60 mm, angle =  $1^\circ$ ). The temperature was controlled with a TC80 Peltier plate system (Haake) and set to  $25^\circ\text{C}$ . Flow curves were measured using the controlled-stress mode, by increasing the shear stress by rectangular steps and waiting at each step until equilibrium was attained (usually 300 – 1000 s). Oscillatory experiments were performed on the samples that were viscous enough to provide a meaningful analysis. All measurements were made under strains that led to a linear response and frequencies in the range 0.0002 – 10 Hz. In some cases, creep experiments were additionally performed. These measurements are based on the sudden application of a constant stress to the fluid being tested, and the monitoring of the resulting deformation as a function of time. From the resulting compliance versus time curves recorded in the regime of the linear response, the values of the steady-state viscosity, the longest relaxation time and plateau modulus can be calculated using the software supplied by the manufacturer (RheoWin<sup>®</sup> Pro Data Manager 2.93).

## 3. Results and discussion

### 3.1 Polymer synthesis and characterization

The synthesis of multisticker hydrophobically associative polyelectrolytes was carried out in a micellar medium in the presence of an anionic surfactant, SDS. It was recently shown that, in the presence of NaAMPS monomer, the incorporation of the hydrophobic monomer at low and intermediate conversions is far from being complete, which was ascribed to the electrostatic repulsion between the growing macroradicals and the ionic micelles.[7] This effect results in an important heterogeneity of the full-conversion polymers, which significantly reduces their thickening ability.[7] Thus, in order to synthesize polymers with a well-defined structure and a reduced heterogeneity, the synthesis were carried out up to intermediate conversions (30 - 40 %). Our final goal was to obtain polymers that contain ca. 2 mol% of hydrophobic units, which was achieved – taking into account the incomplete incorporation of the hydrophobe – by conducting the polymerization at 4.5 mol% of DiHexAM in the feed. The number of hydrophobes per micelle was equal to 7, 3 or 0 (control sample) (see Table 1). All

the samples are characterized by a similar level of the charged monomer incorporation (ca. 12 mol%) and similar weight-average molecular weights (ca.  $2 \times 10^6$ ). Also, both hydrophobically-modified polyelectrolytes (N7 and N3) bear the same amount of DiHexAM units (2.2 mol%). By assuming that the length of the hydrophobic blocks corresponds to the initial number of hydrophobes per micelle,  $N_H$ , this means that N7 polymer contains hydrophobic blocks of around 7 DiHexAM units, while those of N3 sample are much shorter (hydrophobic blocklength  $\approx N_H = 3$ ).

Table 1 : Characteristics of the polymers investigated

Sample code	$N_H^a$	Polymer composition / mol%			$10^{-6} \times M_w^d$
		AM	NaAMPS <sup>b</sup>	DiHexAM <sup>c</sup>	
N0	0	87.3	12.7	0	2.1
N3	3	85.5	12.3	2.2	2.1
N7	7	86.1	11.7	2.2	2.0

<sup>a</sup> number of hydrophobes per micelle  $\cong$  hydrophobe blocklength

<sup>b</sup> calculated from elemental analysis data

<sup>c</sup> determined from  $^1\text{H}$  NMR spectra

<sup>d</sup> weight average molecular weight determined by light scattering

### 3.2 The onset of hydrophobically-driven aggregation

In the case of hydrophobically-modified polymers, the viscosity starts to considerably increase at low polymer concentrations, as shown in Fig. 1, where the zero-shear viscosity is plotted as a function of polymer concentration for water (Fig. 1a) and for 0.1 M NaCl solution (Fig. 1b). For associative polyelectrolytes in water, the onset of aggregation is affected by the polymer microstructure: the longer the hydrophobic blocks, the smaller the concentration above which the intermolecular associates are formed (see Fig. 1a). This is in contrast with the behavior of neutral associative polyacrylamides, for which it was observed that the critical concentration of the viscosity increase ( $C_\eta$ ) does not depend on the  $N_H$  nor on the content of hydrophobic units in the polymer.[4] This difference can be due to the fact that in the case of polyelectrolytes, the concentration range where the chains overlap but are not yet entangled is much broader than that of neutral polymers.[9] In fact, when the polymeric charges are screened (Fig. 1b),

the viscosity enhancement starts at the same polymer concentration for both N7 and N3 samples. This concentration approaches the value of the critical overlap concentration ( $C^*$ ) of the corresponding hydrophobe-free N0 sample, as observed for neutral hydrophobically-modified poly(acrylamides).[4]

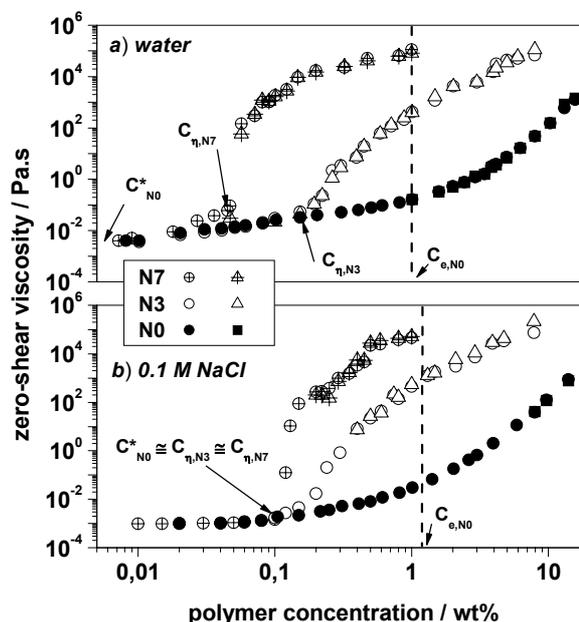


Figure 1 : Zero-shear viscosity as a function of the polymer concentration a) in water and b) in 0.1 M NaCl solution. The arrows indicate critical concentrations. /—, — results of controlled stress experiments, :8 - creep measurements, ! - oscillatory measurements.

### 3.3 Rheological properties of the polymer samples above the intermolecular association threshold

The N7 polymer contains quite long hydrophobic blocks ( $\sim 7$  DiHexAM units), which leads to an important viscosity enhancement and to unique rheological properties. Examples of the flow curves are shown in Fig. 2a. These curves are characterized by a Newtonian plateau at low shear stress, and a shear-thinning zone, with a well defined onset. The discontinuity observed in the flow curves (Fig. 2a) at a critical shear stress, has already been reported for other associating polymers.[10] This phenomenon can be ascribed to a total destruction of the associating network structure. Above the apparent yield stress, the hydrophobic interactions do not influence the dynamics of the solutions and the behavior is analogous to that of the unmodified polymer. It has been proposed that the inverse of the shear rate just before the discontinuity can be identified with the lifetime of an intermolecular junction.[10] In the case studied here, the shear rate measured just before the discontinuity is practically independent on the polymer concentration (in the concentration range 0.08 – 1 wt%) and has a value

of ca.  $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  in water, which gives an estimate of the average lifetime of the hydrophobic junctions of about 330 s. In 0.1 M NaCl solution, the critical shear rate and the corresponding lifetime of a hydrophobic associate are ca.  $0.01 \text{ s}^{-1}$  and 100 s, respectively. It follows that due to the salt addition, hydrophobic interactions are weakened and the systems become more susceptible to shear. It may be noted that the association lifetime is only ca. 1 decade smaller than the terminal relaxation time calculated from creep experiments (i.e. the disengagement time).

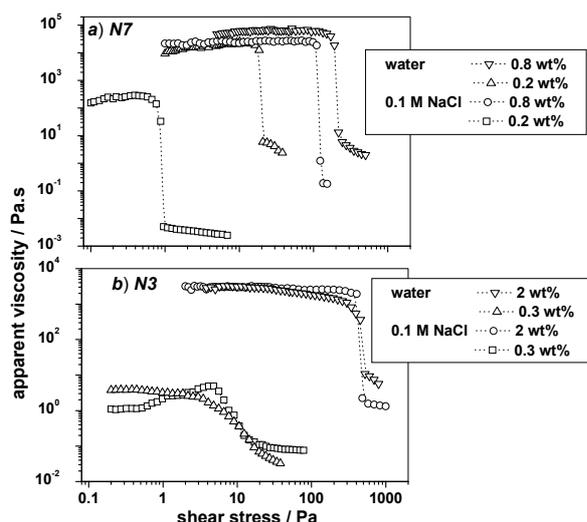


Figure 2 : Viscosity curves of the N7 and N3 samples in water and in 0.1 M NaCl solution.

In the case of the N3 polymer, the apparent yield stress behavior occurs only when the concentration is higher than the critical entanglement concentration,  $C_e$  (Fig. 2b). At a lower concentration in aqueous solution, the Newtonian plateau is simply followed by a smooth viscosity decrease (Fig. 2b).

For a given concentration, the viscosity of the N3 polymer solution is much lower than that of N7, but still significantly higher than that of the unmodified polymer. This confirms the strong viscosity dependence on the hydrophobic blocklength that has been largely discussed in the literature: the longer the blocks, the greater the thickening ability.[2]

The differences in properties between aqueous and salt solutions are especially apparent at low polymer concentrations, in the semidilute unentangled regime ( $C_\eta < C < C_e$ ). In the presence of electrolyte, the zero-shear viscosity and the plateau modulus are smaller than in salt-free solutions at the same polymer concentration. The relaxation time, however, seems to be only slightly affected by the addition of electrolyte. Also, in the case of salt solutions, a pronounced shear thickening effect is observed. In contrast, above the critical entanglement concentration  $C_e$ , the differences

disappear, and the rheological properties in both water and salt solutions are very similar (Fig. 2). This behavior can be explained by the fact that below  $C_e$ , the chains obey Rouse dynamics modified by sticky trapping centres, and their properties vary with the coil size, which is in turn influenced by the electrolyte concentration. At concentrations close to  $C_e$ , the chain motion becomes a sticky reptation process that is controlled by the lifetime of tie points and the meshsize of the temporary network.

**Acknowledgements:** This research has been supported by a Marie Curie Fellowship of the European Community programme "Energy, Environment and Sustainable Development" under Contract number ENK6-CT2001-50025.

- 
- [1] Winnik, M.A., Yekta, A., *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.*, 2, 424-436, (1997).
  - [2] Candau, F., Selb, J., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 79, 149-172, (1999) and references cited therein.
  - [3] Audibert, A., Lecourtier, J., *Polym. Degr. Stab.*, 40, 151-165, (1993).
  - [4] Jiménez Regalado, E., Selb, J., Candau, F., *Macromolecules*, 32, 8580-8588, (1999).
  - [5] Volpert, E., Selb, J., Candau, F., *Macromolecules*, 29, 1452-1463, (1996).
  - [6] Valint, P.L., Jr., Bock, J., Schulz, D.N., in: Glass, J.E. Ed., *Polymers in Aqueous Media: Performance through Association*, Vol. 223, American Chemical Society, Washington DC, 1989, 399-410.
  - [7] Kujawa, P., Audibert-Hayet, A., Selb, J., Candau, F., *J. Pol. Sci. A, Polym. Chem.*, in print (2003).
  - [8] Kujawa, P., Audibert-Hayet, A., Selb, J., Candau, F., *J. Pol. Sci. B, Polym. Phys.*, submitted.
  - [9] Dobrynin, A.V., Colby, R.H., Rubinstein, M., *Macromolecules*, 28, 1859-1871, (1995).
  - [10] Aubry, T., Moan, M., *J. Rheol.*, 38, 1681-1692, (1994).

# Hydrogels à base de pullulane et de STMP

Lack S., Le Cerf D., Picton L., Argillier J.F. &, Muller G.

*P.B.M. UMR 6522, Université de Rouen-CNRS, 76821 Mont Saint Aignan Cedex, France  
& Institut Français du Pétrole, 3 et 4 avenue bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France*

**Résumé :** Des hydrogels à base de pullulane réticulé par du trimétaphosphate de sodium (STMP) dans des conditions basiques ont été étudiés par des mesures rhéologiques. Les concentrations croissantes de tous les réactifs mènent à une diminution du point de gel et à une augmentation de la cinétique de réticulation. L'augmentation de la concentration en polymère mène à un gel "plus fort" tandis qu'une augmentation de la concentration en STMP n'a pas d'effet au-delà d'une concentration critique. Ces résultats peuvent s'expliquer par la concentration en polymère qui est élevée (100 à 250 g.L<sup>-1</sup>) ainsi que par le choix du réticulant qui entraîne la présence de charge négative avec plusieurs possibilités d'incorporation (liens intramoléculaires ou/et intermoléculaires et monoliens). Les calculs des distances entre nœuds semblent montrer l'importance du réseau physique sur le réseau chimique.

**Mots-clés :** Rhéologie, polysaccharides, STMP, hydrogels, réticulation

**Abstract:** Hydrogels based on pullulan and sodium trimetaphosphate (STMP) under alkaline condition has been investigated by rheological measurements. Increasing concentrations of pullulan, STMP and NaOH reagents involve a decrease of the gel point and an increase of the crosslinking kinetic. The increase of polymer concentration allows a more structured gel whereas an increase of crosslinking reagent (STMP) evidences a critical concentration above which the structure of the gel doesn't change anymore. These results can be explained by the polymer concentration which is high (100 to 250 g.L<sup>-1</sup>) and by the crosslinker which negative charge with two possibilities of incorporation (intramolecular bonds or/and intermolecular and monoliens). Calculations of the distance between crosslinks seem to show the importance of the physical network on the chemical network.

## 1. Introduction

Les hydrogels d'origine naturelle ou synthétique constituent une catégorie particulière de gels qui ont la capacité de gonfler fortement dans un milieu aqueux et qui, de ce fait, présentent un grand intérêt en tant que biomatériaux. Les hydrogels étant des structures tridimensionnelles, les points de réticulation peuvent être constitués par des liaisons covalentes, ioniques, hydrogènes, par des cristallites ou simplement par des enchevêtrements. Les propriétés physiques de ces hydrogels proviennent aussi bien de la nature des points de réticulation que des unités monomères constitutives.

A l'état gonflé, les propriétés (élastiques, diffusionnelles,...) des hydrogels sont fortement influencées par leur teneur en eau qui souvent excède leur contenu en polymère.

La combinaison de leur grande contenance en eau et de leur insolubilité leur confère un nombre important d'applications en tant que:

- matériaux absorbants de fluides, physiologiques, d'humidité, etc...
- implants pour tissus souples, lentilles de contact, lentilles intraoculaires,

- matériaux pour la libération contrôlée de principes actifs (hormones, allergènes, d'insuline de façon pulsée,.....).

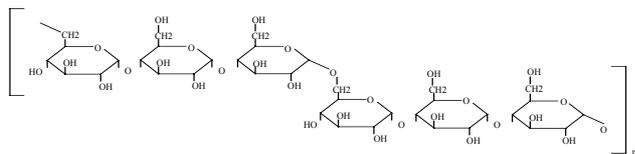
Notre objectif est de concevoir des hydrogels permettant l'encapsulation et la libération contrôlée de principes actifs et pouvant être modulables en fonction de la nature du principe actif utilisé. L'encapsulation de substances pourra se faire par diffusion passive ou contrôlée et la libération par diffusion passive, contrôlée ou par dégradation du gel. La diffusion contrôlée peut être obtenue, selon la nature du gel, par variation de paramètres extérieurs comme la température, le pH ou la force ionique et la dégradation peut être enzymatique ou chimique.

Une étude rhéologique a été entreprise afin de caractériser le réseau chimique qui influencera la libération des principes actifs.

## 2. Matériel et Méthodes

Le polymère choisi pour la matrice est un polysaccharide extracellulaire, le pullulane ( $M_n=180000$  g/mol). Le trisodium triméthaphosphate (STMP) est employé comme agent de réticulation. Le pullulane présente l'avantage d'être linéaire, flexible et bien défini

contrairement à d'autres polysaccharides [1]. De plus, comme ses congénères il est biodégradable et biocompatible. Sa structure est constituée d'une chaîne linéaire d'unités D-glucopyranosyl qui alternent régulièrement entre une liaison  $\alpha$  (1-6) et



deux liaisons  $\alpha$  (1-4) (figure 1).

Figure 1 : structure du pullulane

Le STMP est une molécule cyclique contenant trois phosphores (figure 2).

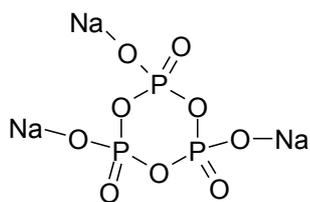


Figure 2 : structure du STMP

Il est souvent utilisé dans l'industrie alimentaire car non toxique pour l'homme [2] ce qui n'est pas le cas de l'épichlorohydrine généralement employé comme agent de réticulation [3].

Avec ce système nous sommes capables de synthétiser des hydrogels chargés négativement (formation de phosphate) sensibles à la force ionique.

Les hydrogels ont été caractérisés par rhéologie (oscillation) sur un AR2000 (TA Instrument) avec une géométrie cône plan ( $2^\circ$ , 4 cm) et par mesure des taux de gonflement Q dans l'eau pure.

$$Q = \frac{\text{Masse du polymère à l'état gonflé}}{\text{Masse du polymère à l'état sec}}$$

### 3. Réaction de réticulation

Les hydrogels de pullulane sont obtenus en milieu basique à température ambiante par réaction des groupes hydroxyles du pullulane avec les molécules de STMP [4]. A l'heure actuelle le mécanisme de réticulation n'a pas été décrit dans la littérature, nous avons entrepris une étude RMN pour proposer un mécanisme. Cependant, la réaction du STMP peut entraîner une réticulation mais qui peut être intermoléculaire ou intramoléculaire mais également l'apparition d'un phosphore monolié.

La réticulation apporte des charges négatives sur le polymère et sur les nœuds de réticulation.

## 4. Rhéologie

### 4.1. Aspect cinétique

L'étude rhéologique nous a permis de déterminer l'influence de tous les paramètres réactionnels ([polymère], [NaOH], [STMP] et température) sur la cinétique de réticulation. En effet la rhéologie nous donne accès au temps de percolation  $t_p$ , temps qui correspond à un accroissement sensible de la connectivité du réseau [5],[6] (presque toutes les chaînes de polymères sont reliées entre elles par au moins un point de réticulation). Il est à noter que si le temps de percolation caractérise l'apparition d'un gel, sa structure évolue au cours du temps avec la formation de nouveaux nœuds de réticulation jusqu'à consommation totale de l'agent de réticulation. Le tableau ci dessous regroupe les différents temps de percolation :

échantillon	[pullulane] (g/l)	$r_1$	$r_2$	$t_p$ (min)
A	150	0.15	0.22	50
B	200	0.15	0.22	30
C	250	0.15	0.22	21
D	300	0.15	0.22	10
E	200	0.15	0.05	148
F	200	0.15	0.07	80
G	200	0.15	0.11	55
H	200	0.15	0.22	27
I	200	0.15	0.4	11
J	200	0.07	0.22	83

Avec  $r_1$  le rapport molaire soude sur polymère et  $r_2$  le rapport molaire réticulant sur motif anhydroglucose

Tableau 1 : temps de percolation

En augmentant la concentration en polymère (synthèses A, B,C et D du tableau 1) il y a rapprochement des chaînes de polymère et donc des fonctions alcools, ce qui favorise la réticulation au détriment de la création de liaisons intramoléculaires et « monomoléculaires » et a pour conséquence directe de diminuer le temps de percolation  $t_p$ . De même une hausse de la concentration en agent réticulant (Synthèses E, F, G, H et I) ou en soude (Synthèses H et J) favorise la cinétique de réticulation (mis en évidence par une baisse de  $t_p$ ).

### 4.2. Aspect structurel

La valeur du module élastique  $G'$  au plateau ainsi que le taux de gonflement Q nous renseignent sur la

connectivité du réseau. Les deux courbes suivantes présentent l'évolution de  $G'$  et de  $Q$  avec la concentration en pullulane (figure 1) et avec la concentration en réticulant (figure 2) avec  $r_2$  fixe à chaque fois

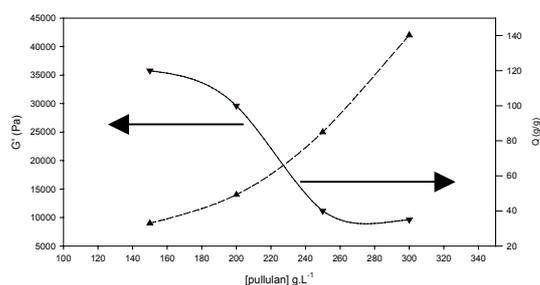


figure 1 : Evolution du module élastique et du taux de gonflement avec la concentration en polymère lors de la synthèse. hydrogels : A,B

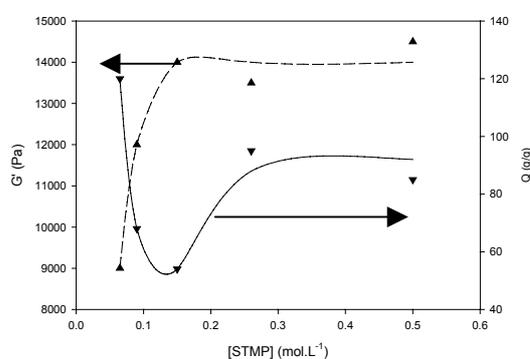


figure 2 : Evolution du module élastique et du taux de gonflement avec la concentration en STMP lors de la synthèse. hydrogels : A,B

La concentration en polymère a une influence sur le réseau tridimensionnel observé en rhéologie alors que la concentration en réticulant n'en a pas au-delà d'une concentration critique. Notre système ne se comporte pas comme un système classique notamment avec le réticulant et la concentration en polymère.

Le réticulant amène des charges négatives au sein de l'hydrogel avec une compétition entre liens mono et bigreffés.

La formation d'hydrogel n'est possible qu'à partir d'une concentration en pullulane supérieure à  $50 \text{ g L}^{-1}$ .

#### 4.3. Détermination des tailles de mailles

Connaissant la valeur du module élastique et le taux de gonflement d'un gel, il est possible de calculer la taille du maillage de ce gel. En effet la relation de Peppas [7] relie la taille de maille  $\xi$  au taux de gonflement  $Q$  et au nombre motifs entre noeuds  $n$  :

$\xi = C_n^{1/2} Q^{1/3} n^{1/2} l$  avec  $C_n$  le rapport caractéristique du polymère et  $l$  la longueur carbone-carbone.

De plus la valeur de  $G'$  est liée au nombre de nœuds chimique par unité de volume ( $N$ ) par:  $G' = NkT$  avec  $k$  la constante de Boltzman et  $T$  la température. Connaissant  $N$ , il est possible de déterminer  $n$  et donc  $\xi$ .

échantillon	[Pullulane] (g/l)	[STMP]/[r. unit]	$\xi$ (Å)
A	150	0.22	131
B	200	0.22	114
C	250	0.22	73
D	300	0.22	66
E	200	0.05	150
F	200	0.07	104
G	200	0.11	93
H	200	0.22	112
I	200	0.4	108
J	200	0.22	272

Tableau 3 : tailles de maille obtenues avec la relation de Peppas

La valeur des distances entre nœuds confirme l'influence de la concentration en polymère. Le réseau observé en rhéologie n'est pas uniquement le réseau chimique, il y a contribution du réseau physique en raison des domaines de concentration utilisée.

#### 4. Conclusion et perspectives

Nous avons élaboré des hydrogels à base de pullulane avec le STMP comme réticulant. Nous avons fait varier les concentrations initiales en pullulane et en STMP. Ces hydrogels présentent des comportements rhéologiques non observés dans la littérature : forte dépendance du  $G'$  et de  $Q$  avec la concentration en polymère et non-dépendance avec la concentration en réticulant au-delà d'une concentration critique.

La détermination de taille de mailles par diffusion de RX sur des systèmes non réticulés et réticulés doit permettre de montrer l'importance du réseau physique par rapport au réseau chimique. Ainsi, nous pourrions relier les phénomènes de diffusion des principes actifs au réseau tridimensionnel.

Remerciements : Cette recherche a été financée par le Réseau Matériaux Polymères Plasturgie (RMPP) et la Région Haute Normandie.

## REFERENCES

1. Shibata M.; Asahina M.; Teramoto N.; Yosomiya R. *Polymer* **2001**, *42*, 59-64.
2. Woo K.; Seib P.A. *Carbohydr. Polym.* **1997**, *33*, 263-271.
3. Mocanu G Merle L., Carpov A., Muller G. . *European Polymer Journal*, 2000. *36*: p. 2381-2386.
4. Gliko-Kabir I.; Yagen B.; Penhasi A.; Rubinstein A. *J. Controlled Release* **2000**, *63*, 121-127.
5. Rodd A.B, Cooper-White, J. J.; Dunstan, D. E.; Boger, D. V.. *Polymer*, 2001. **42**: p. 185-198.
6. Hild G.. *Progress in Polymer sScience*, 1998. **23**: p. 1019-1149.
7. Peppas N.A.; Keys K.B.; Torres-Lugo M.; Lowman A. M. *J. Controlled Release* **1999**, *62*, 81-87.

# Intérêt des mesures rhéologiques en oscillation pour la caractérisation structurale des crèmes glacées

V. Langendorff<sup>1</sup>, N. Renouf<sup>1</sup>, C. Granger<sup>1-2</sup>, P. Barey<sup>1</sup> et M. Cansell<sup>2</sup>

*1 Degussa Food Ingredients, Business Line Degussa Texturant Systems, F-50500 Baupre, France*

*2 Laboratoire "Milieux dispersés alimentaires : physico-chimie, formulation et vectorisation nutritionnelle", ISTAB, Avenue des Facultés, F-33405 Talence cedex, France*

**Résumé :** Dans cette étude, le rôle des ingrédients majeurs de la crème glacée, i.e., la matière grasse, les protéines et les émulsifiants ainsi que l'influence de la nature de l'émulsifiant sur le comportement rhéologique des crèmes glacées au cours de leur fusion de -10°C à 60°C est étudié. Les mesures en oscillation permettent de caractériser la structure fine des crèmes glacées et mettent en évidence la présence de différents types de réseaux. Une corrélation entre le module  $G'$  à 5°C et le retard à la fonte des crèmes glacées a pu être mis en évidence.

**Mots-clés :** Rhéologie, Crèmes glacées, Interactions émulsifiant - protéines – matière grasse

**Abstract:** The role fat, proteins and emulsifiers as well as the emulsifier type, on the rheological properties of ice creams has been studied on melting (from -10°C to 60°C). Oscillatory measurements allow to characterize the fine structure of ice cream and to underline the existence of different network types. A correlation has been found between the  $G'$  value at 5°C and the meltdown delay of ice creams.

## 1. Introduction

La crème glacée est un système alimentaire quadriphasique complexe qui peut être décrit comme une mousse partiellement congelée renfermant de la matière grasse émulsifiée et de l'air à raison de cinquante pour cent en volume (ce qui correspond à un foisonnement de 100%). Les bulles d'air sont maintenues en suspension par la matière grasse émulsifiée et par un réseau de cristaux de glace, le tout étant dispersé dans une phase aqueuse (dite continue) contenant des substances dissoutes comme des sucres, des protéines et des hydrocolloïdes [1]. Afin de maîtriser les caractéristiques texturales des crèmes glacées, il est nécessaire de comprendre le rôle joué par chaque ingrédient. Parallèlement, des techniques de caractérisation permettant d'approcher sa structure fine et complexe doivent être développées. L'objectif de cette étude est donc de mettre en évidence l'intérêt de la rhéologie dans la compréhension de la microstructure des crèmes glacées.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1 Préparation des échantillons et des crèmes glacées

Une crème glacée dite « standard » est préparée à partir de 62,5% d'eau, 13% de sucrose (Saint Louis), 6% de sirop de glucose (Cerestar), 10% de poudre de lait écrémé (PLE) (Coopérative d'Isigny Sainte Mère), 8% d'huile de coco raffinée (SIO), 0,35% d'émulsifiant (mono- di-glycérides (MDG)

saturés ou insaturés, Oléon) et 0,15% de stabilisant (50% farine de Guar et 50% farine de Caroube, Degussa Food Ingredients). Sur la base de cette formulation, et dans le cas de l'émulsifiant insaturé, des échantillons sont préparés en ôtant un ou plusieurs ingrédients qui sont alors remplacés par du saccharose.

Tous les ingrédients secs sont dispersés dans l'eau et chauffés à 65°C pendant 15 min avec la matière grasse végétale fondue. Les mixes obtenus sont homogénéisés à 170/30 bars (Manton Gaulin Lab60), pasteurisés à 90°C pendant 30 sec (APV Junior), refroidis et stockés à 4°C dans un bain-marie pendant une nuit sous agitation. Les crèmes glacées (foisonnement 100%, sortie à -5°C) sont réalisées dans un freezer continu (Waukesha Cherry Burrel WCB CS 100) puis durcies à -40°C et stockées à -25°C.

### 2.2 Méthodes de caractérisation

Les mesures de rhéologie en mode dynamique sont réalisées sur les produits entre -10 et 60°C (0,2°C/min) au moyen d'un rhéomètre à contrainte imposée Physica MCR300 (Anton Paar) équipé de plan/plan striés de 4 cm de diamètre avec un entrefer de 1 mm. Les crèmes glacées sont thermostatées 2h à -10°C avant d'être déposées à la spatule sur le plan inférieur. Une huile à bas point de cristallisation ainsi qu'un couvercle préviennent les phénomènes d'évaporation. Les modules  $G'$ ,  $G''$  et la  $\tan\delta$  ( $=G''/G'$ ) sont mesurés à une fréquence de 1Hz et à une amplitude de déformation de 0,05% entre -10 et 5°C et de 0,1% entre 5 et 60°C.

Les tests de fonte sont réalisés sur des échantillons (270 g ± 5 g), placés sur des grilles au-dessus de balances (Mettler PJ600), dans une chambre chaude thermostatée à 29°C. La masse fondue qui s'écoule de la grille est enregistrée en continu pendant 3 heures.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Comportement rhéologique d'une crème glacée

L'évolution du module élastique au cours de la fusion de la crème glacée peut se diviser en 3 parties (Figure 1) : **1)** entre -10 et 0°C, le module  $G'$  diminue de manière importante de  $10^6$  Pa à quelques milliers de Pa. La variation du module  $G'$  est accompagnée d'un pic de  $\tan\delta$  à environ -5°C, traduisant la disparition d'un réseau qui pourrait être attribué à la fonte des cristaux de glace présents dans le produit ; **2)** entre 0°C et 20°C, le module  $G'$  ainsi que la  $\tan\delta$  se stabilisent à une valeur plateau, qui correspondent à un produit contenant à la fois une phase aérée et une phase émulsionnée ; **3)** une seconde diminution de  $G'$  entre 20 et 30°C est accompagnée d'un nouveau pic de  $\tan\delta$  traduisant la disparition d'un second réseau. L'évolution de  $G'$  se stabilise ensuite autour de très faibles valeurs tandis que celles de  $\tan\delta$  sont toujours très inférieures à 1, traduisant une forte dominante élastique dans le produit fondu.

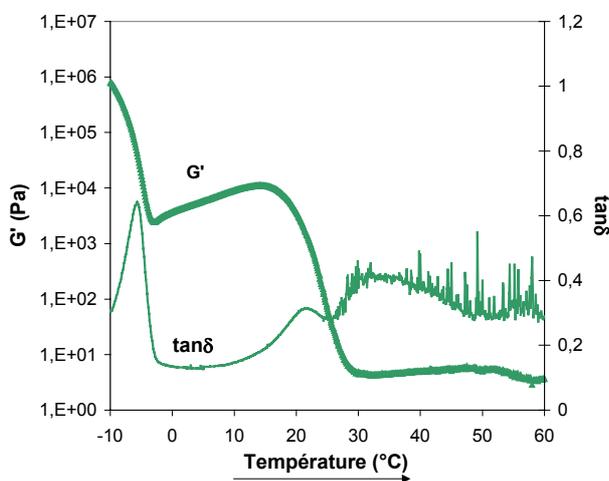


Figure 1 : Evolution du module élastique  $G'$  et de  $\tan\delta$  pour une crème glacée contenant de la matière grasse, de la PLE et un émulsifiant insaturé au cours du chauffage.

#### 3.2 Influence relative des différents constituants de la crème glacée sur ses caractéristiques structurales

En présence de la matière grasse seule, dans le domaine des températures négatives, le profil rhéologique du produit en fonction de la température présente une forte diminution de  $G'$  (Figure 2a)

associée à un pic de  $\tan\delta$  (Figure 2b) correspondant à la disparition des cristaux de glace. Au-delà de 0°C,  $G'$  se stabilise autour de 1 Pa et devient négligeable autour de 20°C. Dès 8°C, les valeurs de  $\tan\delta$  supérieures à 1 indiquent que tout le réseau élastique disparaît. L'absence de molécules tensioactives dans la formulation entraîne un diamètre moyen et un taux de particules agglomérées importants qui correspondent à une coalescence plus importante des globules gras par rapport à la crème glacée standard (résultat non montré). Outre les conséquences de l'absence d'émulsifiants sur la taille et l'évolution des globules gras, les bulles d'air, initialement moins nombreuses (50% foisonnement contre 100 % pour une crème glacée standard), sont peu ou pas stabilisées de par le faible nombre de globules gras et le manque de tensioactifs. Ces deux éléments pourraient expliquer la faible valeur du module élastique après la fonte des cristaux de glace. L'ensemble de ces résultats montre, d'une part, que la matière grasse seule ne peut pas s'organiser en un réseau suffisamment fort, ni résistant à la chaleur, et, d'autre part, le rôle primordial de la structuration de la matière grasse dans l'obtention des caractéristiques des crèmes glacées.

Lorsque le MDG insaturé est ajouté à la formulation, le réseau persistant après la fonte des cristaux de glace semble plus ferme qu'en absence d'émulsifiant puisque le plateau observé entre 0 et 20°C se situe à des valeurs de  $G'$  supérieures (Figure 2a). Ainsi, l'émulsifiant insaturé malgré une valeur de HLB (balance hydrophile-lipophile) proche de 3 et donc plus favorable à la stabilisation d'émulsions huile dans eau, joue un rôle dans la stabilisation du produit [2,3]. Une diminution marquée du module élastique est observée entre 16 et 23°C mais la valeur de  $G'$  se stabilise à 0.1 Pa (Figure 2a). En supposant que la chute de module  $G'$  observée autour de 20°C correspond à la fusion de la matière grasse, on constate que l'ajout d'émulsifiant ne semble pas avoir d'effet sur la plage de température à laquelle on observe la variation du module élastique. En revanche, le réseau élastique est maintenu à des températures plus élevées ( $\tan\delta > 1$  à partir de 19-20°C) (Figure 2b). La présence d'émulsifiant pourrait limiter la déstabilisation des globules gras aux températures positives.

L'influence de l'ajout de PLE à la matière grasse sur le comportement rhéologique du produit se traduit par l'obtention d'un réseau encore plus structuré après la fusion des cristaux de glace par rapport à ceux obtenus avec la matière grasse, avec ou sans MDG insaturé, sans pourtant atteindre le niveau de structuration de la crème glacée (Figure 2a).

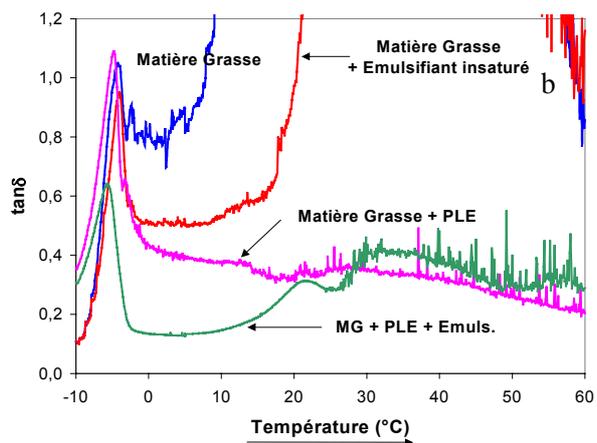
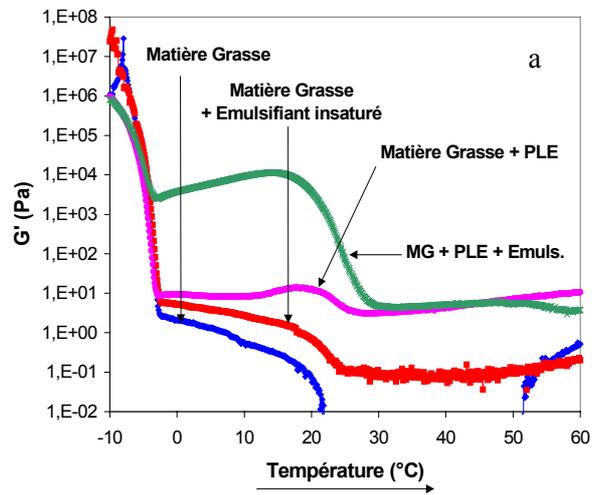


Figure 2 : Evolution du module élastique  $G'$  (a) et de  $\tan\delta$  (b) en fonction de la température pour des produits à base uniquement de matière grasse; de matière grasse et de MDG insaturé; de matière grasse et de PLE. Les résultats concernant la crème glacée « standard » sont reportés.

La fusion de la matière grasse est toujours visible autour de 20°C avec une chute de  $G'$  de quelques Pa. Contrairement aux 2 précédents échantillons, il n'y a plus disparition complète du réseau élastique,  $G'$  se stabilise autour de 10 Pa et  $\tan\delta$  reste très inférieure à 1 (entre 0,3 et 0,4). La présence des protéines lactières a permis de former un réseau élastique résistant à la chaleur. Le fait que le module élastique obtenu à 0°C, en présence de protéine et de matière grasse, soit supérieur à ceux obtenus précédemment est certainement dû à une meilleure stabilisation des globules gras au cours du processus de fabrication qui ont donc moins subi de phénomène de coalescence. En effet, les protéines seules en l'absence de matière grasse ne peuvent pas former un tel réseau (Figure 3a et b). En revanche, en présence de l'émulsifiant, on retrouve le réseau élastique d'une force d'environ 10 Pa et résistant jusqu'à 55°C (Figure 3a et b). La chute de  $G'$  autour de 20°C, disparaît alors, prouvant qu'elle avait bien pour origine la fusion du réseau de matière grasse. Les protéines du lait ont donc besoin de l'émulsifiant ou de matière grasse pour former un

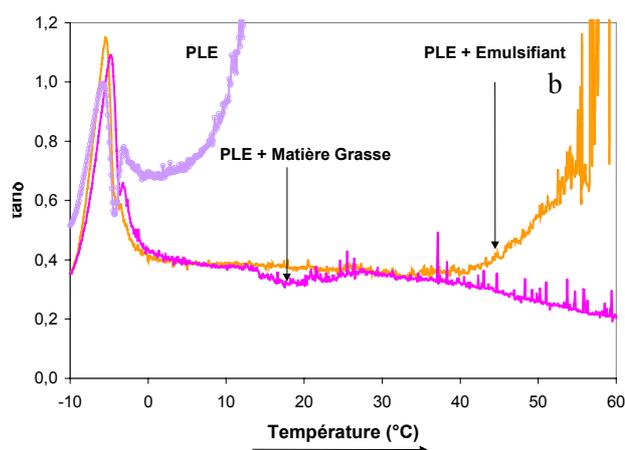
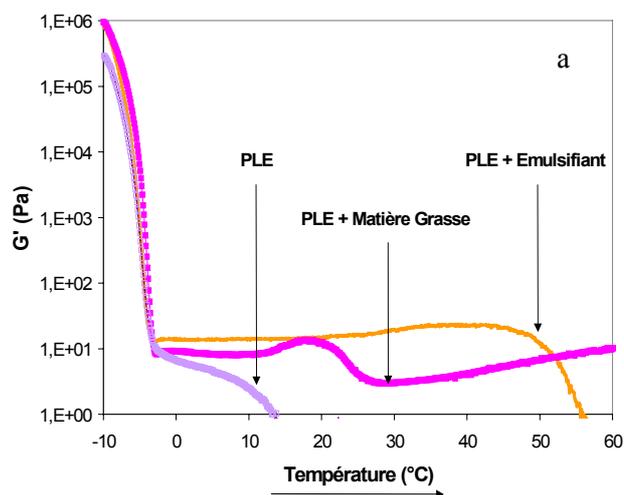


Figure 3 : Evolution au cours du chauffage de -10°C à 60°C à 0.2°C/min et 1Hz de a)  $G'$  et b)  $\tan\delta$  des produits contenant de la poudre de lait écrémée (PLE); de la matière grasse et de la PLE ; de la PLE et un émulsifiant.

réseau élastique résistant à la chaleur (de 30 à 50°C) et elles contribuent à la stabilisation de la matière grasse, au moins en l'absence de l'émulsifiant.

Si l'on compare l'ensemble de ces profils rhéologiques avec celui obtenu pour la crème glacée standard (Figures 2a et b), il ressort les observations suivantes :

- 1) le profil d'évolution de  $G'$  est similaire quelles que soient les formulations étudiées, avec une première diminution importante de  $G'$  entre -10°C et 0°C, puis une seconde diminution qui se situe toujours aux alentours de 20°C ;
- 2) les valeurs de  $G'$  mesurées au premier plateau (entre 0 et 20°C) sont très dépendantes de la formulation. Notamment, la valeur de  $G'$  atteinte à 0°C, pour la crème glacée, se situe autour de  $5 \cdot 10^3$  Pa, soit à une valeur 500 fois plus élevée que celles mesurées pour les formules incomplètes. La valeur importante du module élastique à 0°C et la faible valeur de  $\tan\delta$  semblent mettre en évidence un réseau très structuré de la matière grasse et une forte interaction entre les trois constituants testés, huile de coco raffinée,

protéines de lait et émulsifiant insaturé, puisque seul ou en mélange 2 à 2, les composés n'induisent pas de valeurs élevées pour  $G'$ . La présence simultanée des deux types de tensioactifs (protéique et lipidique) est indispensable pour développer des caractéristiques organoleptiques convenables et une résistance à la fonte correcte [4];

- 3) la deuxième diminution de  $G'$  entre 20°C et 30°C pourrait traduire la modification du réseau formé par la matière grasse, peut être en relation avec la fusion d'une grande partie de la matière grasse. Le module  $G'$  atteint alors un second plateau autour de 10 Pa, traduisant la persistance d'un réseau formé par les protéines laitières, la phase aérée et la matière grasse qui présente la même élasticité que le réseau formé par les protéines et la matière grasse en l'absence de l'émulsifiant insaturé.

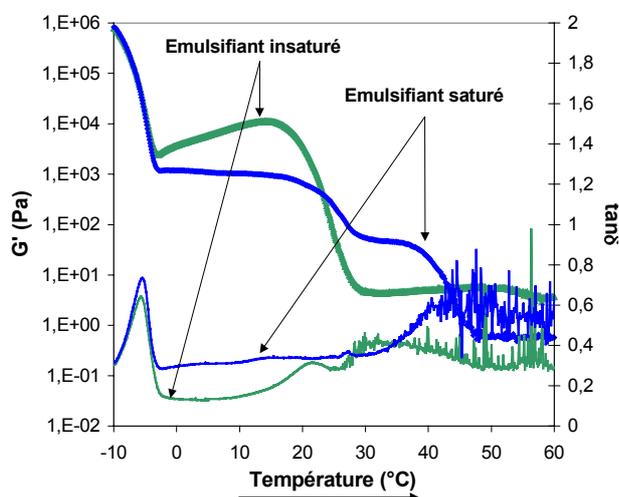


Figure 4 : Influence de la nature de l'émulsifiant saturé (tracé noir) et insaturé (tracé gris), sur l'évolution au cours du chauffage de  $G'$  et  $\tan\delta$  de crèmes glacées contenant de la matière grasse et de la poudre de lait écrémée.

### 3.3 Influence de la nature de l'émulsifiant sur le comportement rhéologique des crèmes glacées

L'émulsifiant utilisé dans les précédentes expériences est un mono- di-glycéride à chaînes insaturées. Nous l'avons comparé à un émulsifiant à chaînes saturées et avons observé un profil très différent (Figure 4). Comme avec l'émulsifiant insaturé, le module  $G'$  chute entre -10°C et 0°C mais il atteint un plateau autour de 1000 Pa, soit une valeur de module cinq à dix fois plus faible qui correspond également à une  $\tan\delta$  plus élevée, donc un réseau moins élastique. Quel que soit le type de MDG, une seconde diminution de  $G'$  est observée entre 20°C et 30°C mais elle est beaucoup plus modérée pour l'émulsifiant saturé. Il est intéressant de noter qu'avec l'émulsifiant saturé, une troisième

diminution de  $G'$  se produit autour de 40°C pour atteindre un plateau autour de 0,6 Pa et une  $\tan\delta$  de 0,5. L'organisation des crèmes glacées à base de MDG insaturé semble moins sensible aux hautes températures (supérieures à 40°C). Ces différences dans l'organisation des réseaux pourraient être liées au développement d'interactions de nature et/ou de force différente entre ces émulsifiants et les autres ingrédients de la formulation. En effet, il est connu que la quantité de protéines présentes à l'interface des globules gras est différente en fonction de la formulation [5].

### 3.4 Corrélation entre mesures rhéologiques et comportement macroscopique des crèmes glacées

Nous avons recherché des corrélations entre le comportement rhéologique et le comportement macroscopique des crèmes glacées en analysant un vaste ensemble de crèmes glacées réalisées à partir de la même matière grasse mais variant selon la nature de l'émulsifiant et des protéines. Parmi les critères classiquement mesurés, il y a le diamètre des globules gras, la taille des cristaux de glace et le retard à la fonte. Si, en rhéologie, nous n'avons noté aucune influence notable de la formulation sur la fusion des cristaux de glace à température négative, en revanche, le niveau de module élastique après cette fusion est très sensible à la composition et à la nature des ingrédients utilisés. Nous avons observé une forte corrélation, de type exponentielle, entre ces valeurs de module élastique ( $G'$  à 5°C) et le temps de fonte (Figure 5).

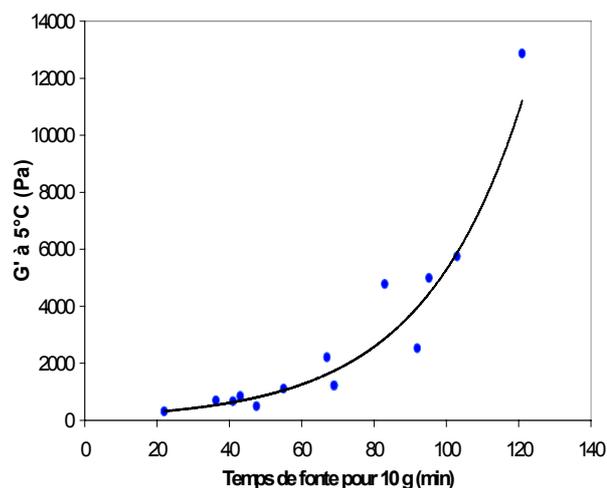


Figure 5 : Evolution du module  $G'$  à 5°C en fonction du temps de fonte (temps pour fondre 10 g de produit) mesuré sur différentes crèmes glacées.

#### 4. Conclusion

L'ensemble de cette étude montre que les mesures rhéologiques en oscillation permettent d'approcher la structure fine de la crème glacée. Les variations des profils rhéologiques en oscillation suggèrent fortement l'existence de différents réseaux dans la crème glacée. L'évolution de ces profils en fonction de la température permettrait donc de mettre en évidence un réseau très structuré, formé par les cristaux de glace et d'autres réseaux impliquant la matière grasse, les protéines et les émulsifiants. Ces réseaux, relèveraient des interactions entre ces différents constituants. Chaque réseau peut être caractérisé par sa force et son élasticité. La valeur du module élastique à 5°C semble être très étroitement liée au niveau de structuration de la matière grasse, elle-même définie par la nature des protéines et émulsifiants de la formulation. La présence simultanée des deux types de tensioactifs est indispensable pour la formation d'un réseau de matière grasse ferme et structuré et donc pour obtenir à la fois une valeur importante de  $G'$  et une faible valeur de  $\tan\delta$ . Nous avons pu observer que les valeurs de module  $G'$  à 5°C étaient très fortement corrélées à la résistance à la fonte des crèmes glacées.

---

[1] Berger, K.G. Ice cream. In "Food emulsions", Eds K. Larsson and S. Friberg, 2<sup>nd</sup> ed., 367-444 (1990).

[2] Granger C., Barey P., Combe N., Veschambre P., and Cansell M. Influence of the fat characteristics on the physicochemical behavior of oil-in-water emulsions based on milk proteins-glycerol esters mixtures. *Colloids and Surface. B: Biointerfaces in press* (2003).

[3] Krog N., and Larson K. Crystallization at interfaces in food emulsions – A general phenomenon. *Fat sci. Technol.* 94, 55-57 (1992).

[4] Goff H.D., Formation and stabilisation of structure in ice-cream and related products. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 7, 432-437 (2002).

[5] Barford N.M., Krog N, Larsen G, Buchheim W. Effects of emulsifiers on protein-fat interaction in ice cream mix during ageing 1: quantitative analyses. *Fat sci. Technol.* 93 Jahrgang Nr.1, 24-29 (1991).

# Influence de la fréquence sur le faciès de rupture de pièces élastomères en fatigue

J-B. Le Cam (1,3), E. Ostoja-Kuczynski (2,3), P. Charrier (2), E. Verron (3), L.Gornet (3),  
F. Pérocheau (1), et C. Briançon (4)

(1) *Allevard-Rejna Autosuspensions 201, rue Sin Le Noble 59500 DOUAI*  
(2) *Trelleborg Automotive France 1, rue du Tertre 44470 CARQUEFOU*  
(3) *Ecole Centrale de Nantes 1, rue de la Noë BP 92101 44321 NANTES*  
(4) *CETIM de Nantes 74, route de la Jonelière 44000 NANTES cédex 3*

**Résumé :** Cet article présente l'influence de la variation de la fréquence des sollicitations cycliques sur la morphologie du faciès de rupture d'éprouvettes diabolo en caoutchouc naturel chargé aux noirs de carbone. Pour ce faire, des essais cycliques en déplacement imposé ont été réalisés à différentes fréquences de sollicitation (de 2 à 8,5 Hz). Deux séries d'éprouvettes ont été testées, une en conditions relaxantes (retour à un déplacement nul), l'autre en conditions non-relaxantes. Plusieurs moyens d'observation ont été utilisés pour examiner le faciès de rupture de chaque éprouvette. Les observations macroscopiques (50 fois) distinguent différentes zones en présence sur les faciès de rupture, leur proportion et leur relief. Les observations microscopiques (jusqu'à 10000 fois) ont permis de déterminer la cause de l'amorçage de la fissure et de qualifier l'influence de l'auto-échauffement et de l'effet non-relaxant. A partir de ces observations, nous avons mis en évidence une très forte influence de la fréquence de sollicitation sur le faciès de rupture. En revanche, le cas de chargement non-relaxant modifie peu la morphologie du faciès. La confrontation de ces observations avec l'évolution des raideurs des éprouvettes au cours de l'essai a permis d'apprécier la superposition du dommage thermique et du dommage mécanique.

**Mots-clés :** Elastomère, fatigue, fractographie

**Abstract :** In this study, we examine the influence of the fatigue frequency on the morphology of the elastomer fracture facies. The elastomer considered here is a natural rubber filled with carbon blacks. The experiments consist in testing samples at various frequencies between 2 and 8.5 Hz. Two different tests are performed : the first one under relaxing displacement conditions and the second one under non-relaxing displacement conditions. Macroscopic and microscopic observations were carried out. Results indicate that the loading frequency highly influences morphology of the fracture facies both under relaxing and non-relaxing conditions. Considering these results and examining fatigue curves, it is demonstrated that both thermal and mechanical damage phenomena are involved for the most important frequency.

## 1. Introduction

Les propriétés visco élastiques des élastomères sont largement utilisées dans le domaine de l'antivibratoire automobile. Le caoutchouc naturel (NR), dont les propriétés élastiques sont exceptionnelles, constitue le matériau de base de la plupart des pièces travaillant en fatigue. De conductivité thermique faible, il s'échauffe et s'endommage thermiquement. Les travaux que nous rapportons dans le présent article montrent l'influence de la variation de la fréquence du chargement (à iso amplitude de sollicitation) sur le faciès de rupture d'éprouvettes soumises à de la traction relaxante et non-relaxante.

## 2. Description des essais

Les essais ont été réalisés au sein du laboratoire de recherche du groupe Trelleborg.

### 2.1. Eprouvette

La géométrie d'éprouvette choisie est celle proposée par Beatty [1]. Comme le montre la Figure 1, elle est axisymétrique et admet un rayon de courbure important, ce qui lui vaut le nom d'éprouvette Diabolo. Ce rayon impose une déformation locale au centre de l'éprouvette supérieure à la déformation nominale imposée. Ceci permet de localiser la fissure de fatigue en traction relaxante et de réduire le temps d'essai.

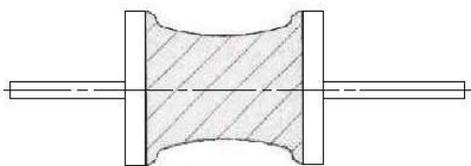


Figure 1 : Eprouvette Diabolo

## 2.2. Matériau

Le matériau utilisé est un caoutchouc naturel chargé aux noirs de carbone. Le Tableau 1 récapitule sa composition chimique ainsi que quelques caractéristiques mécaniques. Le procédé d'élaboration des éprouvettes est le moulage par injection.

<b>Formulation (pce)</b>	
NR	100,00
Oxyde de zinc	9,85
Plastifiant	3,00
Noir de carbone	34,00
Acide stéarique	3,00
Antioxydant	2,00
Accélérateurs	4,00
<b>Caractéristiques mécaniques</b>	
Densité (kg/dm <sup>3</sup> )	1,13
Dureté shore A	58,00
Contrainte à rupture (Mpa)	22,90
Allongement à rupture (%)	635,00

Tableau 1 : Formulation et caractéristiques mécaniques du caoutchouc naturel chargé considéré

## 2.3. Conditions de chargement

Les éprouvettes sont sollicitées à déplacement imposé par une machine de traction pneumatique. Les essais sont réalisés dans une enceinte régulée en température à 23°C. La température de surface des éprouvettes est mesurée par un capteur infrarouge.

Une première série d'éprouvettes est soumise à de la traction relaxante jusqu'à 100% de déformation nominale, une seconde série est soumise à de la traction non-relaxante, de 15% à 115% de déformation nominale. Chaque éprouvette de ces deux séries est cyclée jusqu'à rupture à une fréquence donnée : 2, 5 ou 8,5 Hz. Par ces différents chargements, nous avons cherché à connaître, d'une part l'influence de la vitesse de déformation et donc de l'auto-échauffement sur la rupture en fatigue des éprouvettes, et d'autre part l'influence de l'effet non-relaxant sur la rupture.

## 2.4. Méthode d'observation

Une fois l'essai terminé, les deux parties de l'éprouvette sont découpées de leur insert respectif à l'aide d'un scalpel, à une distance suffisamment éloignée de la surface rompue. Chaque partie est

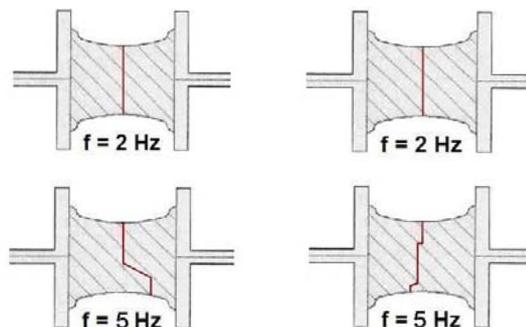
dépolluée dans un bain de solution neutre soumis aux ultrasons. L'analyse macroscopique (50 fois) fournit des informations précises sur les zones d'amorçage et de propagation : leur proportion, leur état de surface, la présence d'événements caractéristiques. Une seconde analyse, microscopique, avec des grossissements jusqu'à 10000 fois, permet de visualiser des éléments de quelques centaines de nanomètres, précisément la taille des plus grands agglomérats de noirs de carbone. Le matériau n'étant pas suffisamment conducteur, l'éprouvette étirée est métallisée à l'or (couche de 90 nm d'épaisseur). Elle est ensuite introduite dans la chambre du microscope électronique à balayage (MEB) pour y être analysée à partir des électrons secondaires. Un dispositif de microanalyse X, couplé au MEB, permet de recenser les éléments présents sur les surfaces analysées.

## 3. Résultats

La géométrie des éprouvettes diabolo permet de travailler idéalement en chargement uniaxial en concentrant la zone de plus grande sollicitation au milieu, ce qui explique que toutes les éprouvettes se soient rompues par le milieu, là où la section est la plus faible. L'augmentation de la fréquence a pour principal effet d'augmenter l'auto-échauffement par frottement des chaînes macromoléculaires constitutives de l'élastomère. En effet, la température ambiante étant contrôlée à 23°C, l'accroissement de température de peau varie de +21°C (traction relaxante) et +25°C (traction non relaxante) pour une fréquence de 2 Hz, à +61°C (traction relaxante) et +57°C (traction non relaxante) pour une fréquence de 8.5 Hz. Compte tenu du caractère peu dissipatif des élastomères, les élévations de température à cœur sont nettement plus importantes qu'en surface, mais elles ne sont pas quantifiées ici [2], [3].

### 3.1. Analyse macroscopique

Comme le montre la Figure 2, le nombre de plans de fissuration augmente avec la fréquence, que le chargement soit ou non relaxant. D'un plan unique, la fissuration passe à trois plans distincts de 2 à 8,5 Hz.



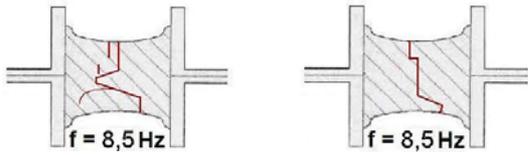


Figure 2: Position des plans de fissuration (traction relaxante à gauche, non-relaxante à droite)

Comme le montre Figure 3, plusieurs types de zones existent sur les faciès de rupture :

- des zones elliptiques, contenant généralement l'amorce, très marquées à 2 Hz et quasi-inexistantes à 8,5 Hz ;
- des zones de propagation, plus ou moins rugueuses qui permettent de retracer le chemin de fissuration. Des stries de fatigue peuvent apparaître sur ces zones ;
- des zones lisses, perpendiculaires au plan de fissuration, par lesquelles la fissure bifurque et change de plan de propagation ;
- des zones correspondant à la section du ligament final.

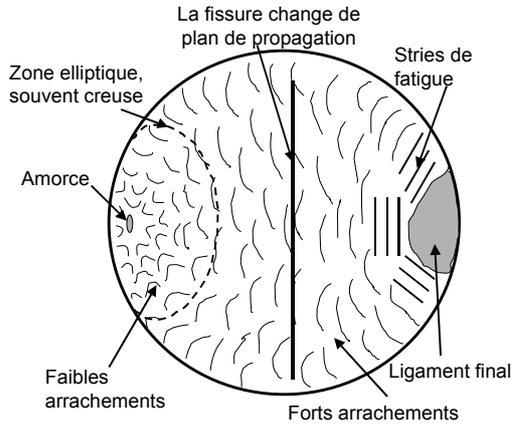


Figure 3: Les différentes zones des faciès de rupture

### 3.2. Analyse microscopique

Cette échelle d'observation permet, à partir des événements caractéristiques relevés sur les faciès, de retrouver le ou les lieux d'amorçages. Le Tableau 2 récapitule le nombre total de zones d'amorçage, et le nombre de celles qui ont participé à la rupture en générant de la propagation : en traction relaxante, le nombre d'amorces diminue avec la fréquence et inversement en traction non-relaxante. La nature et les caractéristiques des amorces ne sont modifiées ni par l'augmentation de la fréquence, ni par le chargement non-relaxant. Comme le montre la Figure 4 l'amorçage se produit en sub-surface à partir d'une hétérogénéité de phase du matériau. La micro-analyse X de ces hétérogénéités n'a révélé ni de composés chimiques étrangers à la matrice, ni de fortes concentrations d'un élément chimique de la matrice.

éprouvettes	Nombre d'amorces	Amorces suivies de la propagation
2 Hz relaxant	8	3
5 Hz relaxant	3	2
8,5 Hz relaxant	3	2
2 Hz non-relaxant	1	1
5 Hz non-relaxant	3	1
8,5 Hz non-	4	2

Tableau 2 : Amorces présentes sur les faciès

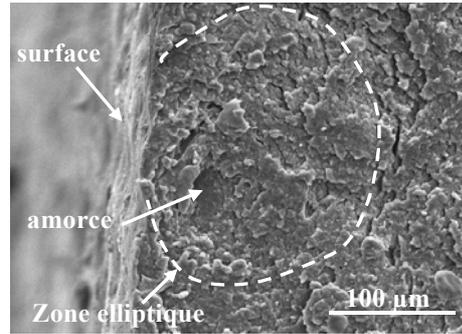


Figure 4 : Zone d'amorçage, traction relaxante à 2 Hz

La zone de propagation est la plus riche en événements caractéristiques. Les arrachements de matière, visibles sur la Figure 4, s'agrandissent avec l'avancée de la fissure et des stries de fatigue leurs succèdent. Les arrachements sont à l'origine de l'état de surface plus ou moins rugueux des faciès. Que l'essai soit ou non-relaxant, la taille des arrachements et des stries augmente lorsque la fréquence augmente. Comme le montre la Figure 5, des stries peuplent quasiment toute la zone de propagation à 2Hz. En revanche, à 8,5Hz, la Figure 6 montre que ces stries sont présentes uniquement autour du ligament final.

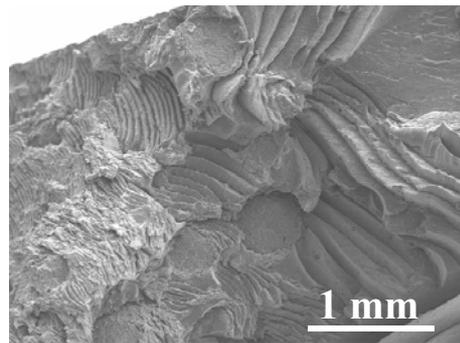


Figure 5 : Stries en traction relaxante à 2 Hz

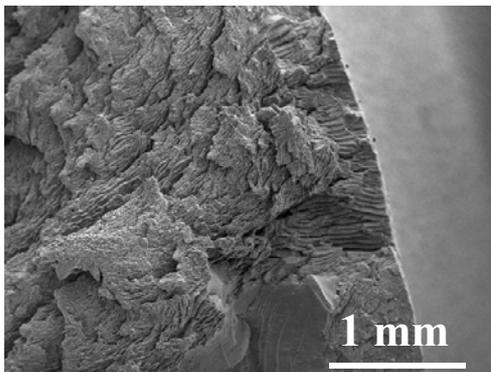


Figure 6 : Quelques stries autour du ligament final, traction relaxante à 8,5 Hz

Que l'on soit en traction relaxante ou non, l'augmentation de la fréquence a le même effet : à 2 Hz, la fissure se propage selon un plan unique, perpendiculaire à la direction de sollicitation. A 5 Hz, la propagation de la fissure s'opère sur deux plans parallèles mais décalés de quelques millimètres. A 8,5 Hz, il y a au moins trois plans de fissuration, parallèles entre eux et pouvant être décalés d'un cm. Comme le montre la Figure 7, la fissure bifurque d'un plan à l'autre en générant des surfaces très lisses et parallèles à la direction de sollicitation. Ces surfaces lisses sont caractéristiques de ruptures fragiles, avec, comme dans les métaux, des rivières et des paraboles indiquant le chemin de la fissure.

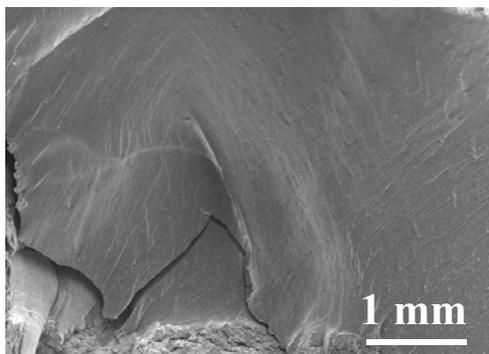


Figure 7 : Surface lisse séparant deux plans de propagation

Il est possible de retrouver ces ruptures fragiles sur les courbes de suivi de raideur en fonction du nombre de cycles. Comme le montre la Figure 8, l'allure des courbes est identique au début de l'essai. En revanche, l'augmentation de la fréquence entraîne des saccades dans la partie finale de la courbe. Ces saccades, significatives d'une rupture fragile, caractérisent la perte de raideur lorsque la fissure bifurque brutalement vers un autre plan de propagation. Par exemple, pour la traction non-relaxante à 8,5 Hz, il y a trois chutes brutales de raideur et trois surfaces lisses sur le faciès de rupture. Lorsque l'essai est relaxant, les pertes de raideur sont moins importantes car les plans de fissuration sont peu décalés.

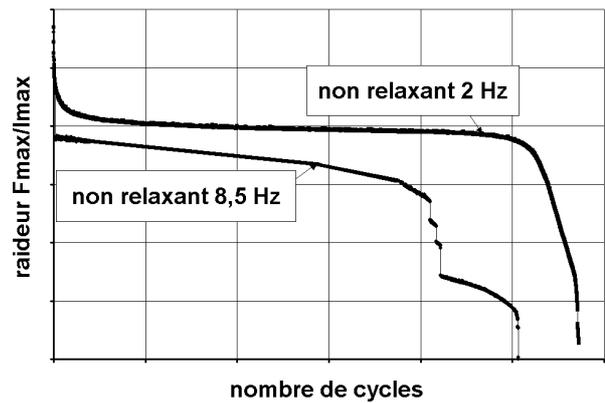


Figure 8 : Courbe de suivi de raideur

#### 4. Conclusion

L'élévation de la température ne modifie ni la localisation, ni la cause, ni la morphologie de la zone d'amorçage. En revanche, l'augmentation de la fréquence, c'est-à-dire l'élévation de la température de travail, modifie la propagation de la fissure. Dans ce cas, un second dommage, thermique, se superpose au dommage mécanique après la phase d'initiation, pendant la propagation et jusqu'à la rupture. Ce dommage thermique est à l'origine des bifurcations de la fissure vers d'autres plans de propagation. Plus l'élévation de température est importante et plus l'écart entre les plans de propagation est grand.

L'effet non-relaxant induit par une faible précharge statique n'influence pas la morphologie du faciès de rupture. Il serait intéressant d'envisager des essais non-relaxant avec une précharge statique suffisamment importante pour que la cristallisation sous contrainte ait un effet.

[1] Beatty, J.R. Fatigue of Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 37, 1341-1364 (1964)

[2] Lu, C. Etude du comportement mécanique et des mécanismes d'endommagement des élastomères en fatigue et en fissuration par fatigue, *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle*, laboratoire de métallurgie du CNAM (1991)

[3] J. XIE, « Etude de la fatigue et de la rupture des assemblages colles composites-élastomères », *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle*, Ecole Centrale de Paris, laboratoire de métallurgie du CNAM (1992)

# Etude de la réalisation de nanocomposites polypropylène/argile

W. Lertwimolnun et B. Vergnes

CEMEF, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635,  
BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex (France)

**Résumé :** Des nanocomposites polypropylène/argile modifiée ont été préparés par mélange à l'état fondu à l'aide d'un mélangeur interne. Un polypropylène fonctionnalisé anhydride maléique (PP-g-MA) a été utilisé comme compatibilisant afin d'améliorer la qualité de la dispersion. Le degré de dispersion a été caractérisé par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission et les mesures rhéologiques en régime dynamique. L'effet de la concentration de PP-g-MA et des conditions opératoires a été examiné. On montre que le degré de dispersion dépend à la fois de la concentration en PP-g-MA et des conditions de malaxage. La concentration de PP-g-MA peut être minimisée par l'optimisation des conditions de mise en œuvre. Les mesures rhéologiques montrent que les modules  $G'$  sont très sensibles au niveau de dispersion. Dans certains cas, ces mesures sont beaucoup plus sensibles que celles de la diffraction des rayons X.

**Mots-clés :** Nanocomposites, Montmorillonite, Mélangeur interne, Dispersion

**Abstract:** Polypropylene/organoclay nanocomposites have been prepared via direct melt intercalation in an internal mixer. The maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MA) was used as a compatibilizer to improve the dispersibility of the clay. The structures of nanocomposites have been characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy as well as melt rheology. The effect of concentration of PP-g-MA and processing parameters was investigated. It is found that the degree of dispersion depends on both concentration and processing conditions. Optimizing the process conditions can minimize the necessary amount of PP-g-MA. The study of linear viscoelastic properties show that the storage modulus  $G'$  is sensitive to the microstructure of nanocomposites. In some cases, rheometry is more sensitive than X-ray diffraction measurements.

## 1. Introduction

Les argiles lamellaires de type montmorillonite sont de plus en plus utilisées comme renfort dans des matrices polymères. En les dispersant au niveau nanométrique, ces minéraux augmentent, de façon considérable, les propriétés mécaniques ainsi que le niveau d'imperméabilité et la résistance au feu avec un faible taux de charge [1]. Ces améliorations de propriétés sont néanmoins liées à la morphologie du nanocomposite, qui va de la morphologie intercalée (pénétration des chaînes polymères entre les feuillets des particules primaires) à la morphologie exfoliée (dissociation totale des feuillets).

D'après Vaia et al. [2], les nanocomposites à renfort d'argile peuvent être obtenus directement par mélange des argiles dans un polymère à l'état fondu. Une difficulté résulte cependant dans la compatibilité entre les argiles et les polymères. Pour remédier à ce problème, les argiles utilisées sont, en général, modifiées par des surfactants cationiques, tels que l'alkylammonium.

Dans le cas du polypropylène, Kawasumi et al. [3] ont montré qu'il est nécessaire d'ajouter un compatibilisant comme le polypropylène greffé

anhydride maléique (PP-g-MA), afin d'améliorer la compatibilité entre le polypropylène et l'argile. Les caractéristiques nécessaires du PP-g-MA ne sont pas encore bien définies. Kawasumi et al. [3] ont montré que le taux de greffage doit être suffisamment élevé, tout en conservant la miscibilité entre le PP-g-MA et la matrice. Koo et al. [4] ont observé une meilleure dispersion en utilisant un PP-g-MA de basse masse moléculaire. Kato et al. [5] ont examiné la différence de groupement polaire entre PP-MA et PP-OH, mais aucune différence n'a été observée.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à des mélanges polypropylène/argile, compatibilisés ou non par du PP-g-MA. Le but est de mieux comprendre l'influence du taux de compatibilisant, ainsi que celle des conditions opératoires (temps de mélange, température, vitesse de rotation), avant de réaliser ces matériaux par extrusion bispouture. Nous avons quantifié les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission et les mesures rhéologiques en mode dynamique.

## 2. Matériaux et méthodes

### 2.1 Matériaux utilisés

L'argile utilisée est la Cloisite® 20A, commercialisée par la société Southern Clay Products. C'est une argile de type  $\text{Na}^+$ -montmorillonite, échangée cationiquement avec des ions alkyl ammonium quaternaire. Elle est séchée environ 12 heures à 100 °C avant l'opération de mélange. Le polypropylène utilisé comme matrice est un homopolymère (Atofina PPH5060, MFI = 6g/10min,  $T_f = 164^\circ\text{C}$ ). L'agent compatibilisant est un polypropylène greffé anhydride maléique (Atofina OREVAC@C100, MFI = 10 g/min,  $T_f = 161^\circ\text{C}$ ). Le taux de greffage anhydride maléique est de 1%.

### 2.1 Elaboration des nanocomposites

Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 600. Le coefficient de remplissage est de 80% (sans prendre en compte le volume de l'argile). Le polypropylène et l'argile ont été pré-mélangés avant introduction dans le malaxeur. Dans un premier temps, nous avons testé l'influence du compatibilisant en faisant varier la concentration du PP-g-MA dans les conditions suivantes : vitesse de rotation  $N = 100$  tr/min, température de régulation  $T_r = 180^\circ\text{C}$ , temps de mélange  $t_m = 10$  min. Plusieurs formulations ont ensuite été choisies afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires. La fraction massique d'argile utilisée est fixée à 5% dans tous les cas. La notation utilisée par la suite pour définir les mélanges sera PP/PP-g-MA/Argile, exprimée en % massiques.

### 2.2 Caractérisation des nanocomposites

La distance interlamellaire a été mesurée par diffraction X avec un appareil Philips X'Pert PRO, en utilisant la raie  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  nm). La plage d'angle balayée est comprise entre  $2^\circ$  et  $10^\circ$ . Les échantillons ont été préparés sous la forme de disques de diamètre 50 mm et d'épaisseur environs 2 mm, par compression dans un moule thermostaté à  $180^\circ\text{C}$ . Les morphologies ont été observées par microscopie électronique à transmission.

### 2.3 Mesures rhéologiques

Les mesures ont été effectuées sur un rhéomètre plan-plan (RMS 800, Rheometrics) de diamètre 25 mm, en mode oscillatoire à  $220^\circ\text{C}$ . Les modules élastiques  $G'$  et  $G''$  ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 100 à 0.05 rad/s. Comme pour les RX, les échantillons ont été préparés par compression dans un moule à  $180^\circ\text{C}$ .

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Influence de la concentration en PP-g-MA

La diffraction X des nanocomposites préparés avec plusieurs taux de compatibilisant est présentée sur la figure 1. Pour le mélange non compatibilisé (95/0/5), le pic de diffraction du mélange est identique à celui de l'argile seule (2,47 nm pour la Cloisite® 20A et 2,53 nm pour le mélange). Ceci indique qu'il n'y a ni intercalation, ni exfoliation : les chaînes de PP ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur des lamelles, même modifiées par des surfactants. Dans le cas des mélanges avec le PP-g-MA, la distance interlamellaire augmente régulièrement avec le taux de PP-g-MA. On passe de 2.7 nm pour un taux de 5% à 3.1 nm pour un taux de 25%. Au-delà de 25%, la position du pic est difficile à déterminer à cause d'une trop faible intensité. Ceci laisse à penser que, dans ces conditions, la plupart des empilements de lamelles ont été complètement dispersés dans la matrice.

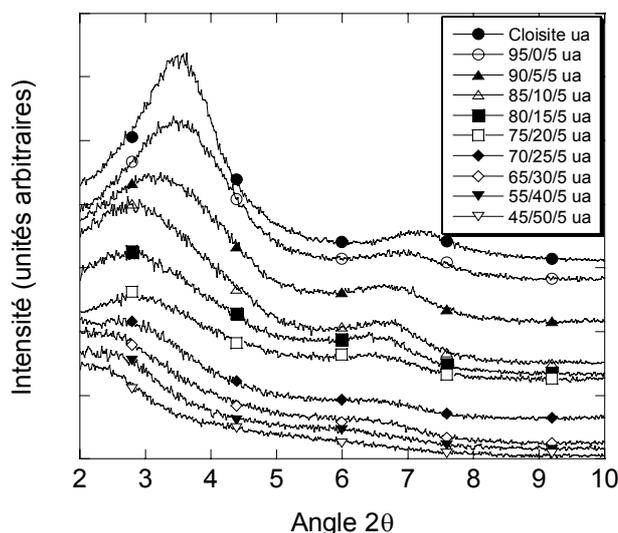


Figure 1 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X pour les mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite® 20A en fonction de la concentration en PP-g-MA

Les propriétés rhéologiques des suspensions sont très sensibles à la structure, à la taille, à la forme des particules et au traitement de surface de la phase dispersée. La rhéométrie dynamique est donc un outil de choix pour caractériser l'état de dispersion de l'argile [6]. La figure 2 montre l'évolution des modules élastiques  $G'$  avec la fréquence pour différentes concentrations de PP-g-MA.

Pour les fréquences supérieures à 10 rad/s,  $G'$  diminue progressivement avec la concentration de PP-g-MA. En revanche, à faible fréquence (inférieure à 1 rad/s), une augmentation de  $G'$  avec formation d'un plateau est observée. Cette augmentation est très rapide entre 5 et 25%. Au-delà de 25%, les modules élastiques à faible fréquence

peuvent être considérés comme identiques. Cette valeur limite de concentration en PP-g-MA est cohérente avec celle de la diffraction des rayons X.

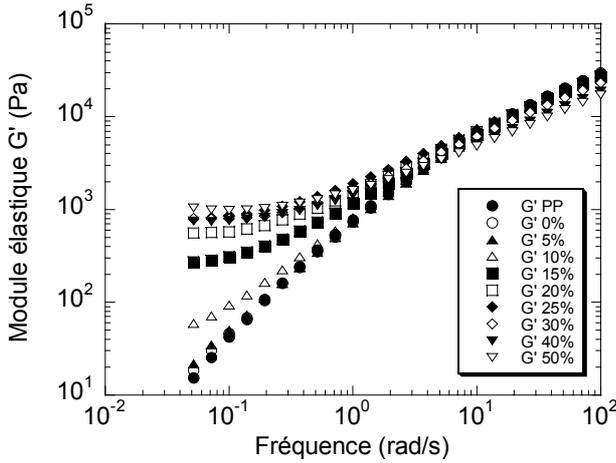


Figure 2: Comparaison des modules élastiques  $G'$  des mélanges PP/PP-g-MA/Cloisite<sup>®</sup>20A en fonction de la concentration en PP-g-MA ( $T_r = 180^\circ\text{C}$ ,  $N = 100 \text{ tr/min}$ ,  $t_m = 10 \text{ min}$ )

L'augmentation de  $G'$  à faible fréquence est vraisemblablement liée aux contacts entre les lamelles dispersées [7,8]. Ainsi, les différences observées sont certainement liées à la différence de l'état de dispersion. Les résultats obtenus par les deux techniques nous permettent de dire que le degré de dispersion est comparable pour un taux de PP-g-MA supérieur à 25%, correspondant à une dispersion individuelle des lamelles.

Afin de mieux comparer les résultats obtenus par la diffraction X et la rhéométrie, le module  $G'$  à 0,1 rad/s et la distance interlamellaire  $d$  ont été tracés en fonction de la concentration en PP-g-MA (figure 3).

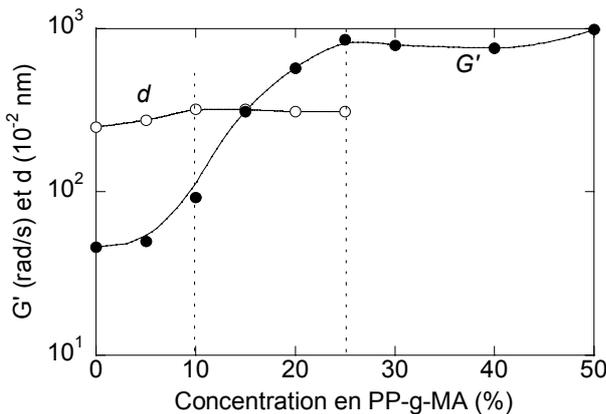


Figure 3: Comparaison entre le module  $G'$  à 0,1 rad/s et la distance interlamellaire  $d$  en fonction de la concentration en PP-g-MA ( $T_r = 180^\circ\text{C}$ ,  $N = 100 \text{ tr/min}$ ,  $t_m = 10 \text{ min}$ )

L'évolution de  $G'$  et de la distance interlamellaire semblent être différentes : ils se stabilisent pour des concentrations en PP-g-MA au-delà de 25% et de 10%, respectivement. On observe, pour une concentration de PP-g-MA comprise entre 10 et 25

%, une augmentation de  $G'$  tandis que la distance interlamellaire reste constante.

L'augmentation de la distance interlamellaire est liée à la diffusion des chaînes de la matrice à l'intérieur de l'espace entre les lamelles [2]. Ainsi, il est raisonnable de penser que l'ajout de PP-g-MA au-delà de 10% n'a pas d'influence sur la quantité des chaînes intercalées. Il est vraisemblable qu'il améliore plutôt la cinétique de diffusion des chaînes polymère.

### 3.2 Influence du temps de mélange

Les figures 4 et 5 présentent l'influence du temps de mélange pour la formulation 80/15/5, réalisée à la vitesse de 50 tr/min et à la température de 180°C. La position du pic de diffraction reste à peu près identique. Une différence est cependant observée sur les modules  $G'$  : le degré de dispersion est amélioré lorsque le temps de mélange augmente. Ceci indique que le temps utilisé dans le paragraphe précédent n'est pas forcément optimisé. On peut imaginer que le module  $G'$  à faible fréquence pour cette formulation pourrait être comparable à celui avec un taux de compatibilisant supérieur à 25%, si on augmentait le temps de mélange.

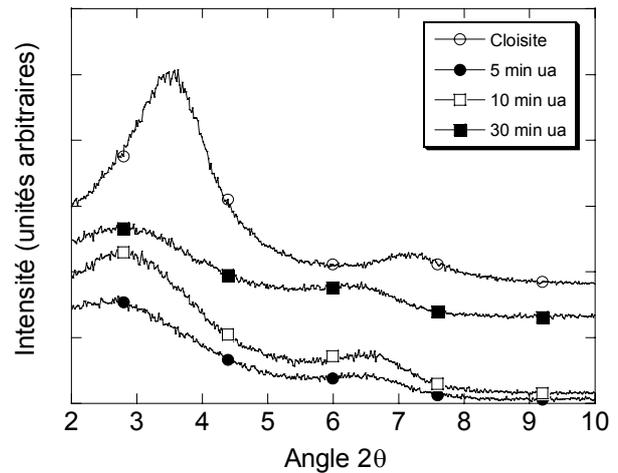


Figure 4: Spectres de rayons X pour différents temps de mélange (mélange 80/15/5,  $T_r = 180^\circ\text{C}$ ,  $N = 50 \text{ tr/min}$ )

### 3.3 Influence de la vitesse de rotation

La figure 6 montre l'évolution du module  $G'$  pour la formulation 80/15/5. La température de régulation et le temps de mélange ont été fixés à 180°C et à 10 min, respectivement. On constate que la dispersion est améliorée lorsque l'on augmente la vitesse de rotation, au moins jusqu'à 100 tr/min. Au-delà, il n'y a plus d'évolution de  $G'$ . On obtient des résultats similaires sur une autre formulation (65/30/5), mais avec des valeurs de  $G'$  plus élevées.

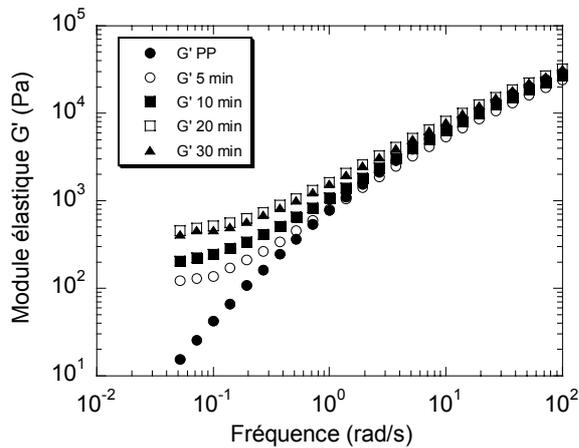


Figure 5: Module élastique  $G'$  pour différents temps de mélange (mélange 80/15/5,  $T_r = 180^\circ\text{C}$ ,  $N = 50$  tr/min)

Ceci montre que, pour la formulation 80/15/5, il manque du temps pour arriver à la même qualité de dispersion que le mélange 65/30/5, alors que la vitesse de rotation est optimisée. Ainsi, il est raisonnable de penser que le compatibilisant joue un rôle essentiel sur la cinétique d'intercalation.

La concentration du PP-g-MA peut donc être minimisée en augmentant le temps de mélange et le taux de cisaillement.

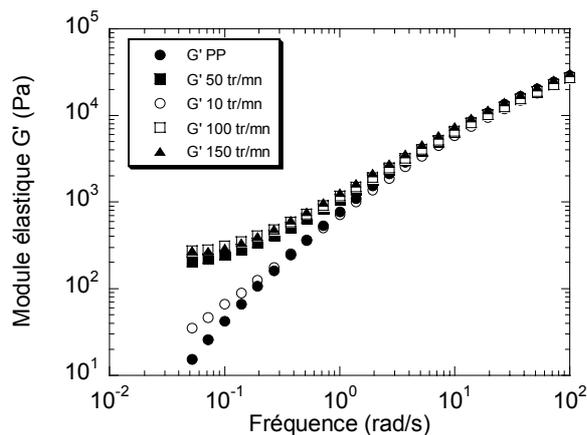


Figure 6: Comparaison des modules  $G'$  pour différentes vitesses de rotation (mélange 80/15/5,  $T_r = 180^\circ\text{C}$ ,  $t_m = 10$  min)

### 3.4 Influence de la température de régulation

La dispersion des lamelles d'agile est, en général, aidée par la diffusion des chaînes polymère. Une température élevée peut rendre la matrice plus fluide et permettre ainsi aux chaînes polymère de pénétrer plus facilement dans l'espace entre les lamelles. En même temps, elle diminue la viscosité donc la contrainte imposée par la matrice, ce qui a aussi une influence importante (paragraphe 3.3). Afin de mieux comprendre l'influence de ce paramètre, le mélange 80/15/5 a été réalisé à deux températures de régulation,  $180^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ , pour la vitesse de 50 tr/min et 10 min de mélange. D'après les mesures de  $G'$  (figure 7), une meilleure dispersion est obtenue à

basse température. La température influe donc essentiellement sur la contrainte imposée par la matrice, plutôt que sur la diffusion des chaînes.

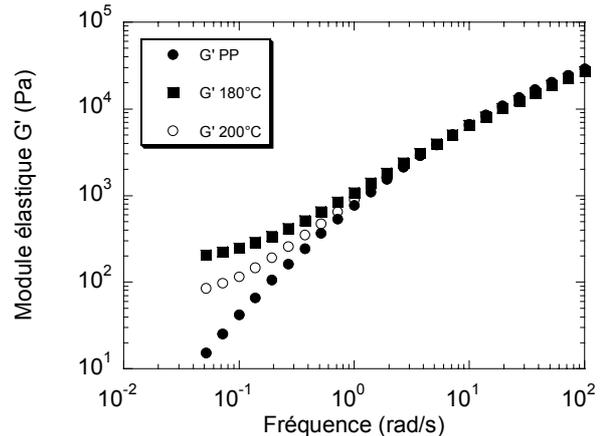


Figure 7: Comparaison de l'effet de la température de régulation (mélange 80/15/5,  $t_m = 10$  min,  $N = 50$  tr/min)

## 4. Conclusion

Des nanocomposites de polypropylène ont été préparés par mélange à l'état fondu. La dispersion est améliorée en ajoutant un compatibilisant de type PP-g-MA. Cette amélioration dépend à la fois de la teneur en PP-g-MA et des conditions opératoires. Le PP-g-MA joue un rôle essentiel sur la cinétique d'intercalation, ce qui permet d'augmenter la qualité de la dispersion. La concentration du PP-g-MA utilisé peut être minimisée en augmentant le temps de mélange et la vitesse de rotation. En revanche, une augmentation de la température de régulation diminue la qualité de la dispersion..

- [1] Lebaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J. *Appl. Clay Sci.*, 15, 12 (1999)
- [2] Vaia, R.A., Jandt, K.D., Kramer, E.J., Giannelis, E.P. *Macromol.*, 28, 8080-8085 (1995)
- [3] Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A. Okada, A. *Macromol.*, 30, 6333-6338 (1997)
- [4] Koo, C.M., Kim, M.J., Choi, M.H., Kim., S.O. Chung, I.J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 1526-1535 (2003)
- [5] Kato, M., Usuki, A., Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1781-1785 (1997)
- [6] Lortie, F., Macosko, C.W., *37<sup>ème</sup> Congrès du GFR*, CD Rom (2002)
- [7] Ren, J. Silva, A.S., Krishnamoorti, R. *Macromol.*, 33, 3739-3746 (2000)
- [8] Solomon, M.J., Almusallam, A.S. Seefeldt, K.F., Somwangthanaroj, P. Varadan, P. *Macromol.*, 34, 1864-1872 (2001)

# Adsorption, lubrification et interactions de contact dans les pâtes denses polymère-ciment

H. Lombois<sup>1,2</sup>, J. L. Halary<sup>1</sup>, H. Van Damme<sup>1</sup>, P. Colombet<sup>†,2</sup>

(1) Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris cedex 05, France

(2) CTG Italcementi Group, rue des Technodes, F-78931 Guerville cedex, France

**Résumé :** Nous nous intéressons à la rhéologie de pâtes granulaires (cimentaires) aqueuses très denses, de fraction volumique solide typiquement supérieure à 0,40, en présence de polymère. En comparant un polymère s'adsorbant sur les particules de ciment (PAA) à un polymère ne s'adsorbant pas (POE), et des pâtes diluées à des pâtes concentrées, nous avons pu mettre en évidence la contribution frictionnelle intergranulaire à la viscosité du mélange. Lorsque cette contribution domine et que la lubrification est de nature hydrodynamique, la viscosité relative du mélange est d'autant moins élevée que le fluide suspendant est visqueux. Ce régime de lubrification hydrodynamique laisse place, à plus haute vitesse de cisaillement, à un régime rhéo-épaississant impliquant des chaînes de contacts frottants intergranulaires « secs ».

**Mots-clés :** Pâtes, ciment, lubrification, frottement (friction), rhéo-épaississement, polymères

**Abstract:** This work is devoted to confining flows of dense granular (cement) pastes, with solid volume fractions typically above 0.40. By comparing polymers which adsorb on the cement particles (acrylic acid-based copolymers) with polymers which do not adsorb (PEO), and by comparing dilute with concentrated pastes, we were able to determine the conditions in which the polymer acts primarily (i) as a simple thickener, (ii) as a hydrodynamic lubricant. We also show that, at high shear rate, the lubricant is expelled from the intergranular space, leading to “dry” contacts and shear-thickening.

## 1. Introduction

Les dispersions concentrées de particules non colloïdales présentent des comportements qui s'apparentent tantôt à celui des suspensions colloïdales floculées, tantôt à celui des milieux granulaires secs avec, notamment, des efforts normaux importants liés à des effets de volume exclu (dilatance) et des blocages, liés à la formation de chaînes de contacts capables de transmettre les efforts. Ces effets sont d'autant plus importants que les particules sont dures et frottantes, que le milieu est dense et que l'écoulement est confiné. Ils sont donc inévitables et peuvent être rédhibitoires dans un procédé très confinant comme l'extrusion.

L'addition de polymère permet généralement d'éliminer ou d'atténuer de tels effets. Le mécanisme de cette action est cependant loin d'être évident, compte tenu de la multiplicité des actions que le polymère peut avoir sur le milieu. Par exemple, le premier effet de la présence de polymère dans le fluide suspendant est d'accroître la viscosité de celui-ci. Si la dissipation est hydrodynamique et si les lois de comportement classiques des suspensions sont vérifiées, ceci conduit à une augmentation de la viscosité de l'ensemble du mélange. Dans le même temps, le polymère peut

lubrifier les contacts en s'adsorbant (lubrification de contact) ou en restant dans la solution (lubrification hydrodynamique). Si c'est la dissipation frictionnelle qui domine, l'effet attendu est, cette fois, une *diminution* de la viscosité du mélange. En parallèle, le polymère peut aussi exercer une action dispersante ou au contraire floculante. En transformant des objets durs et denses (les particules de base) en objets plus gros mais moins denses et plus déformables (les flocs) (ou vice versa), ceci modifiera tant les modes de dissipation que la dilatance.

Notre étude vise à explorer ces différentes facettes de l'action d'un polymère et, en particulier, à distinguer sa contribution épaississante de sa contribution lubrifiante. Pour bien distinguer les effets résultant d'une modification de la solution de ceux résultant d'une modification de l'état de surface, nous avons comparé l'action d'un polymère qui s'adsorbe à celle d'un polymère qui ne s'adsorbe pas.

## 2. Etude expérimentale

Les pâtes sont constituées d'un ciment Portland (diamètre moyen : 20  $\mu\text{m}$ ), d'eau et de polymère. La

concentration en polymère du fluide suspens est quantifiée par le rapport pondéral  $P/E$ . Les deux polymères choisis sont, d'une part, un polymère à base d'acide acrylique, noté PAA, qui s'adsorbe sur le ciment et qui possède une action dispersante et, d'autre part, le polyoxyéthylène, noté POE, qui ne s'adsorbe pas. La fraction volumique en ciment  $\phi_c$  rend compte de la concentration en particules.

Le rhéomètre utilisé est un appareil AR1000 de TA Instruments, rhéomètre à contrainte imposée doté d'un capteur de force normale. Les essais sont réalisés en géométrie plan-plan, avec des plateaux de 40mm de diamètre, striés pour éviter tout glissement de la pâte à l'interface avec l'outil. L'entrefer est de 1700 $\mu$ m (soit plus de dix fois supérieur à la taille des plus grosses particules). Les pâtes ne sont pas pré-cisaillées avant mesure, pour éviter une fracture de l'échantillon. Pour considérer des systèmes ayant une histoire identique, nous utilisons toujours le même protocole expérimental : le ciment et une solution de polymère sont mélangés en proportions données pendant trois minutes au moyen d'un mélangeur à ailettes. La pâte ainsi obtenue est mise en place dans le rhéomètre et la mesure est lancée 10min après l'introduction du ciment dans la solution de polymère. Le protocole consiste à laisser la pâte au repos pendant 3 minutes afin de relaxer les contraintes générées par le chargement de l'échantillon dans le rhéomètre, puis à effectuer une rampe de contrainte de  $8.10^{-3}$  à 7950Pa en 15min, en mesurant 100 points par décade.

Ces essais ont été effectués sur plusieurs séries d'échantillons à  $P/E$  donné et  $\phi_c$  croissant.

### 3. Résultats et discussion

Les courbes « viscosité –vitesse de déformation » obtenues sont représentées sur les figures 1 et 2. Nous discuterons successivement le comportement rhéofluidifiant (pâtes ciment/POE) ou newtonien (pâtes ciment/PAA) à faible vitesse de déformation, puis la nature de la dissipation en régime (pseudonewtonien) et, enfin, la « bosse » de rhéo-épaississement observée aux vitesses intermédiaires. Nous ne discuterons pas le régime apparemment rhéofluidifiant dans le domaine des hautes vitesses, compte tenu de l'éjection de matière dans ce régime, consécutive au rhéo-épaississement.

#### 3.1 Rhéofluidification et dispersion

Compte tenu de l'action dispersante (PAA) ou non (POE) des polymères, le comportement observé à basse vitesse de cisaillement ( $< 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) est celui attendu. Le POE n'ayant aucune action dispersante sur les grains de ciment, la pâte est floculée. On peut donc penser que la rhéofluidification observée

(figure 1) résulte de la destruction progressive des amas sous cisaillement.

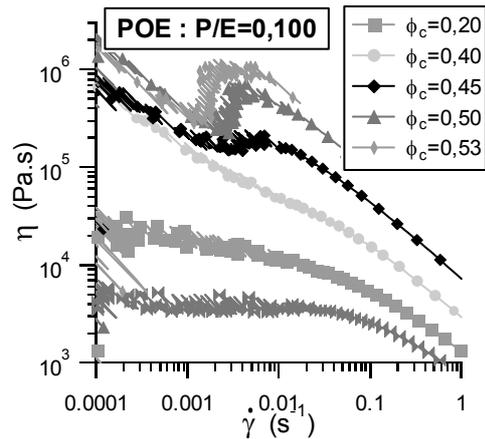


Figure 1 : viscosité en fonction de la vitesse de déformation pour des pâtes de ciment en présence de POE.

En revanche, pour les pâtes de PAA qui a une action dispersante, la viscosité présente un plateau à bas gradients (figure 2) : nous sommes en présence d'un matériau newtonien, donc d'une collection d'objets sans interactions autres que hydrodynamiques.

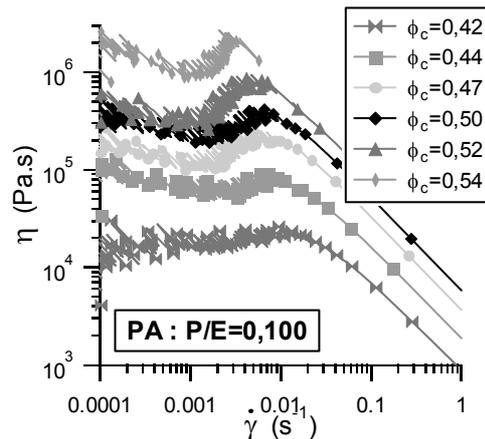


Figure 2 : viscosité de pâtes à base de polymère acrylique en fonction de la vitesse de déformation.

#### 3.2 Epaissement vs lubrification

Considérons l'influence du polymère sur la viscosité. L'identification du régime newtonien et de  $\eta_{\text{newt}}$  ne pose pas de problème dans le cas PAA, mais bien dans le cas POE. En effet, dans ce dernier cas, le domaine qui sépare le régime rhéofluidifiant du régime rhéoépaississant est très étroit. Ceci correspond probablement à un équilibre entre rhéofluidification à bas gradients et rhéo-épaississement à plus fortes vitesses de cisaillement, donc pas nécessairement à des particules totalement défloculées. Nous utiliserons néanmoins la valeur,  $\eta_{\text{plat}}$ , de la viscosité à ce stade.

Pour les pâtes/PAA, bien dispersées, (Figure 3) l'évolution de  $\eta_{\text{newt}}$  à faible  $\phi_c$  est pilotée par le

niveau de viscosité du fluide interstitiel : à  $\phi_c$  donné,  $\eta_{\text{newt}}$  augmente avec  $P/E$ , soit avec la viscosité du fluide dispersant. En revanche, à fort  $\phi_c$ ,  $\eta_{\text{newt}}$  est d'autant plus élevé que  $P/E$  est plus faible. On peut expliquer ceci en considérant que les contacts ont alors une importance prépondérante et dominent la dissipation visqueuse au sein de la pâte. L'augmentation de la teneur en polymère au travers d'un incrément de  $P/E$  permet d'améliorer la lubrification des contacts entre grains –donc de réduire la friction– ce qui résulte en une diminution de  $\eta_{\text{newt}}$ . Le croisement intervient à  $\phi_c=0,43$ .

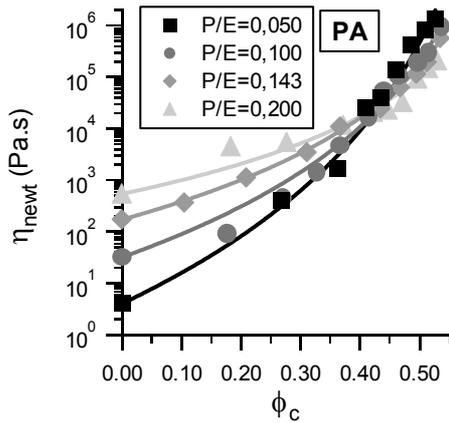


Figure 3 : viscosité newtonienne des pâtes de ciment/PA en fonction de  $\phi_c$ , à rapport massique  $P/E$  variable.

En revanche, pour les pâtes de POE (Figure 4), où nous suspectons la pâte de rester légèrement floculée,  $\eta_{\text{plat}}$  augmente avec  $P/E$ , quelle que soit la valeur de  $\phi_c$ . Cependant, l'augmentation relative est d'autant moins forte que  $\phi_c$  est élevé.

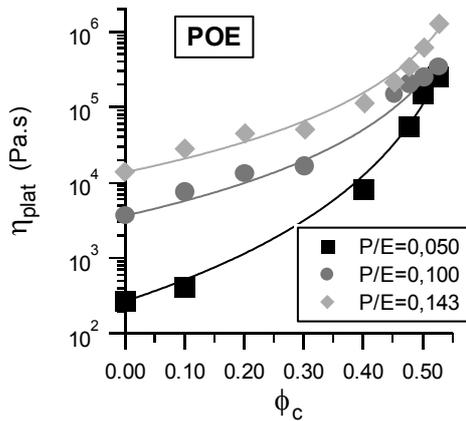


Figure 4 : viscosité au plateau des pâtes de ciment/POE en fonction de  $\phi_c$ , à rapport massique  $P/E$  variable.

Pour séparer l'influence de la viscosité du fluide interstitiel de celle de la plus ou moins bonne lubrification des contacts, nous avons considéré les viscosités relatives (viscosité du mélange / viscosité du fluide dispersant). On constate alors que, pour le PAA comme pour le POE, à  $\phi_c$  donné, la viscosité relative au plateau diminue quand  $P/E$  croît, manifestant d'une lubrification accrue des contacts.

Le fait que le polymère s'adsorbe ou pas ne semble donc pas avoir d'effet majeur sur cette lubrification, ce qui plaide en faveur d'un régime de lubrification hydrodynamique. En ce cas, la qualité de la lubrification doit être liée à la viscosité et, donc, à la teneur en polymère des couches de fluide séparant les particules. La quantité de fluide servant à séparer les particules est celle qui est en excès par rapport à la quantité nécessaire au remplissage des interstices entre grains (dans l'hypothèse de grains non-poreux). L'épaisseur  $e$  de la couche fluide séparant deux particules vaut donc :

$$e = \frac{2}{\rho_c \Sigma_B} \left( \frac{1}{\phi_c} - \frac{1}{\phi_m} \right) \quad (1)$$

où  $\rho_c$ ,  $\Sigma_B$  et  $\phi_m$  sont la masse volumique, la surface Blaine et la fraction volumique d'empilement maximum du ciment. Ce calcul considère la surface développée par des particules de ciment individualisées, donc un système défloculé (hypothèse correcte pour PAA, approximative pour POE).

On peut alors définir un taux interfacial de polymère actif vis-à-vis de la lubrification hydrodynamique,  $e^* \phi_p^{\text{actif}}$  [ $\text{m}^3/\text{m}^2$ ], en tenant compte de l'épaisseur moyenne  $e$  et de la fraction volumique en polymère du fluide dispersant,  $\phi_p$ . Ce taux correspond au volume de polymère contenu dans le fluide interstitiel séparant les particules par unité de surface de ciment :

$$e^* \phi_p^{\text{actif}} = \frac{2(1/\phi_c - 1/\phi_m)(P/C - P/C^{\text{ads}^\circ})}{\rho_p \Sigma_B (1/\phi_c - 1)} \quad (2)$$

où  $P/C^{\text{ads}^\circ}$  désigne l'arrivée au plateau d'adsorption et  $\rho_p$  est la masse volumique du polymère.

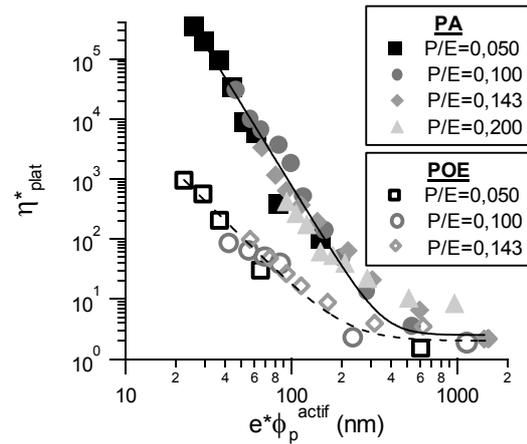


Figure 5 : viscosité relative au plateau en fonction du taux interfacial de polymère actif.

La Figure 5 présente la viscosité relative au plateau en fonction de  $e^* \phi_p^{\text{actif}}$ . Pour un polymère donné, nous obtenons une courbe maîtresse pour l'ensemble des valeurs de  $P/E$ , présentant deux régimes :

- une forte diminution de  $\eta^*_{\text{plat}}$  à faible  $e^* \phi_p^{\text{actif}}$  croissant, témoignant d'une moindre friction aux

contacts lorsque leur nombre diminue ( $e$  augmente) ou que la lubrification augmente ( $\phi_p$  croît)

- une valeur de  $\eta^*_{\text{plat}}$  globalement constante à fort  $e^* \phi_p^{\text{actif}}$ , quand les contacts deviennent rares et sont bien lubrifiés.

### 3.3 Rhéo-épaississement et blocage

Un régime de rhéo-épaississement est observé à  $\phi_c$  élevé dans tous les cas : pâtes de PAA, de POE, pâtes pures. Comme il s'accompagne d'une forte augmentation de force normale et s'achève par l'éjection de l'échantillon de l'entrefer, il est vraisemblablement lié à un phénomène de dilatance et de chaîne de contacts. L'augmentation de viscosité depuis le plateau relèverait donc de la friction entre structures particulières, associée à une force de cisaillement  $\Delta F_t$ , sous l'effet de la force normale. Si une telle hypothèse est vraie, la loi de Coulomb prévoit que  $\Delta F_t$  devrait être relié à la force normale  $N_f$  au travers du coefficient de friction  $\mu$ . Le rhéo-épaississement survient au-delà d'un gradient de cisaillement critique. Comme nous travaillons en géométrie plan-plan, seule la couronne de pâte comprise entre un  $r_{\text{min}}$  pour lequel  $\gamma \approx \gamma_c$  et  $R$ , de rayon moyen  $r_{\text{moy}}$ , y est soumise. Compte tenu de la relation contrainte - couple de cisaillement dans le rhéomètre ( $\tau = 2I/\pi R^3$ ), on a, pour une force  $\Delta F_t$  de bras de levier  $r_{\text{moy}}$  :

$$\Delta F_t = \frac{\pi R^2 \Delta \tau}{1 + \gamma_c / \gamma} = \mu N_f \quad (3)$$

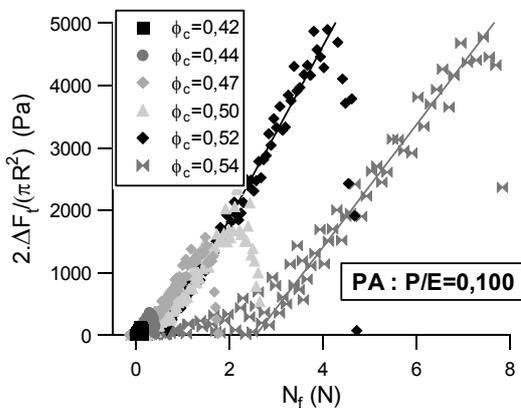


Figure 6 : corrélation entre  $\Delta F_t$  et  $N_f$  pour des pâtes de PA.

La Figure 6 montre que nous obtenons une corrélation linéaire entre  $\Delta F_t$  et  $N_f$ , validant l'idée d'un frottement coulombien. Le coefficient de friction ainsi obtenu dépend peu de  $e^* \phi_p^{\text{actif}}$  pour un polymère donné :  $\mu \approx 0,7$  pour PA et  $\mu \approx 0,5$  pour POE (figure 7). Ces valeurs sont élevées par rapport à la gamme de valeurs attendue pour une lubrification hydrodynamique (0,001 à 0,005). Nous en concluons que, dans les chaînes de contact qui s'établissent lors du rhéo-épaississement, le fluide

interstitiel a alors été expulsé de l'espace inter-particulaire.

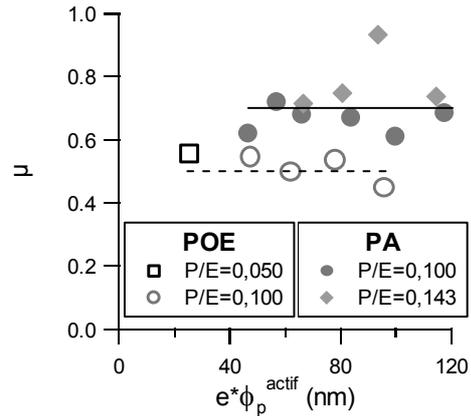


Figure 7 : coefficient de friction dynamique en fonction du taux interfacial de polymère actif.

## 4. Conclusion

Les résultats résumés ici montrent l'importance des contacts intergranulaires lubrifiés à la dissipation visqueuse globale dans les pâtes concentrées. A faible vitesse de cisaillement, en régime newtonien, le frottement entre grains est contrôlé par la lubrification hydrodynamique et il est d'autant plus faible que la quantité de polymère dans l'espace confiné entre grains est élevée (c'est le « taux interfacial de polymère actif »). Dans les pâtes bien dispersées, constituées d'objets non déformables, cette contribution frictionnelle lubrifiée peut dominer la contribution hydrodynamique volumique et conduire à des inversions de comportement (la viscosité réduite de la pâte est d'autant moins forte que le fluide suspendant est visqueux). D'autre part, à vitesse de cisaillement plus élevée, l'expulsion du fluide lubrifiant conduit à des contacts intergranulaires « secs » et à un régime rhéo-épaississant et dilatant. Ces résultats et conclusions complètent ceux et celles de travaux précédents concernant la contribution frictionnelle au seuil d'écoulement et à la densification sous vibration [1]. Ils sont en accord avec nos travaux récents sur le rôle des contacts dans le rhéo-épaississement bloquant (« jamming ») [2] et avec une description générale de la dissipation dans les suspensions dures très concentrées en termes de contacts lubrifiés et de contacts directs [3].

[1] Van Damme H., Mansoutre S., Colombet P., Lesaffre C. et Picart D., C.R. Physique, **3**, 229-238 (2002)  
 [2] Lootens D., Van Damme H., Hebraud P., Phys. Rev. Lett. **90** (17): Art. No. 178301 (2003)  
 [3] Coussot P., *Rhéologie des boues et laves torrentielles. Etude de dispersions et suspensions concentrées*, Etudes Montagne n°5, CEMAGRÉF Editions, Antony, chapitre IV (1992)

# De la nécessité d'une approche physico-chimique et rhéologique pour la compréhension des systèmes eau-argile.

C.MALFOY<sup>a</sup>, P.MONNET<sup>b\*</sup>, A.PANTET<sup>a\*</sup>, D.RIGHI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> HydrASA, UMR 6532, 40 av Pineau, 86022 Poitiers. <sup>b</sup> LEA, UMR 6609, Bd Curie, 86962 Futuroscope.

\*Groupe Géomécanique et Génie Civil de Poitiers.

[christine.malfoy@hydrasa.univ-poitiers.fr](mailto:christine.malfoy@hydrasa.univ-poitiers.fr)

**Résumé :** Les propriétés physico-chimiques et microstructurales d'une bentonite sont modifiées par échange cationique ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ). Les paramètres rhéologiques varient significativement avec le cation. L'influence de la qualité de l'échange cationique et de l'élimination des minéraux non argileux est également analysée.

**Mots-clés :** Rhéologie, bentonite, suspensions, physico-chimie, cation, microstructure, saturation.

**Abstract:** The rheological characteristics of purified bentonite suspensions as a function of exchangeable cation ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) are studied at  $80 \text{ gL}^{-1}$ . The flow curves are typical for shear thinning fluids but differ for two points; presence of yield stress and/or thixotropy. These differences in macroscopic mechanical properties are discussed with reference to the supposed microscopic clay organisation in suspension. Moreover, the improvement of the protocol of saturation and the extraction of the non-clay mineral phases allow to reduce data scattering.

## 1. Introduction

Les bentonites sont des matériaux argileux naturels utilisés dans de nombreux secteurs industriels (génie civil, nanomatériaux, pétrochimie...) tant pour leurs propriétés physico-chimiques que mécaniques.

Les suspensions de bentonite développent des propriétés colloïdales qui conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel impliquant des phénomènes d'hydratation et d'orientation des particules argileuses au sein du fluide. Des études minéralogiques antérieures menées sur des pâtes de montmorillonite [1,2,3] suggèrent qu'il existe trois niveaux d'organisation : (1) un empilement de feuillets argileux conduisant à la formation de particules plus ou moins compactes ; (2) une organisation des particules conduisant à la formation d'agrégats ; (3) l'organisation des agrégats entre eux formant le réseau tridimensionnel. La taille des particules et agrégats est essentiellement conditionnée par la nature du cation interfoliaire et la valeur de la charge des feuillets. Les études rhéologiques associées à des mesures de diffusion aux petits et ultra-petits angles ont permis d'observer des objets aux dimensions fractales sans toutefois pouvoir en déterminer la composition[4][5][6].

Pour comprendre les liens unissant la microstructure des argiles (mode d'association des feuillets et des particules) et les comportements macroscopiques des suspensions il semble important de coordonner des études physico-chimiques et rhéologiques.

Notre objectif est de mener une étude globale sur une bentonite connue et de déterminer quel est l'impact de la nature du cation interfoliaire, de l'état de saturation du matériau ainsi que de la présence des minéraux annexes sur le comportement mécanique des suspensions argileuses.

## 2. Matériaux et méthodes

### 2.1 Traitements préliminaires des poudres

Le matériau initial est la fraction  $<2\mu\text{m}$  constituée à 85% de montmorillonite de la bentonite Volclay (ou MX-80). Ce matériau est saturé calcium par contact avec une solution  $\text{CaCl}_2, 2\text{N}$ , et lavé à l'eau osmosée par centrifugation. Le produit final, appelé Ca, est séché à  $60^\circ\text{C}$  et broyé au mortier.

Des échantillons  $\text{NH}_4$  et Li-A sont obtenus à partir de l'échantillon au calcium selon une procédure d'échange classique [7][8] consistant en une succession de contacts (2 contacts d'1 heure et 1 contact de 48h) avec respectivement  $\text{NH}_4\text{Cl}, 1\text{N}$  et

LiCl, 1N. Les conditions de lavages sont les mêmes que précédemment.

D'autres échantillons saturés au lithium sont donc préparés à partir de Ca. De nombreux auteurs [9][10] ont décrit l'existence d'un ordre de sélectivité pour l'adsorption des cation dans l'espace interfoliaire et les difficultés qui en résultent pour obtenir un bon échange. L'ordre de préférence étant  $Ca^{++} > Mg^{++} > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$ , l'échange de l'ion Ca par Li est le plus difficile. A titre d'illustration de l'impact d'une mauvaise saturation sur les comportements mécaniques un autre protocole de saturation Li a été testé dans le but d'optimiser l'échange cationique.

Ce protocole consiste en une reprise de la première procédure en augmentant le nombre de contact (5) et le temps de chaque contact (1 jour). Les lavages sont réalisés en dialyse et l'on obtient Li-B. Enfin, afin de quantifier l'effet des minéraux annexes, (ne représentant que 15 % de la fraction  $< 2\mu m$ ) nous avons extrait la fraction grossière de l'échantillon précédent et obtenu un échantillon pur appelé Li-C.

Le choix des 3 cations permettra de déterminer l'effet de leur valence affectant le mode d'empilement des feuillets argileux sur les propriétés macroscopiques des suspensions argileuses, alors que le comportement des différents échantillons Li permettra d'évaluer l'impact de la qualité de la saturation et des minéraux annexes.

## 2.2 Analyse chimique des poudres

Les bases échangeables, c'est à dire les cations adsorbés en interfoliaire, sont extraites à l'acétate d'ammonium (1M) puis dosés par spectrométrie d'absorption atomique. L'ammonium les remplaçant est dosé par distillation Kjeldahl, la valeur obtenue est égale à la capacité d'échange cationique (CEC) en  $cmol.kg^{-1}$ .

## 2.3 Préparation et analyse des suspensions.

Les suspensions eau osmosée/poudre sont réalisées selon une procédure de mélange stricte et étudiées après 24h d'hydratation à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Reologica-Stresstech HR) en géométrie de cylindres coaxiaux (lisses et sablées). Un film d'huile très peu visqueuse est déposé sur la surface libre afin d'éviter les phénomènes d'évaporation.

Les essais d'écoulement sont réalisés selon la procédure de Besq, 2000 [11]. Elle consiste en un pré-cisaillement ( $\dot{\gamma} = 500s^{-1}$  pendant 240s) suivit d'un repos (600s) et d'une phase de cisaillement de 30min par une rampe de contrainte croissante puis décroissante. Le modèle d'Herschel-Bulkley est utilisé pour le traitement des données.

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

## 3. Résultats et interprétations.

### 3.1 Analyses Chimiques

	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[K <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[Li <sup>+</sup> ]	$\Sigma_{BE}$	CEC	% LI
Ca	80.0	8.20	1.30	2.20	0.00	91.7	66.0	0.0
NH <sub>4</sub>	2.5	4.0	1.3	0	0	7.8	68	0
Li-A	23.0	5.0	0.00	0.00	50.00	78.0	58.0	64.1
Li-B	4.0	4.0	0.00	0.30	70.00	78.3	53.0	89.4
Li-C	5.0	5.0	0.12	0.00	70.00	80.1	72.0	87.4

Tableau 1 : Analyses chimiques.  $\Sigma$ = somme des bases échangeables (données à +/- 5 $cmol.kg^{-1}$ ).

#### 3.1.1 CEC

Les valeurs de CEC sont réparties en trois groupes.

1/ les CEC pour l'échantillon calcique et l'échantillon NH<sub>4</sub> sont identiques ( $\approx 67cmol.kg^{-1}$ ).

2/ En considérant l'erreur de mesure de +/- 5 $cmol.kg^{-1}$ , les échantillons Li-A et Li-B ont la même CEC ( $\approx 55.5cmol.kg^{-1}$ ).

3/ C se distingue fortement avec CEC=72 $cmol.kg^{-1}$  témoignant de l'enrichissement en particule argileuse.

#### 3.1.2 Bases échangeables.

Dans le cas de l'échantillon NH<sub>4</sub>, l'ammonium n'étant pas dosé par spectrométrie, les bases échangeables attestent seulement de la bonne saturation du matériel (les autres bases représentent 7.8 % du contenu interfoliaire). Si l'on considère seulement  $\Sigma$ , seuls deux sous-groupes se dégagent : l'échantillon Ca  $\Sigma \approx 91.7 cmol.kg^{-1}$  et les échantillons Li avec  $\Sigma \approx 78.8 cmol.kg^{-1}$ .

Si l'on examine la nature des cations compensateurs et leur pourcentage respectif des différences apparaissent pour les échantillons Li. Li-A démontre que la procédure d'échange classique est incomplète. Li ne représente que 64% des cations interfoliaire, et Ca 29.5%. Li-B et Li-C ont une teneur en Li équivalente ( $\approx 88cmol.kg^{-1}$ ).

### 3.2. Caractérisation rhéologique

Les suspensions sont stables pendant 3 jours (Ca) à 1 semaine (Li). L'aspect macroscopique est sensiblement différent selon la nature du cation interfoliaire et l'état de saturation.

### 3.2.1 Nature du cation interfoliaire

Les résultats présentés ici ne concernent que les suspensions à  $80\text{g.L}^{-1}$ , une caractérisation plus étendue est proposée dans l'article de Malfoy et al(2003)[12]. Les fluides sont tous des fluides rhéofluidifiants mais ils diffèrent sur deux points ; la présence ou non d'un seuil d'écoulement et d'une surface de thixotropie.

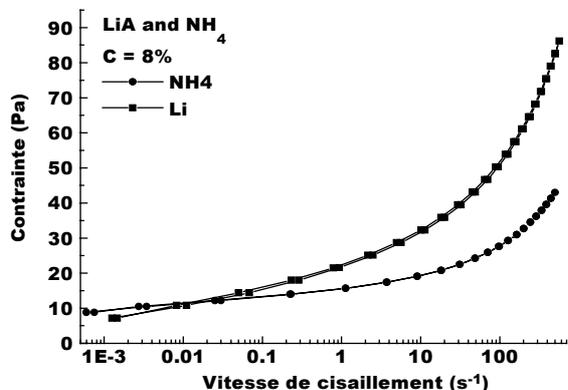


Figure 1 : Courbes d'écoulement des échantillons Li-A et  $\text{NH}_4$ -montmorillonite

Les courbes d'écoulement des échantillons li-A et  $\text{NH}_4$  (fig1) montrent une fluidification très progressive du matériau. Li-A se distingue par l'absence de seuil de contrainte et une viscosité apparente plus élevée.

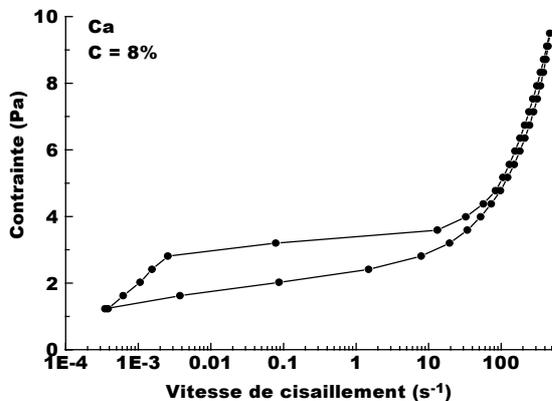
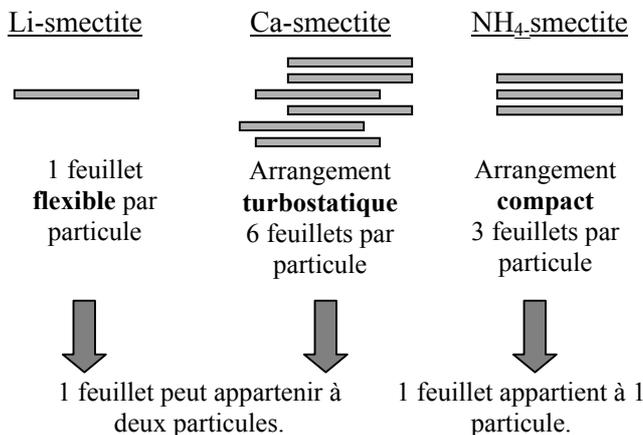


Figure 2 : La courbe d'écoulement de l'échantillon Ca-montmorillonite.

L'échantillon Ca présente sur la courbe de montée: 1/zone de glissement pariétal; fracturation 2/ zone de fluidification rapide ; 3/ zone de fluidification lente.

Les propriétés rhéologiques des suspensions argileuses sont liées aux phénomènes de cisaillement à l'échelle des particules argileuses dont les organisations en suspension varient en fonction du cation interfoliaire [13].



La rhéofluidification lente de la suspension au lithium (fig1) associée à l'absence de seuil et de thixotropie indique une orientation progressive de nombreuses petites particules (viscosité apparente élevée) dont la géométrie n'est pas affectée par le cisaillement. Le fluide se comporte comme un milieu granulaire dont la stabilité est assurée par des interactions répulsives (pas de seuil) entre les particules.

La suspension à l'ammonium (fig1) se distingue par la présence d'un faible seuil d'écoulement, une viscosité apparente moyenne, et l'absence de thixotropie indiquant des interactions fortes entre des feuillets non affectés par le cisaillement. La stabilité de la suspension est assurée par des contacts cohésifs.

La suspension au calcium présente trois phases d'écoulement et un seuil. L'arrangement turbostatique permet le partage d'un ou plusieurs feuillets entre différentes particules formant des agrégats connectés entre eux. Le milieu est diphasique constitué d'agrégats et d'eau piégée entre les assemblages. Sous l'effet de la contrainte cette structure se brise (passage du seuil), l'eau piégée est libérée ce qui conduit à une fluidification puis les particules se brisent et s'orientent, la suspension se fluidifie lentement. La forte thixotropie s'explique par cette succession d'états structuraux dont la restructuration est difficile.

### 3.2.2 Etat de saturation et minéraux annexes.

Les courbes d'écoulement des échantillons LiB et LiC sont qualitativement semblables à celle de LiA. Pour chaque échantillon un minimum de 4 suspensions a été préparé afin de tester la reproductibilité des mesures. La figure 3 montre les valeurs moyennes, maximum, minimum et la dispersion de  $k$  (consistance) en fonction de l'échantillon et donc de la quantité de lithium présent en interfoliaire.

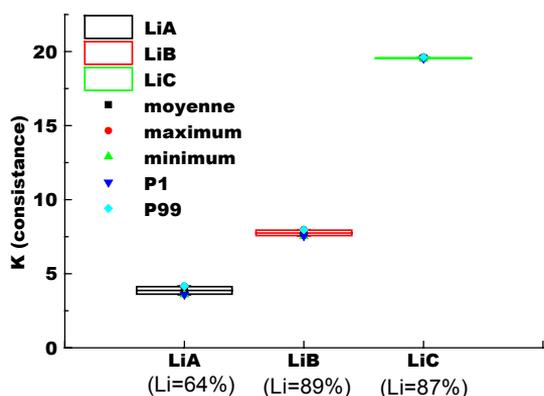


Figure 3 : Evolution de la consistance ( $k$ ) et écarts de mesure pour chaque échantillon Li.

On observe une importante évolution du paramètre  $k$  en fonction de l'état de saturation du matériau. La consistance de la suspension est multipliée par 2 entre Li-A et Li-B et par 2.5 entre Li-B et Li-C. L'élévation de la valeur de  $k$  entre Li-A et Li-B est due à l'amélioration de la procédure de saturation qui permet de passer de 64% à 89% de Li interfoliaire. Ces résultats sont cohérents avec l'élévation de viscosité constaté entre les suspensions Ca 8% et Li8% (fig 1, 2).

L'importante évolution de  $k$  entre les échantillons Li-B et Li-C n'est pas due au pourcentage de lithium, qui est identique, mais à la purification de l'échantillon LiC par extraction des phases minérales annexes pourtant très fines ( $<2\mu\text{m}$ ) et ne représentant que 15% du matériau.

La reproductibilité des mesures augmente à mesure que l'échantillon est purifié par une meilleure saturation ou par extraction des minéraux annexes.

#### 4. Conclusion.

La nature du cation interfoliaire influence significativement les propriétés texturales des suspensions argileuses. A concentration équivalente, Li,  $\text{NH}_4$  et Ca peuvent se distinguer de par la présence ou l'absence d'un seuil d'écoulement et d'une surface de thixotropie et par des viscosités apparentes très différentes. L'amélioration des procédures de purification par saturation ou extraction des fraction plus grossières a montré toute la sensibilité de la mesure mécanique aux micro-variations structurales des argiles.

Il semble nécessaire de coupler les approches physico-chimiques (meilleure connaissance du contenu interfoliaire et des tailles de particules) et rhéologiques (un manque de reproductibilité peut être le signe d'un matériau hétérogène ou mal préparé) pour mieux comprendre les variations de comportement mécanique des bentonites.

[1] Tessier, D. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Paris VII, 361 pp. (1984).

[2] Tessier, D. Behaviour and microstructure of clay minerals. *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. 387-414. (M De Boedt *et al* editors), Plenum Press. New York. (1990)

[3] Touret, O. Structure des argiles hydratées thermodynamique de la déshydratation et de la compaction des smectites. Thèse Strasbourg, 312 pp. (1988).

[4] Ramsay, J.D.F. and Linder, P. Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions*, **89** (23), 4207-4214. (1993).

[5] Morvan, M *et al*. Ultrasmall- and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions. *Colloids and Surfaces*, **A 82**, 193-203. (1994).

[6] Pignon *et al*. Yield stress thixotropic clay suspension: Investigations of structure by light, neutron, and X-ray scattering. *Physical Review*, **56** (3) :3381-3289, 1997.

[7] Rassineux *et al*. Expandibility-layer stacking relationship during experimental alteration of a Wyoming bentonite in pH 13.5 solutions at 35 and 60°C. *Clay Minerals* **36**, 197-210. (2001).

[8] Meir, L.P et Nüesch. The lower cation exchange capacity limit of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **217**, 77-85. (1999)

[9] McBride, M.B. *Environmental Chemistry Of Soils*. Oxford University Press, 63-120. (1994)

[10] Stumm, W et Morgan, J.J. Aquatic chemistry. John Willey, 345pp.(1992).

[11] Besq, A. Ecoulements laminaires de suspensions de bentonites industrielles. Caractérisation rhéométrique. Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse Poitiers, 224 pp. (2000)

[12] Malfroy. C *et al*.. Effects of the nature of the exchangeable cation and the clay concentration on the rheological properties of smectite suspensions. A paraître *Clays and Clay minerals*.(2003).

[13] Edwards, D.G. *et al*. Repulsion of chloride ions between negatively charged clay surfaces. Part 2 and Part 3. *Transactions of Faraday Society*, **61**, 2816-2819. (1965).

# RHEOLOGY AND STRUCTURE OF CONCENTRATED SUSPENSIONS OF NON BROWNIAN HARD SPHERES AND JAMMING TRANSITION.

**P. MILLS\*, F.CHEVOIR\*\*, F.da CRUZ\*\* and P.SNABRE\*\*\***

\*LPMDI - *Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces - UMR 8108 du CNRS  
Cité Descartes, Bâtiment Lavoisier, 5 bd Descartes, F-77454 Marne La Vallée Cedex 2 France*

\*\*LMSGC-*Laboratoire des matériaux et des structures du génie civil-UMR LCPC-ENPC-CNRS  
2, Allée Kepler-77420 champs sur Marne – France*

\*\*\**Centre de recherche Paul-Pascal, CNRS Av. A. Schweitzer, 33600 Pessac, France*

## Résumé

Depuis les travaux fondateurs d'Einstein et de Batchelor concernant la viscosité apparente de suspensions diluées et malgré une activité scientifique soutenue dans le domaine expérimental et dans celui de la simulation, la modélisation fine de la transition fluide-solide des suspensions très concentrées de particules non browniennes ou des systèmes granulaires constitue encore actuellement un défi scientifique.

Nous montrons l'importance de la formation d'amas rigides transitoires (conjecture de P.G de Gennes 79), au voisinage de la fraction volumique d'empilement aléatoire dense. La 'percolation' de ces amas conduit à des divergences de la « viscosité apparente » des suspensions ou de la viscosité collisionnelle des granulaires, qui reflètent pour une part la dissipation visqueuse ou granulaire et pour une autre part une transition d'encombrement.

## Mots-clés :

## Abstract:

Since the founder works of Einstein and Batchelor concerning the apparent viscosity of diluted suspensions and in spite of a constant activity in the experimental field and that of simulation, the fine modeling of the fluid-solid transition in very concentrated suspensions of non Brownian particles or in granular system, still currently constitutes a scientific challenge. We show the importance of the formation of transitory rigid clusters (conjecture of de Gennes 79), in the vicinity of the volume fraction of random dense packing. The 'percolation' of these clusters led to divergences of the "apparent viscosity" of suspensions or granular systems. The viscosity reflects on the one hand the viscous or granular dissipation and a jamming transition on the other hand.

## 1. Introduction

Computing the effective shear viscosity of a suspension is a well known and long standing problem in fluid mechanics. The basic problem for suspensions is how to compute the momentum transfer using the microstructural mechanics. More than half a century passed between the early work of Einstein presented as his thesis ( 1906) [1], and the work of Batchelor and Green ( 1972)[2]. Batchelor and Green extended the Einstein's formula to second order in sphere volume fraction  $\phi$  :  $\mu = \mu_0 ( 1 + 2.5\phi + k\phi^2 )$  where  $\mu_0$  is the viscosity of the suspending liquid medium. The  $k$  coefficient depends on both the two- particle hydrodynamic interactions and the suspension microstructure through the pair

distribution function (  $k= 5.2$  for hard spheres randomly distributed).

For concentrated suspensions of hard spheres in a viscous fluid, one has to be able to compute the many- body interactions and determine the microstructure configuration. Two important approaches were developed in the last few years : a calculation by Beenaker [3] based on the method of Mazur and Van Saalos, and numerical simulations based on stokesian dynamics by Bossis and Brady /4/. Brady/5/ showed that the viscosity of a suspension of hard Brownian spheres diverges as  $(\phi^* - \phi)^{-2}$  near the packing volume fraction. This divergence is due to Brownian terms rather than to hydrodynamic terms[5,6].

In a first section, we derive the apparent hydrodynamic zero shear- viscosity in the non brownian limit of a homogeneous suspension of monodispersed spheres for systems ranging from dilute to concentrated. A collection of monodispersed spheres suspended in a viscous liquid constitutes a single scaled system. A mean approach was then used for determining the viscous dissipation in the suspending fluid. The basis for this calculation is the relationship between the characteristic mesoscopic scale of the system and the volume fraction which was derived from statistical arguments. The hydrodynamic contribution to the viscosity is shown to scale as  $(\phi^* - \phi)^{-1}$ . The same scaling is found for the Bagnold viscosity. Then we show that a jamming transition associated with the divergence at  $\phi^*$  of a connectivity length strongly modifies the latter scaling and may explain the scaling  $(\phi^* - \phi)^{-1.5}$  experimentally found for non Brownian concentrated suspensions [11].

## 2-A-Apparent hydrodynamic shear viscosity of suspensions of non brownian hard spheres.

We consider an elementary volume containing fluid ( density  $\rho_f$  ) and hard particles ( density  $\rho_p$  ) in purely hydrodynamic interactions. The volume averaged velocity field  $V$  is :  $V = \phi V_p + (1 - \phi) V_f$  Where  $V_p$  and  $V_f$  are respectively the volume-averaged velocities of particles and fluid and  $\phi$  the particle volume fraction. The suspension is incompressible :  $\text{Div } V = 0$  . The velocity field is governed by a transport equation for the momentum :

$\langle \rho \rangle d_t V = - \text{grad } p + \text{div } \sigma + F$  (1) where  $p$  is the pressure,  $\langle \rho \rangle = \phi \rho_p + (1 - \phi) \rho_f$  is the mean density of the suspension considered as an effective continuous medium,  $d_t$  is the particular derivative and  $F$  the external force per unit volume. In a stationary flow at low Reynolds number, the left term in (1) can be neglected. In a simple shear flow, the relationship between the viscous stress tensor and the rate of strain tensor further reduces to :  $\sigma = \mu_H (\phi) \gamma^\circ$  where  $\mu_H (\phi)$  is the apparent shear viscosity of the suspension and  $\gamma^\circ$  is the shear rate.

### Viscous dissipation model

We first calculate the dissipated energy for a highly dilute suspension in the absence of particle-particle interactions. Then, the dissipation energy is formulated in the concentrated regime. The bridge between these two regimes is achieved by considering the Batchelor's relation for the intermediate regime.

#### a) Dilute regime

The dissipated energy per unit time and per unit volume  $d_t D$  given by Einstein's result :  $d_t D = \mu_H (\phi)$

$\gamma^{\circ 2} = \mu_0 (1 + 2.5 \phi) \gamma^{\circ 2}$  where  $\mu_0$  is the viscosity of the suspending fluid.

#### b) Concentrated suspensions

Multiple hydrodynamic interactions strongly influence the flow between particles in concentrated suspensions. The dissipation energy per unit time and per unit volume is given by the dissipation function :

$d_t D / \mu_0 = 2 [(\partial_x u)^2 + (\partial_y v)^2 + (\partial_z w)^2 + (\partial_y w + \partial_z v)^2 + (\partial_z u + \partial_x w)^2 + (\partial_x v + \partial_y u)^2]$  Where  $u, v, w$  are the components of the fluid velocity. The function  $d_t D$  is a homogeneous quadratic function of the velocity gradients in the suspending fluid. Therefore, the viscous dissipation can be expressed as the square of the ratio of the mean velocity variation  $\delta v_f$  of fluid between particles ( scaling as  $\gamma^\circ a$ ) and the characteristic length  $l$  of the flow between particles :

$d_t D = \mu (\phi) \gamma^{\circ 2} = \Lambda \mu_0 (\delta v_f / l) (1 - \phi)$  where the unknown prefactor  $\Lambda$  reflects the angular dispersion of the fluid streamlines, against the flow direction. For a dense isotropic matrix, the angular distribution shows no dependence with the particle volume fraction.

The only characteristic length of the problem, at any volume fraction, is the mean distance  $l_0$  between particles which can be related to particle radius and volume fraction through a well known theorem of statistical geometry ( see appendix) :  $l_0 = \langle |r_i - r_j| \rangle_{\text{space}} = \frac{4a}{3} \frac{(1 - \phi)}{\phi}$  where the bracket denotes the

space average. The characteristic length  $l_0$  represents the permanent space- averaged distance between particles in a fixed bed. In a simple shear flow, the microflows due to shear and lubrication forces between particles are not stationary. Consequently, we can separate the flow into two parts :

-A permanent flow relative to particles sliding along the mean streamlines.

-A periodic time dependent flow relative to the compression and the dilatation of set the of particles along the main strain axes.

The main contribution to the viscous dissipation arises from the highest velocity gradients corresponding to the minima for the time varying distance  $|r_i - r_j|$  between particles. The space-averaged time dependent distance  $l(t)$  between particles during the compression and the dilatation phases is controlled by lubrication forces and can be expressed as :  $l(t) \approx (l_0 - l_0^*) f(\gamma^\circ t)$  where  $f(\gamma^\circ t)$  is a strictly positive periodic function ,  $l_0^*$  is the space- averaged distance between packed particles with a  $\phi^*$  volume fraction and  $l = l_0 - l_0^*$  is the mean value of interstices between particles:

$$l_0^* = \frac{4a}{3} \frac{(1-\phi^*)}{\phi^*},$$

$$l(t) = (l_0 - l_0^*) f(\gamma^0 t) = \frac{4a}{3} \frac{(1-\phi/\phi^*)}{\phi} f(\gamma^0 t)$$

The time average of each quadratic term in the dissipation function scales as :

$\mu_0 \langle (\gamma^0 a / (l_0 - l_0^*))^2 \rangle (1 - \phi/\phi^*)$  with  $(1 - \phi/\phi^*)$  the volume where the main part of the energy is dissipated and the viscous dissipation in the concentrated regime is :

$$d_t D = \lambda \mu_0 \gamma^2 \frac{\phi^2}{(1-\phi/\phi^*)} = \mu_H(\phi) \gamma^2$$

We then obtain an expression for the apparent shear viscosity  $\mu(\phi)$  of the suspension in the vicinity of  $\phi^*$ :

$$\mu_H(\phi) = \lambda \mu_0 \frac{\phi^2}{(1-\phi/\phi^*)} \quad (2)$$

Simulation results and a consideration of the lubrication singularities in the resistance tensor [5] also show that the hydrodynamic viscosity is described by the same scaling as in (2).

## 2-B- Bagnold stress in dry granular media

The energy dissipation rate is approximated in the frame of the Jenkins –Richman model [10] by a function  $\phi^2 g_0(\phi)$ , where  $g_0(\phi)$  is the pair correlation function. The expression of  $g_0(\phi)$  is not very well known. Here we derive the collision viscosity by mean of simple arguments as in the pioneering work of Bagnold [7].

The origin of the Bagnold's stress is linked to the existence of velocity fluctuations  $\delta v$  (or equivalently to a granular temperature  $T \sim \langle \delta v^2 \rangle$ ). A part of the momentum  $\phi \rho \gamma d^2$  is transferred through a unit surface of the shear plane with the collision frequency  $f_c$ .

In the case of the calculation of the viscosity of a suspension, the divergence of the viscosity in the vicinity of the concentration of packing was due to the particular role of the minimal distance between particles in the description of the lubrication interaction. Indeed viscous dissipation being a quadratic function of the shear rates, it is a time of a minimal approach that dissipation is maximum. On the other hand, the calculation of the frequency of collision involved in the expression of the viscosity of Bagnold  $\mu_B$  ought to be expressed starting from all interparticle distances without privileging the minimal ones.

The collision frequency is then  $f_c = \delta v / l_0$ , where  $l_0$  is the mean distance between particles. its expression was already used in the previous section :  $l_0 = (2d/3) \phi^{-1}(1-\phi)$ . The Bagnold stress  $\sigma$  is then given by :

$$\sigma \approx (\rho d^2 \frac{\phi^2}{1-\phi}) \mu_B \quad (3)$$

## 3-Jamming transition

### A-Connectivity length

Although the hydrodynamic characteristics of the flow or the microscopic interactions affecting the grains undoubtedly are important in establishing the correct relation for the viscosity in the vicinity of  $\phi^*$ , it must be emphasized that the effect of structure formation has to be considered. Percolation theory was first applied to this problem by de Gennes [8] who studied the equations of hydrodynamics in the presence of an infinite percolation cluster. Here we consider transient clusters, the particles belonging to them ought to achieve two conditions: to be connected over a length  $\zeta$  (the connectivity length) **and** to form temporarily **rigid structure**. This last point distinguish these clusters from percolation clusters. The infinite tridimensionnal percolation cluster appears for particle volume fraction near .3 when the connectivity length of our clusters becomes infinite for  $\phi = \phi^*$  with a coordinence  $z^*$  between 4.5 and 6. The mean coordinence  $z/z^*$  is supposed to scale as  $(\phi/\phi^*)^\alpha$ . Numerical simulations by da Cruz for dry granular reveal that  $z$  depends on the grain friction coefficient. At a fixed time, the suspension or the granular medium can be considered as a binary mixing of compact rigid clusters with size  $\zeta(\phi)$  surrounded by fluidized particles. The “percolation” of these clusters which occurs at  $\phi = \phi^*$  is a “jamming” transition. We specify the connectivity length from the probability  $p(r, r')$  to find two particle centers at  $r, r'$  belonging to a cluster with size  $\zeta$  :

$$p(r, r') = \exp [-(r-r')/\zeta] \quad (4)$$

the relation between  $\zeta$  and the volume fraction can be found from (4) after some calculations:

$$\zeta/d \approx \frac{z/z^*}{1 - z/z^*} \approx \frac{\phi/\phi^*}{(1 - \phi/\phi^*)^\beta}$$

the variations of the exponent  $0 < \beta < 1$  are very small whatever  $\alpha$ . The connectivity length scales as  $(\phi^* - \phi)^{-\beta}$  in an infinite medium. Nevertheless the divergence can occur for  $\phi < \phi^*$  in a confined system with size  $h$ .

### B-Viscosity and jamming transition

In a previous paper, one of us proposed a non local tensor to take in account the presence of rigid clusters

[ 9 ]. The existence of strongly inhomogeneous distribution of contact forces motivated us to model the flowing granular medium as a network of transient solid chains, immersed in an assembly of particles behaving as a viscous fluid. The model was reformulated by introducing the probability function (4). We consider here a simple shear flow controlled by an imposed shear stress  $\tau_0$  between two planes with a thickness  $h$ .

The shear stress is expressed as the sum of a non local term and of a viscous term:

$$\Sigma_{xz} = \sigma^v + \int_z^h \sigma^v(t) e^{-\frac{t-z}{\xi}} \frac{dt}{\xi} = \tau_0 \quad (5)$$

$$\sigma \approx \eta_0 \frac{\phi/\phi^*}{1 - \phi/\phi^*} \approx \mu_H \quad \text{and}$$

$$\sigma \approx (\rho d^2 \frac{\phi^2}{1 - \phi}) \approx \mu_B \quad \text{are the hydrodynamic}$$

stress or the Bagnold stress obtained in the first section. After some calculations we obtain from (5):

$$\frac{d}{dz} \sigma^v - \sigma^v / \lambda = - \frac{\tau_0}{\xi}$$

with  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\zeta}$ ; in the vicinity of  $\phi^*$  the connectivity length diverges and :

$$\sigma_{H,B} = \mu_{H,B} \gamma^o \approx \tau_0 \lambda / \xi$$

Finally, in the vicinity of  $\phi^*$ , the relation between the imposed shear stress and the shear rate provides the apparent viscosity of concentrated suspensions or of dense granular media :

$$\mu_{\text{susp}} \approx \eta_0 \frac{(\phi / \phi^*)^3}{(1 - \phi / \phi^*)^{\beta+1}}$$

$$\mu_{\text{gran}} \approx \rho d^2 \frac{(\phi / \phi^*)^3}{(1 - \phi)(1 - \phi / \phi^*)^\beta}$$

with  $\beta \approx .5$  for concentrated non Brownian suspensions [11].

## Conclusion

The viscosity associated with hydrodynamic interactions in suspensions diverges as  $(\phi^* - \phi)^{-1}$ . Then we have shown that a jamming transition associated with the divergence at  $\phi^*$  of a connectivity length can strongly modify the latter scaling of the apparent viscosity which then diverges as  $(\phi^* - \phi)^{-(1+\beta)}$  for suspensions and as  $(\phi^* - \phi)^{-\beta}$  in dry granular media , with  $\beta \approx .5$  for suspensions and  $\beta \approx 1$  for granular.

## References

- [1] Einstein A., Ann. Phys. Leipzig. 19, 289 (1906) and ibid, 34, 591 (1911)
- [2] Batchelor G.K. and Green J.T., J. Fluid Mech., 56, 401 (1972)
- [3] Beenaker C.W.J., Physica A. 128, 48 (1984)
- [4] Brady J.F. and Bossis G., J. Fluid Mech., 155, 105 (1985)
- [5] Brady J.F., J. Fluid Mech., 98, 3335 (1993)
- [6] Bender J.W. and Wagner N.J., Jour. Coll. Interf. Sci. 172, 171 (1995)
- [7] Bagnold R.A., Proc. Roy. Soc. Lond. A, 225, 49 (1954)
- [8] de Gennes P.G., J. Phys. France, 40, 783 (1979)
- [9] Mills P., Loggia D. and Tixier M., Europhys. Lett. 6, 783 (1999)
- [10] Jenkins J.T, and Richman M.W, J. of Fluid Mech., 192, 313 (1988)
- [11] Ball R.C. and Richmond P., Phys. Chem. Liq., 9, 99-116 (1980); Gondret P., PhD Thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, (1994)

## Appendix

Here we summarize a law currently used in stereology and giving the mean distance between randomly distributed neighboring spheres. If we consider any straight line intersecting with spheres, the mean length of the segment  $l_{ij}$  or  $l_{jk}$  in fluid or in particulate phases is:

$$\frac{1}{2} [ \langle l_{ij} \rangle + \langle l_{jk} \rangle ] = \frac{2}{\Sigma}$$

where  $\Sigma$  is the total Sphere area per unit volume.

It is well known that the mean segment intersected by a sphere is  $\langle l_{jk} \rangle = 4a/3$ . The mean distance between the surfaces of neighboring spheres is therefore:

$$\langle l_{ij} \rangle = \frac{4a}{3} \left( \frac{1}{\phi} - 1 \right)$$

# Etude par rhéométrie dynamique des interactions physico-chimiques entre les latex et les phases minérales constituant le ciment.

L.Nicoleau, S.Garrault, A.Nonat, S.Pourchet

*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides. U.M.R. 5613 CNRS Université de Bourgogne, 9, avenue A. Savary, BP 47870 – 21078 Dijon Cedex, France*

**Résumé :** Afin d'améliorer principalement les propriétés d'adhésion, les industries développent des mortiers-colles contenant des poudres de latex. Les interactions physico-chimiques entre les phases cimentaires et les billes de latex sont encore mal comprises. Dans le but de comprendre l'agencement structural de ce système complexe qui conduit à la formation d'un matériau dur faisant prise, ce travail utilise la rhéométrie en mode dynamique. Cette dernière nous a permis d'entrevoir l'arrangement des particules ainsi que de mettre en évidence la présence de fortes interactions entre le latex et le ciment.

**Mots-clés :** Rhéologie en mode dynamique, ciment, latex, percolation, réseau interconnecté.

**Abstract:** In order to mainly improve the properties of adhesion, industries develop mortar-adhesives containing latex powders. The physicochemical interactions between the cementing phases and the latex spheres are still badly understood. With an aim of understanding the structural network of this complex system which leads to the formation of hard material making set, dynamic mode rheometry was used in this work. This latter allows us to foresee the network of the particles like highlighting the presence of strong interactions between latex and cement.

## 1. Introduction

Dans les formulations de mortiers, les poudres de latex permettent l'élaboration de matériaux dits de second œuvre. Ces matériaux sont les mortiers-colles, les enduits de lissage ou de façade. Cette adjuvantation, associée ou non à d'autres polymères, a pour but d'améliorer les propriétés mécaniques des pâtes de ciment. En ce qui concerne le jeune âge, les qualités assurées sont la réduction d'eau et de porosité, la maniabilité accrue et le maintien d'ouvrabilité. A l'état durci, ce sont l'augmentation de l'adhésion, de la résistance à la flexion et la réduction de la perméabilité ; ces dernières déterminent les propriétés à l'usage.

La prise du ciment est définie comme le passage d'un matériau malléable à un solide dur. Elle est la résultante de deux étapes successives associées à l'évolution chimique, la coagulation et la rigidification [1]. Les grains anhydres se dissolvent puis coagulent rapidement pour former une structure interconnectée. Ensuite, les hydrosilicates de calcium (principaux produits de l'hydratation d'un ciment) précipitent à la surface des grains et en particulier aux points de contact préalablement formés. La structure se rigidifie par l'augmentation

de la surface de contact entre les particules formant la structure connectée [2].

La présence de billes de latex submicroniques dans le système a une action d'une part sur l'hydratation et d'autre part sur l'évolution mécanique des pâtes de ciment indépendamment de l'hydratation. La rhéométrie, utilisée ici en mode dynamique, a permis de tirer des informations sur l'agencement structural et sur les améliorations des propriétés des pâtes composites ciment-latex.

Par ailleurs, l'effet sur l'hydratation de la pâte a été étudié en pâte et en suspension diluée respectivement grâce à la microcalorimétrie isotherme et la conductimétrie.

## 2. Matériaux et matériel

### 2.1. Matériel.

Dans cette étude, nous avons utilisé un rhéomètre A.R.E.S. commercialisé par la société Rhéometrics. Celui-ci permet d'imposer la déformation que va subir le matériau, il mesure alors la contrainte résultante. Pour ne pas déstructurer ce dernier, la gamme de déformation est choisie dans le domaine de viscoélasticité linéaire où la contrainte est

seulement déphasée par rapport à la une déformation sinusoïdale de pulsation  $\omega$  :

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t + \delta} \quad (2)$$

La contrainte est reliée à la déformation par le module complexe :

$$\sigma = G^*(\omega) \cdot \gamma \quad \text{avec} \quad G^* = G' + iG'' \quad (3)$$

$G'$  est défini comme le module élastique et  $G''$  comme le module visqueux. Les différentes variables rhéologiques sont calculées à partir du couple mesuré et des caractéristiques géométriques de la cellule de mesure. Dans ce travail sur pâtes de ciment, un outil de type mélangeur constitué d'un ruban hélicoïdal et d'une cuve a été utilisé. Cet outil est décrit en précision dans les références [3] et [4]. Ce système a de plus l'avantage de préserver le séchage à la surface de l'échantillon par l'intermédiaire d'une cloche.

Ici, afin de caractériser l'évolution de la structure connectée formée, trois catégories de tests ont été pratiquées. Le premier est le balayage en déformation à fréquence constante. Il permet de déterminer la zone linéaire de viscoélasticité et de connaître la contrainte seuil nécessaire pour briser le réseau de particules [5]. Au-delà de cette valeur de déformation  $\gamma_c$  le matériau s'écoule. Le deuxième test est le balayage en fréquence à faible déformation ( $<\gamma_c$ ). Ce test permet de caractériser les temps de relaxation pendant lesquels certaines contraintes sont dissipées. Il donne des informations sur la dynamique du réseau de particules. Enfin, le troisième test est le balayage en temps à faible déformation et à fréquence constante. La valeur des modules est suivie dans le temps, nous observons alors l'apparition des propriétés mécaniques de la pâte.

## 2.2. Matériaux

Le gâchage de la pâte est effectué en utilisant un ciment Portland H.T.S. (Haute Teneur en Silice) avec un rapport liquide (en mL) sur ciment (en g) de 0,35. Le latex, fourni par Rhodia, est constitué de billes, celles-ci sont formées d'un cœur mou de styrène-butadiène co-polymérisé et d'une surface faite de chaînes polyacryliques. La dispersion granulométrique des billes est centrée vers 150nm. La concentration en latex est exprimée en pourcentage massique de l'extrait sec par rapport à la masse de ciment.

## 3. Résultats discussion

### 3.1. Résultats issus des différents types de balayage

Les propriétés mécaniques dues à l'hydratation évoluent au cours du temps, une caractérisation temporelle des différentes variables rhéologiques de la pâte de ciment a donc été faite. Dans cette optique, un balayage en déformation ou en fréquence est effectué immédiatement après des balayages en temps de durées déterminées : 15min, 60min, 3heures. Ces tests sont réalisés pour différents pourcentages massiques de latex. Le balayage en temps permet de constater l'augmentation du module élastique (figure 1).

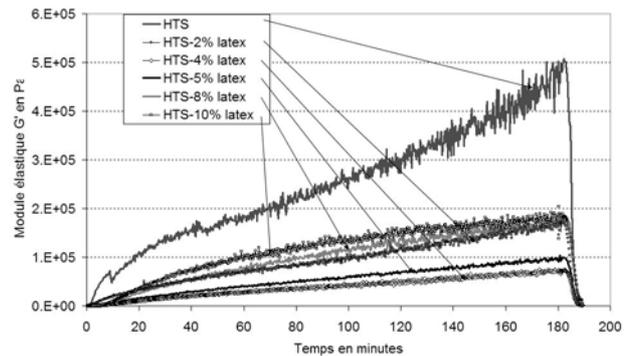


Figure 1 : Evolution des modules élastiques pour des pâtes à différents %<sup>m</sup> de latex pendant les trois premières heures d'hydratation. La chute brutale des modules à 3h correspond au balayage en déformation.

Le module élastique augmente environ deux fois moins avec l'ajout d'une faible quantité de latex (2%) dans la pâte. Jusqu'à 4% le module diminue avec la teneur en polymère, ensuite la tendance s'inverse entre 4 et 10%. A la fin du balayage en temps, via un balayage en déformation nous accédons à la déformation critique du matériau ainsi qu'à la contrainte nécessaire à la rupture du réseau. Ces deux variables évoluent également avec la concentration en latex (figure 2 et 3).

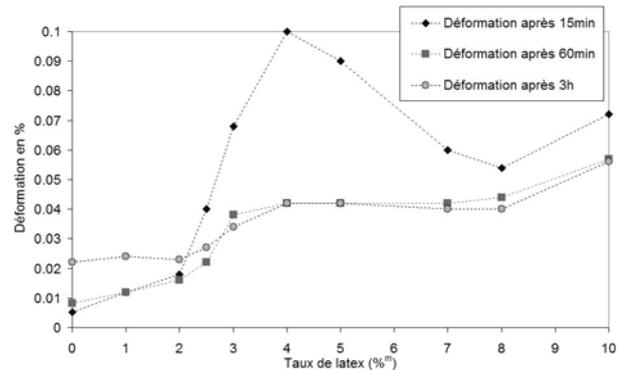


Figure 2 : Evolution de la déformation critique en fonction du taux de latex

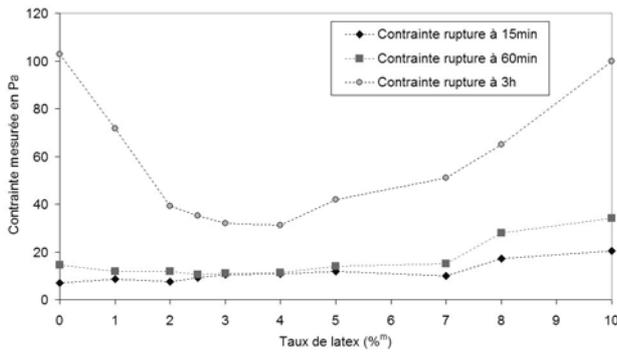


Figure 3 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de latex

Concernant la déformation, deux augmentations sont visibles quelque soit la durée d'hydratation, la première à 2% la seconde à 8%. L'évolution à 15min est particulière, en effet une chute de la déformation critique se produit après 4%.

L'action du latex sur la contrainte à la rupture est principalement visible après 3 heures d'hydratation. En effet, elle chute entre 0 et 2%, reste quasi constante entre 2 et 4% puis augmente jusqu'à 10%. A 8%, quelque soit la durée d'hydratation, la contrainte augmente.

Le même type de démarche a été appliqué pour les balayages en fréquence, c'est à dire qu'un balayage en fréquence est fait après les mêmes durées d'hydratation. Sur la figure 4 sont regroupées les évolutions des modules élastiques et visqueux pour une pâte pure et pour une pâte contenant 5% de latex (après 15 minutes d'hydratation). La pente de la courbe représentant le module élastique en fonction de la fréquence indique la dynamique globale du réseau formé par les particules [6]. Ces dernières sont les grains de ciment que l'on peut considérer comme immobiles après la coagulation et les billes colloïdales qui peuvent se déplacer sous l'effet du mouvement brownien. La variation de cette pente avec la concentration en latex a été tracée (figure 5).

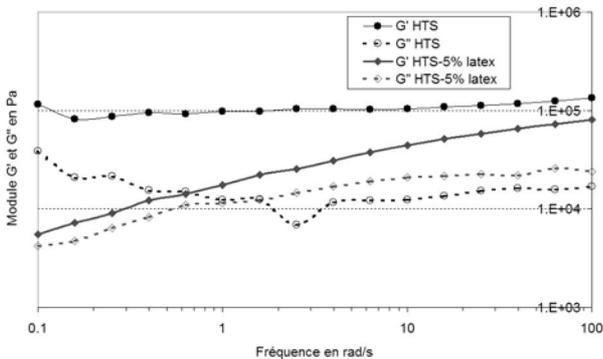


Figure 4 : Evolution des modules élastique et visqueux selon la fréquence de balayage pour une pâte contenant 0 et 5%<sup>m</sup> de latex.

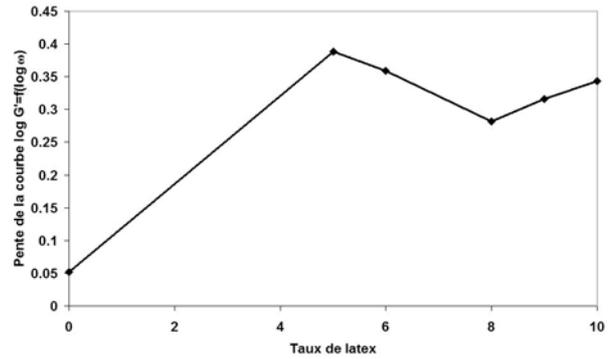


Figure 5 : Pente des courbes de la fig. 4  $\log G' = f(\log \omega)$  en fonction du taux de latex.

Les variations de la fréquence et de la déformation sont quasi identiques de par leur évolution non monotone.

### 3.2. Rôle sur l'hydratation

L'adjuvant a une très forte action sur l'hydratation des phases du ciment (figure 6). Avec 2%<sup>m</sup> de latex nous pouvons considérer que le retard sur l'hydratation est déjà maximal pendant la durée des expériences de rhéologie qui est au maximum de 3 heures (180min).

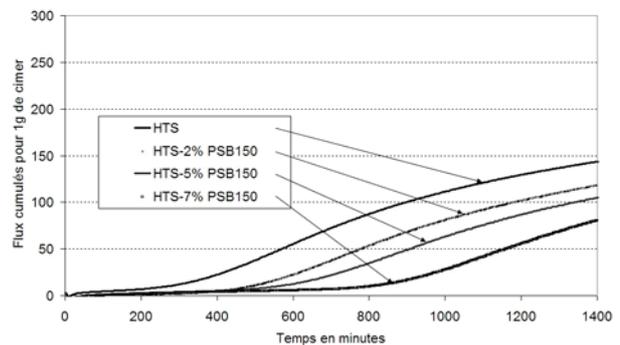


Figure 6 : Flux cumulés de l'hydratation d'une pâte de ciment en fonction du temps. Les flux cumulés sont directement proportionnels à l'avancement de l'hydratation et sont obtenus à partir d'expérience de microcalorimétrie isotherme.

### 3.3. Discussion

Ces résultats permettent d'élaborer une interprétation des différentes structures qui se forment lors du gâchage selon le taux de latex introduit.

Quand la pâte est dépourvue d'adjuvant (0%) la déformation n'augmente que très peu au cours de l'hydratation, à l'inverse de la contrainte. Ceci est attribué à l'apparition des hydrosilicates de calcium aux points de contact préalablement formés lors de la coagulation. Le réseau créé se rigidifie mais possède une faible dynamique, les contraintes se relaxent peu.

Si la pâte contient jusqu'à 2%<sup>m</sup> de latex, la déformation s'en trouve légèrement augmentée alors que la contrainte chute sévèrement. Il est reconnu que ce type de latex s'adsorbe à la surface du ciment [7], il se crée quelques liens ciment-latex. En même temps, cette adsorption a pour effet de diminuer l'hydratation et par conséquent l'apparition des hydrosilicates de calcium. Nous avons également démontré par AFM que cette adsorption était le point clé du ralentissement de l'hydratation. A 4%<sup>m</sup>, les liens assurant la cohésion ne sont que des liens ciment-latex. La dynamique des particules est beaucoup plus grande, les contraintes ont le temps de se relaxer à faible vitesse de déformation.

Entre 4% et 8%<sup>m</sup> de latex, il est possible d'intercaler des billes de latex entre les liens ciment-latex. Un deuxième type de lien apparaît donc : les liens latex-latex. Dans les premiers temps d'hydratation, le latex ralentit la libération de l'hydroxyde de calcium. L'interaction latex-latex sensible à la présence des ions calcium est alors faible. Ceci conduit à des déformations critiques plus faibles. Cependant, le nombre de chemins par lesquels la contrainte est transmise est de plus en plus grand car les billes peuvent ponter les grains en plusieurs endroits. Pour briser le réseau, il faudra casser plus de liens donc fournir une contrainte plus élevée.

Au-delà de 8%<sup>m</sup>, la concentration en latex est telle qu'un chemin de percolation uniquement fait de billes de latex est susceptible de se créer autour des grains de ciment. Le nombre de particules participant au réseau ainsi que le nombre de chemins constituant le réseau est alors beaucoup plus grand. La déformation critique et la contrainte résultante augmente donc. La dynamique du réseau uniquement constitué de billes colloïdales de latex est assurément supérieure à celle où des grains de ciment tiennent encore place.

Les variables rhéologiques déformation et contrainte évoluent également au cours du temps quand la pâte est adjuvantée de latex. A partir de 2%<sup>m</sup>, l'apparition des hydrosilicates de calcium ne peut plus en être la cause, seulement un changement des interactions entre le latex et les phases du ciment est envisageable. Lors d'une hydratation de ciment, sa dissolution libre de l'hydroxyde de calcium dès les premiers instants. De plus de nombreuses expériences montrent que la surface du latex se modifie selon la concentration en hydroxyde de calcium de la solution interstitielle qui s'en enrichit lors des premiers instants. Ce latex ralentissant la dissolution des phases cimentaires, la solution s'enrichit moins rapidement en Ca(OH)<sub>2</sub> en présence du polymère. Ce dernier se « calcifie » à partir d'une heure d'hydratation [8] ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation et d'augmenter la

contrainte. On entend par calcification une forte interaction avec le calcium et le latex à la surface du grain ou dans la solution qui a pour effet de fossiliser les billes. Les liens où le latex tient un rôle sont moins déformables mais supportent une contrainte plus grande. Ceci peut correspondre à des forces interparticulaires plus intenses mais de plus faible portée. La chute de la déformation à 15 min entre 4 et 8%<sup>m</sup> (qui n'a plus lieu à 60min et 3h) peut aussi s'expliquer par le déficit en ions calcium car lors d'un gâchage dans une solution d'hydroxyde de calcium la déformation critique devient constante entre 4 et 8%.

#### 4. Conclusion

La présence de ce type de latex dans les pâtes de ciment diminue l'augmentation du module élastique et retarde l'apparition de la prise. Ce travail a permis de démontrer que la phase polymère formait une structure au sein des phases minérales en s'alliant avec ou en établissant son propre réseau. Il semble que l'évolution temporelle observée sur la déformation critique et sur la contrainte résultante est due à une forte interaction avec la solution interstitielle riche en hydroxyde de calcium.

La rhéométrie en mode dynamique est ici un moyen original d'investigation qui a permis de lever quelques interrogations quant à la structure du réseau de particules.

#### Références bibliographiques.

- [1]. Jiang, S.P., J.C. Mutin, and A. Nonat, *Cement and Concrete Research*, 1995. **25**(4): p. 779.
- [2]. Nonat, A., Mutin. *From hydration to setting. Proc. Of the Int. Rilem Workshop*, France 1991
- [3]. Choplin, L., Marchal, P. *Proc. XIIth INT. Congr. Rheol.*, Quebec, 655-66.1996
- [4]. Choplin, L., Marchal, P., P.E.J. *Windhab(Ed.), 1st Int. Symp. Food Rheol. Struct*, 40-44. 1997
- [5]. Coussot, P. and C. Ancey, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. 1999: EDP Sciences.
- [6]. Marchal, P., *Rhéologie structurale de dispersions argileuses additionnées de polymères*. Mémoire CNAM, 1995
- [7]. Ohama, Y., *Cement and Concrete Composite*, 1998. **20**: p. 189-212.
- [8]. Nicoleau, L., *Interactions physico-chimiques entre le latex et les phases minérales constituant le ciment*. Rapport de D.E.A., 2001.

# Diffusion de principes actifs et caractérisation viscoélastique de biogels de chitosane

L. Payet<sup>a</sup>, A. Ponton<sup>a</sup>, F. Agnely<sup>b</sup>, P. Colinart<sup>a</sup>, J.L. Grossiord<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique UMR 7057 et Fédération de Recherche Matières et Systèmes Complexes FR2438, Paris*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Physique Pharmaceutique UMR CNRS 8612, Châtenay-Malabry*

**Résumé :** Nous avons étudié à partir du comportement en loi de puissance de  $G'$  et  $G''$  la cinétique de gélification et la structure des réseaux de chitosane de différentes masses molaires et de réseaux (chitosane + POE). Nous avons aussi validé une méthode expérimentale pour étudier la diffusion d'un principe actif dans des réseaux par la mesure de gradient de concentration.

**Mots-clés :** Rhéologie, Gel, Diffusion, Chitosane, principe actif

**Abstract:** In this study the gelation of chemically cross-linked chitosan is investigated by mechanical spectroscopy. From the power law dependence of the temporal evolution of the elastic and loss moduli, the gelation time and the structure are determined for networks with different chitosan molecular weights and for semi-interpenetrating networks made of chitosan and polyethylene oxide. The validation of an experimental method for the study of a drug diffusion by concentration gradient is also presented. Preliminary results for caffeine diffusion in chitosan gel are given.

## 1. Introduction

La formulation et la caractérisation de systèmes mixtes constitués d'un gel et d'un principe actif constituent des enjeux importants tant sur le plan fondamental que sur le plan des applications pour les industries pharmaceutiques, cosmétiques ou biomédicales.

Dans ce travail, nous présentons une étude de biogels constitués de chaînes de chitosane (polyélectrolyte naturel de la famille des polysaccharides) réticulées chimiquement en solution aqueuse.

Notre objectif est double. Il s'agit d'analyser d'une part la cinétique de formation et la structure d'un réseau covalent de chitosane (réseau de référence) et d'un réseau semi-interpénétré constitué de chitosane et de chaînes de polyoxoéthylène (POE) et d'autre part la diffusion de principes actifs dans ces matrices polymériques gélifiées.

Dans ce travail, nous présentons l'étude de la formation des réseaux de référence en fonction de la masse molaire de chitosane et de réseaux semi-interpénétrés pour une concentration de POE donnée. De plus, nous donnons les premiers résultats sur l'étude de la diffusion d'un principe actif modèle (la caféine) pour laquelle nous avons développé une méthode expérimentale basée sur la détermination d'un gradient de concentration.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1 Caractérisation des produits

Le chitosane est obtenu par déacétylation de la chitine. Nous avons déterminé par spectroscopie infrarouge [1] pour les chitosanes étudiés, des degrés de déacétylation (DA) de l'ordre de 85%. Les masses molaires ( $0,6 \cdot 10^6$  –  $1,07 \cdot 10^6$  –  $2,05 \cdot 10^6$  g/mol) ont été mesurées par viscosimétrie capillaire à l'aide de l'équation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = kM^a \quad (1)$$

où  $M$  est la masse molaire,  $k$  et  $a$  sont les coefficients de Mark-Houwink dont les valeurs sont respectivement  $1,81 \cdot 10^{-3}$  ml/g et 0,93 pour des solutions de chitosane préparées dans l'acide acétique à 0,1M / NaCl 0,2M [2]. Le POE utilisé a une masse molaire de  $10^6$  g/mol. L'agent réticulant est un dialdéhyde (solution aqueuse de glyoxal à 40% en poids).

### 2.2 Préparation des échantillons

Tous les échantillons sont préparés à partir d'une solution mère de chitosane de 2% (p/p) obtenue par dissolution du polymère dans de l'acide acétique 0,1M. Celle-ci est filtrée sur des supports « swinness 25 » avec papier filtre sans cendre. Pour les réseaux de référence (chitosane seul), on dissout la solution mère avec de l'acide acétique 0,1M pour avoir une concentration finale en chitosane de 1,5% (p/p). Les

réseaux semi-interpénétrés (chitosane + POE) sont quant à eux obtenus par addition d'une solution de POE de telle sorte à avoir la même concentration finale en chitosane (1,5%(p/p)). Dans les deux cas, la quantité de solution de glyoxal est fixée à 20 $\mu$ l pour 5g de solution de chitosane ce qui correspond aux conditions stoechiométriques de réticulation (taux d'agent de réticulation de 0,5 :1). Pour les mesures de diffusion, le principe actif (caféine) est incorporé au cours de la synthèse avant la réticulation.

## 2.3 Cellule de diffusion

Pour étudier la libération d'un principe actif, nous avons réalisé une expérience de diffusion gel-gel dans laquelle le milieu récepteur est le même gel initialement non chargé en principe actif. La cellule de diffusion, fabriquée au laboratoire, est en plexiglass et de forme cylindrique. Elle est percée de six trous de diamètre 0,4 cm. On coule d'abord sur une hauteur de 5,6 cm une solution de polymère non chargée en principe actif en cours de réticulation. Le gel se forme et est laissé au repos pendant deux jours. Puis, on rajoute sur celui-ci une solution de polymère chargée également en cours de gélification sur une hauteur de 1,3cm. Les prélèvements (0,2g environ) se font par carottage au niveau des trous à l'aide de baguette de verre. Les prélèvements sont ensuite laissés dans de l'eau (20 à 50 ml) où la caféine est libérée. On suppose que la concentration de principes actifs dans le gel et dans l'eau est la même après plus de 24 h, vu les volumes mis en jeu et les temps de libération de la caféine dans l'eau [3]. La concentration est mesurée après plus de 30 h par dosage en spectroscopie UV à 272 nm. Au préalable une courbe d'étalonnage de la densité optique en fonction de la concentration de la molécule a été établie à partir de prélèvements sur des gels de concentration en caféine connue.

## 2.4 Mesures de rhéologie

Les mesures de rhéologie ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre Haake RS150 et une géométrie cône/plan de diamètre 60mm et d'angle 1°. Nous avons réalisé des mesures en oscillation avec une amplitude fixe de 0,1 Pa et une fréquence variable de 0,25 à 1 Hz.

## 3. Résultats et discussions

### 3.1 Rhéologie

La transition sol-gel est caractérisée par des changements importants des propriétés mécaniques du matériau en cours de gélification. Il est maintenant bien établi que la formation d'un gel peut être étudiée par des mesures de spectroscopie

mécanique [4]. En effet, l'état critique (gel au temps de gélification) est caractérisé par une évolution temporelle du module de relaxation en loi de puissance :

$$G(t) = St^{-\Delta} \quad (2)$$

où S est appelé amplitude de gel et  $\Delta$  exposant de relaxation. Les valeurs de  $\Delta$  sont comprises entre 0 et 1. Ces deux paramètres sont des propriétés caractéristiques du gel. Les équations de viscoélasticité linéaire permettent de déterminer la dépendance fréquentielle des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$ . A partir de l'équation (2), on peut alors montrer que le rapport  $G''/G'$  est indépendant de la fréquence :

$$G''/G' = \tan \Delta\pi/2 \quad (3)$$

Courbe caractéristique

Sur la figure 1 est représentée une courbe typique d'évolution de  $G''/G'$  en fonction du temps pour différentes fréquences. Elle correspond à la formation d'un réseau de référence pour une masse molaire de 2.10<sup>6</sup>g/mol. Le temps de gélification est déterminé par l'abscisse du point de croisement des courbes  $G''/G'$  ( $t_g = 2150s$ ). A partir de la valeur de  $G''/G'$  et de l'équation (3), on peut calculer l'exposant de relaxation ( $\Delta = 0,52$ ) et l'amplitude de gel ( $S = 4,6 \text{ Pa}\cdot s^\Delta$ ).

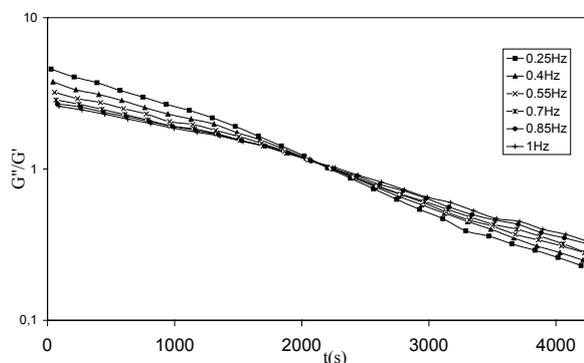


Figure 1. Variation de  $G''/G'$  en fonction du temps pour un réseau de référence de chitosane  $M_w = 2.10^6$ g/mol.

La valeur de  $\Delta$  est proche de celle obtenue (0,5) pour des gels chimiques synthétisés dans des conditions stoechiométriques [5] (conditions vérifiées pour nos systèmes).

Influence de la masse molaire de chitosane

Les différents paramètres déterminés de façon analogue aux données expérimentales de la figure 1 sont rassemblés dans le tableau 1 en fonction de la masse molaire de chitosane. Il apparaît que l'augmentation de  $M_w$  entraîne une diminution du temps de gélification et de l'exposant de relaxation. Parallèlement, l'amplitude de gel augmente.

$M_w$ (g/mol)	$0,6 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
$t_g$ (s)	3500	2300	2150
$\Delta$	0,74	0,58	0,52
$S$ (Pa.s <sup>Δ</sup> )	0,1	1,7	4,6
$G'_{t_g}$ (Pa.s)	0,2	3,1	5,3
$G''_{t_g}$ (Pa.s)	0,5	4,1	4,8

Tableau 1. Influence de  $M_w$  sur la gélification de réseaux de référence.

Ces évolutions de  $\Delta$  et de  $S$  signifient que le réseau est d'autant plus élastique que la masse molaire est élevée. Ceci est vérifié par l'allure des courbes d'évolution des modules élastique et visqueux en fonction du temps représentées sur la figure 2.

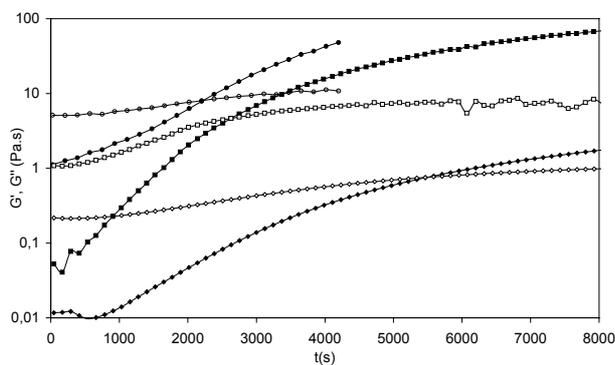


Figure 2 : Evolution temporelle pour un réseau de référence de  $G'$ (symboles pleins) et  $G''$ (symboles ouverts) pour trois masses molaires  $0,6 \cdot 10^6$  (◆, ◇),  $1 \cdot 10^6$  (■, □) et  $2 \cdot 10^6$  g/mol (●, ○).

Les modules augmentent de manière significative en fonction de la masse molaire. A  $t = 0$ , cette augmentation peut-être associée à une densité d'enchevêtrements d'autant plus importante que la masse molaire est grande. Les valeurs de  $G'$  et  $G''$  aux temps de gélification respectifs des trois systèmes sont dans le tableau 1. D'après la théorie de l'élasticité,  $G'$  est fonction de la densité de réticulation [6]. On en déduit que la masse molaire entraîne une augmentation de la densité de réticulation.

#### Influence du POE

L'influence du POE sur le processus de gélification a été étudié à deux températures (25°C et 15°C) pour une concentration en chitosane de 1,5% et pour une masse molaire de  $10^6$ g/mol. Les différents paramètres sont donnés dans le tableau 2. On observe que l'ajout de POE entraîne une cinétique de gélification plus rapide (diminution de  $t_g$ ) et une augmentation de l'élasticité du gel critique (diminution  $\Delta$ ) corroborée par une diminution de  $S$ .

POE (%p/p)	0 (T=25°C)	0,4 (T=25°C)	0,4 (T=15°C)
$t_g$ (s)	2300	470	1550
$\Delta$	0,58	0,49	0,49
$S$	1,7	6	6
$G'_{t_g}$ (Pa.s)	3,12	10,74	9,63
$G''_{t_g}$ (Pa.s)	4,09	10,33	9,54

Tableau 2. Influence du POE sur la gélification avec  $M_w = 10^6$ g/mol et une concentration en chitosane de 1,5%

Ce résultat met clairement en évidence le renforcement du réseau par l'interpénétration des chaînes de POE avec les chaînes de chitosane. D'autre part, l'effet de la température sur les réseaux de chitosane semi-interpénétrés à savoir une cinétique de gélification plus rapide (diminution de  $t_g$ ) et une structure de gélification inchangée ( $\Delta$  constant) est identique à celui mis en évidence précédemment [7] dans les réseaux de référence.

Les résultats sur les propriétés viscoélastiques de réseaux de référence (chitosane seul) et semi-interpénétrés (chitosane plus POE) mettent clairement en évidence l'effet de la masse molaire du chitosane et l'ajout de POE sur la cinétique et la structure de gélification.

#### 4.2 Diffusion

Les mesures de concentration du principe actif dans le gel sont analysées dans le cadre théorique de la diffusion d'une molécule dans un milieu homogène semi-infini d'une région de concentration initiale  $C_0$  vers une région de concentration initiale nulle en principe actif. Dans le cas particulier d'une diffusion monodimensionnelle suivant l'axe  $ox$  d'un cylindre et compte tenu des conditions initiales :

$$t=0, 0 < x < a : C(x,t) = C_0 \quad (4)$$

La résolution de l'équation de Fick conduit au profil de concentration suivant :

$$C(x,t) = \frac{1}{2} C_0 \left[ \operatorname{erf} \frac{x+a}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{x-a}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (5)$$

où erf est la fonction erreur et  $D$  le coefficient de diffusion.

Nous avons réalisé des mesures de diffusion dans un réseau de référence (chitosane 1,5%,  $M_w = 10^6$ g/mol). Les prélèvements ont été effectués à 24h et 48h pour deux cellules différentes. Les variations de concentration en fonction de la distance de prélèvement sont données sur la figure 3.

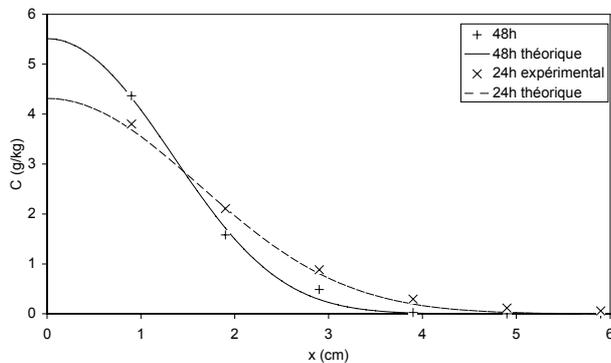


Figure 3 : Profil de concentration de caféine dans un gel de référence pour  $M_w = 10^6$  g/mol à  $t = 24$  h et  $t = 48$  h.

L'hypothèse de milieu semi-infini est vérifiée pour les deux dates de prélèvement puisque la concentration en caféine à une distance de 5,9 cm est d'environ 0,06 g/kg soit à peu près de l'ordre de l'incertitude de mesure de la concentration (0,066g/kg). L'ajustement des données expérimentales par l'équation (5) permet de calculer les valeurs des coefficients de diffusion :  $D = 5,1 \cdot 10^{-6} \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s pour 24 h et  $D = 5,5 \cdot 10^{-6} \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s pour 48 h. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celle calculée pour la diffusion de la caféine dans l'eau pure à 25°C à partir de l'équation de Stokes-Einstein ( $D = 5,9 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s) [8, 9]. D'autre part ces valeurs concordent avec celles obtenues dans l'étude de diffusion en fonction de la taille de la molécule pour les hydrogels formés de poly(acide méthacrylique) et de poly(éthylène glycol) [10]. Compte tenu de la taille de la molécule de caféine (probablement très petite par rapport à la taille de la maille) et l'absence d'interactions entre la caféine et les chaînes de chitosane, la diffusion plus lente dans les gels par rapport à l'eau peut probablement être attribuée à l'encombrement stérique et à la viscosité importante de ces milieux [3].

## 5. Conclusion

Dans cette étude, nous avons mis en évidence les effets de la masse molaire et du POE sur la cinétique de gélification et la structure de réseaux covalents de référence et semi-interpénétrés constitués de chitosane et de POE. On observe une augmentation de la cinétique de gélification et une diminution de l'élasticité du gel critique lorsque la masse molaire diminue. En revanche, l'ajout de POE induit une diminution de la cinétique de réticulation et une augmentation de l'élasticité. Parallèlement nous avons proposé une méthode expérimentale pour l'étude de la diffusion gel-gel d'un principe actif par mesure de profil de concentration. L'étude de la diffusion gel-gel permet de s'affranchir des interactions avec un milieu récepteur liquide. Des premiers résultats nous ont permis de valider cette

méthode. Des travaux sont en cours pour étudier la diffusion de principes actifs modèles dans des gels de chitosane de structure différentes.

[1] Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F.M., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., Rinaudo, M. A infrared investigation in chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42, 3569-3580 (2001).

[2] Roberts, G.A.F., Domszy, J.G. Determination of the viscometric constants for chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*, 4, 374-377 (1982).

[3] Vachoud, L., Zydowicz, N., Domard, A. Sorption and desorption studies on chitin gels. *Int. J. Biol. Macromol*, 28, 93-101 (2001).

[4] Mours, M., Winter, H.H. Time resolved rheometry. *Rheol Acta*, 33, 385-397 (1994).

[5] H.H Winter, Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *J. Rheol.*, 30(2), 367-382 (1986).

[6] Flory, P.J. Principles of Polymer Chemistry, 11<sup>th</sup> Edn, Cornell University Press, Ithaca (1981).

[7] Payet, L., Ponton, A., Agnely, F., Colinart, P., Grossiord, J.L. Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température. *Rhéologie*, 2, 46-51 (2002).

[8] Wilke, C.R., Chang, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *A. I. Ch. E*, 1, 264-270 (1955).

[9] Origlia-Luster, M.L., Patterson, B.A., Woolley, E.M. Thermodynamics for self-association of caffeine in water: apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous caffeine at temperatures from 278.15 to 393.15K and at the pressure 0.35MPa. *J. Chem Thermodynamics*, 34, 1909-1921 (2002).

[10] Bell, C. L., Peppas, N.A. Water, solute and protein diffusion in physiologically responsive hydrogels of poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol). *Biomaterials*, 17, 1203-1218 (1996).

# Le pétrole lourd, un exemple de formulation complexe.

C. Pierre\*, I.Hénaut\*, L. Barré\*, J-F. Argillier\*, M. Moan\*\*

\*Institut Français du pétrole, Rueil Malmaison, France. \*\* Laboratoire de Rhéologie, Mécanique des Structures, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France.

**Résumé :** En raison de leur viscosité très élevée, les bruts lourds posent des problèmes d'extraction et de transport, ce qui limite actuellement leur production. Dans ce contexte, nous avons mené conjointement des études structurales et rhéologiques permettant de relier les propriétés microscopiques et macroscopiques des bruts lourds, le but étant de comprendre leur forte viscosité pour mieux la contrôler et la diminuer. Nous avons montré que les bruts lourds constituaient un système complexe où deux familles de composés interagissent en élaborant une morphologie colloïdale, à l'origine des difficultés d'écoulement. Ces deux familles de composés sont les asphaltènes, molécules de forte masse les plus aromatiques et polaires du brut, et les résines, seconds composés polaires d'un brut. Cette campagne d'essais confirme que la compréhension du comportement d'un brut lourd nécessite de prendre en compte sa formulation globale : asphaltènes, résines, qualité du solvant environnant et température.

**Mots-clés :** Rhéologie, structure, bruts lourds, asphaltènes, résines, température.

**Abstract:** Due to their high viscosity, heavy crudes are so difficult to extract and to transport that their exploitation is still limited. We undertook structural and rheological studies that enabled us to investigate the relationships between microscopic and macroscopic properties of heavy oils, so as to understand and tackle this high viscosity. We showed that heavy crude is a complex fluid where the two major components determined the entire colloidal structure responsible for the flow problems. These two components are asphaltenes, the heaviest and the most aromatic and polar molecules in the crude and the resins, the second polar component. This study confirms that formulation of a heavy crude has to be entirely considered when investigating its behavior : asphaltenes, resins, solvent quality and temperature.

## 1. Introduction

En raison de leur viscosité élevée, les bruts lourds posent des problèmes lors de leur transport en surface. Néanmoins, les réserves de bruts lourds et extra lourds sont si importantes qu'ils font l'objet de nombreuses études ayant pour but l'amélioration des procédés de transport. Afin de comprendre l'origine de ces fortes viscosités et de les réduire, nous avons mené des études structurales et rhéologiques sur l'influence de deux composés : les asphaltènes et les résines. Le brut étant un milieu complexe, ces composés ont été choisis en raison de leur forte polarité et de leur masse molaire élevée.

## 2. Mesures expérimentales

Les mesures rhéologiques ont été réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée. Les études structurales ont été effectuées sur un montage de diffusion de rayons X aux petits angles.

## 3. Rôle des asphaltènes

Les asphaltènes sont extraits du brut avec un alcane qui provoque leur précipitation. Dans cette partie on cherche à comprendre l'influence des asphaltènes

sur le comportement rhéologique et structural lorsqu'ils sont en solution dans un solvant organique ne contenant initialement pas de résines: le xylène. Les solutions ont un comportement newtonien dans la gamme de gradients étudiée (de 10 à 1000 s<sup>-1</sup>). La viscosité relative des solutions ainsi que le rayon de giration des asphaltènes évoluent selon deux régimes de concentration (Figure 1). Le premier régime dilué est caractérisé par un rayon de giration constant et une viscosité relative qui évolue linéairement avec la concentration en asphaltènes. Le régime semi-dilué est caractérisé par une forte augmentation de la viscosité en parallèle d'une chute du rayon de giration, phénomènes significatifs d'un recouvrement des asphaltènes.

Ces deux domaines sont séparés par une concentration de recouvrement C\* qui est légèrement différente selon la méthode expérimentale utilisée. Ioan *et al.* [1] estiment que la concentration mesurée en diffusion de rayons X peut être dix fois inférieure à celle mesurée en rhéologie, cet écart étant dû au fait que la diffusion de rayons X mesurent des phénomènes statiques.

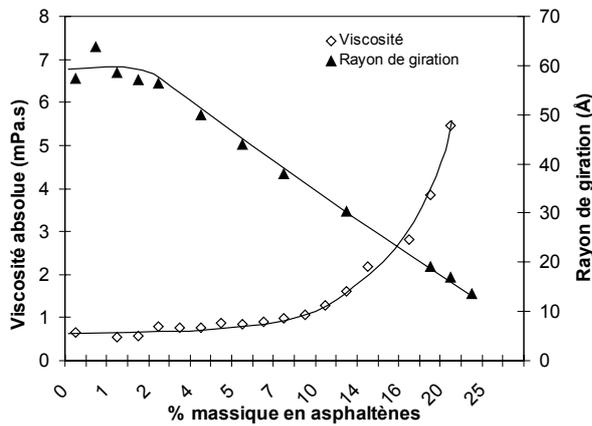


Figure 1: Viscosité et  $R_G$  de i5/xylène (20°C).

#### 4. Rôle des résines

Nous allons étudier maintenant l'influence des résines sur le recouvrement des asphaltènes. Dans un premier temps, nous allons jouer sur la nature de l'alcane de précipitation qui permet d'obtenir des asphaltènes plus ou moins riches en résines. On note i5 les asphaltènes extraits au pentane, très riches en résines et i7 les asphaltènes extraits à l'heptane, plus pauvres en résines.

##### 4.1 Différents asphaltènes dans le xylène

Les asphaltènes sont dissous à différentes concentrations dans le xylène. En régime dilué en asphaltènes, on observe que la présence des résines diminue le rayon de giration qui passe de 85 Å pour i5 à 60 Å pour i7 (Fig.2).

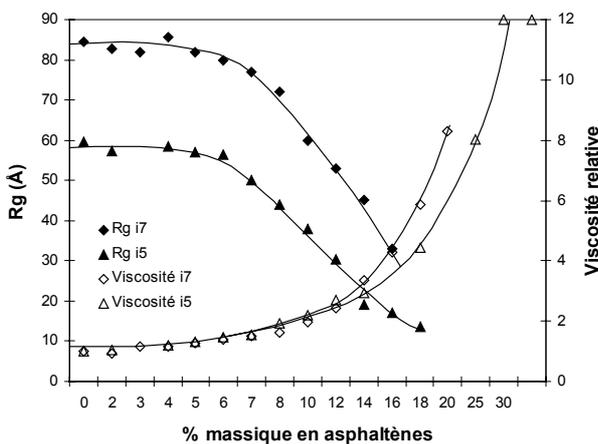


Figure 2: Influence des résines sur la viscosité de solutions d'asphaltènes dans le xylène (T=20°C).

Appliquée dans le régime dilué aux valeurs de viscosité, la loi de Huggins (Huggins [2])

$$\frac{\eta_r - 1}{c} = [\eta]_w + k_H [\eta]_w^2 c$$
 montre que les coefficients de Huggins, représentatifs de la tendance à l'association des asphaltènes, sont plus

élevés lorsque les asphaltènes sont déficitaires en résines (Tableau 1). Nous avons donc montré que les asphaltènes sont plus faiblement associés en présence de résines. Cette faible association a aussi pour effet de retarder l'apparition du régime concentré soit de diminuer la concentration de recouvrement  $C^*$ . Par contre et contrairement au rayon de giration, la viscosité intrinsèque n'est pratiquement pas modifiée lorsqu'on passe de i5 à i7.

Les résines semblent donc jouer un rôle sur l'association des asphaltènes et la viscosité qui en résulte, essentiellement dans le régime semi-dilué.

	i5 / xylène	i7 / xylène
$C^*$	10%	6%
$[\eta]_w$ (g/g)	3.6	3.7
$k_H$	3.8	7.2

Tableau 1 : Paramètres de la loi de Huggins dans le xylène T=20°C.

##### 4.2 Avec addition de nonylphénol

L'addition d'une molécule modèle des résines, le nonylphénol de formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ , dans une solution d'asphaltènes dans le xylène a permis de montrer que la viscosité des asphaltènes pouvait être diminuée entre 0 et 10% en nonylphénol. Il ne peut s'agir que d'un effet de dilution car la viscosité du nonylphénol pur est très élevée. Des mesures en diffusion de rayons X ont aussi montré une évolution semblable des rayons de giration.

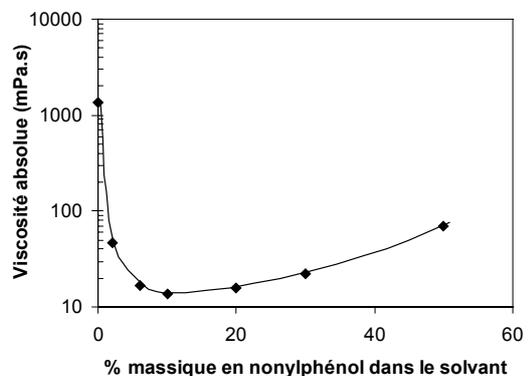


Figure 3 : Influence du nonylphénol sur la viscosité d'une solution à 16% d'asphaltènes i9 dans le solvant (xylène + nonylphénol) T=20°C.

Afin de confirmer l'effet du nonylphénol, nous avons préparé des solutions à concentration variable en asphaltènes i5 dans un solvant constitué de xylène et de nonylphénol (70/30 en volume). En comparaison avec une solution d'asphaltènes i5/xylène, nous avons montré que la présence de nonylphénol permettait de réduire la viscosité et également de diminuer le coefficient de Huggins, donc l'association des asphaltènes.

### 4.3 Dans les maltènes

Notons que contrairement au xylène, les maltènes dans lesquels sont maintenant introduits les asphaltènes contiennent des résines en grande quantité. Il apparaît que les rayons de giration des asphaltènes sont inférieurs à ceux mesurés dans le xylène, probablement en raison de la peptisation des asphaltènes par les résines qui entraîne leur dissociation. Ce phénomène explique aussi que les asphaltènes i5 et i7 ont des rayons de giration très proches. Les mesures de viscosité montrent que dans les maltènes, les coefficients de Huggins sont inférieurs à ceux calculés dans le xylène et sont égaux à 2 quelle que soit la quantité en résines contenues initialement sur les asphaltènes (Tableau 2).

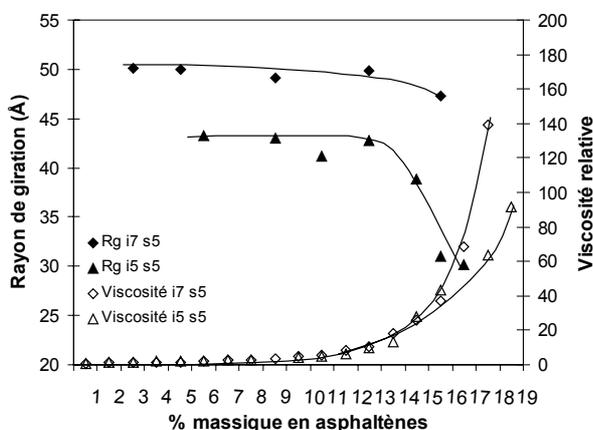


Figure 4 : Influence des résines sur la viscosité dans les maltènes.

Asphaltènes	i5	i9
C*	12%	12%
$[\eta]_w$ g/g	12.8	10.1
$k^*$	1.7	2.3

Tableau 2 : Paramètres de la loi de Huggins dans les maltènes.

Les résines contenues dans les maltènes permettent donc de réduire l'association des asphaltènes et limitent leur contribution à la viscosité.

## 5. Rôle de la température

### 5.1 Rôle de la température sur la viscosité en milieu organique

Les forces d'interaction entre les asphaltènes et les résines dépendent de la température. Les essais précédents ont alors été repris à différentes températures. Il est observé que sous l'effet d'un chauffage, les viscosités intrinsèques (Fig.5)

diminuent et que les coefficients de Huggins (Fig.6) augmentent.

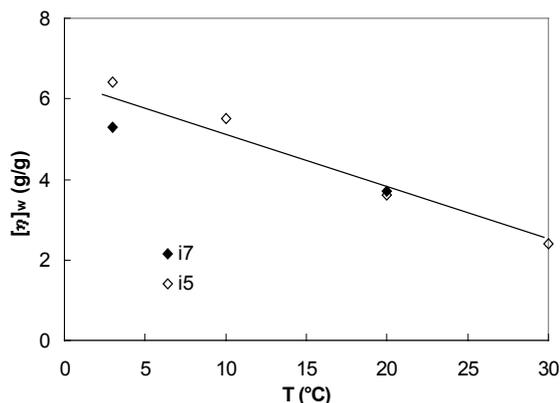


Figure 5 : Influence de la température sur les viscosités intrinsèques dans le xylène.

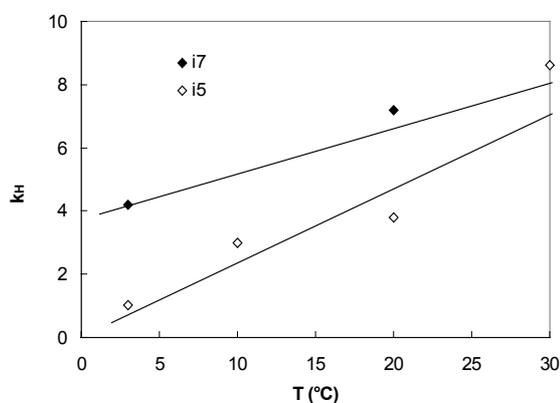


Figure 6 : Influence de la température sur les coefficients de Huggins.

Sous l'action de la température, les particules d'asphaltènes se dissocient et libèrent des surfaces non couvertes par les résines. Par ailleurs, le nombre de particules augmentant, la distance entre les particules est diminuée. La combinaison de ces deux phénomènes entraîne donc une tendance à l'association des asphaltènes. L'association reste potentielle et non effective puisque nous avons vérifié que le rayon de giration diminue lorsque la température augmente.

### 5.2 Rôle de la température sur la viscosité en milieu réel

Dans les maltènes, la température semble avoir moins d'influence que dans le xylène. Le coefficient de Huggins reste en effet constant et égal à 2 quelle que soit la température imposée (Fig.7). Ceci s'explique en raison de la grande quantité en résines des maltènes. Sous l'action de la température les asphaltènes se dissocient et libèrent des surfaces potentiellement attractives. Cependant, les résines viennent combler ce déficit par une barrière stérique et limitent les interactions entre asphaltènes. Il serait

intéressant de vérifier par des mesures de diffusion de rayons X que la température a moins d'effet sur les rayons de giration dans le xylène que dans les maltènes.

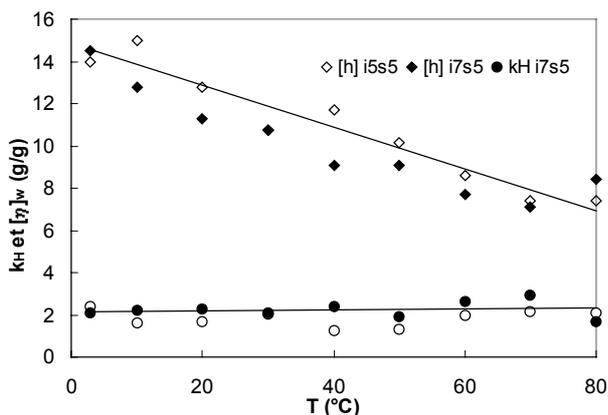


Figure 7 : Influence de la température sur les viscosités intrinsèques et les coefficients de Huggins dans les maltènes.

## 5.2 Rôle des faibles températures sur le comportement rhéologique du brut

Nous avons vu que la température jouait un rôle important sur la viscosité. Nous nous intéressons maintenant aux faibles températures (entre 20 °C et -60 °C). Cette étude permet d'une part d'étudier les bruts produits dans des conditions thermiques de gisements offshore (3°C). D'autre part, on s'attend à ce que les phénomènes d'association des asphaltènes soient accrus à ces températures.

Les mesures en cisaillement permanent et oscillatoire ont montré que la loi de Cox-Merz est bien vérifiée. Un comportement rhéofluidifiant apparaît en dessous de -30 °C, d'autant plus marqué que la température est basse (Fig.8). Ce phénomène serait dû au recouvrement des asphaltènes au sein du brut. A très faible température, les cinétiques de relaxation sont ralenties devant les vitesses de cisaillement appliquées. Les particules d'asphaltènes sont alors séparées et la viscosité diminue : le comportement est rhéofluidifiant. A une température plus élevée, les interactions ont le temps de se reformer et le comportement est newtonien.

Nous avons aussi montré qu'il existait une température pour laquelle le comportement du brut était rhéofluidifiant alors que les mélanges à faible concentration en asphaltènes étaient newtoniens. Ces mesures confirment que l'apparition du comportement rhéofluidifiant est liée à la forte concentration en asphaltènes.

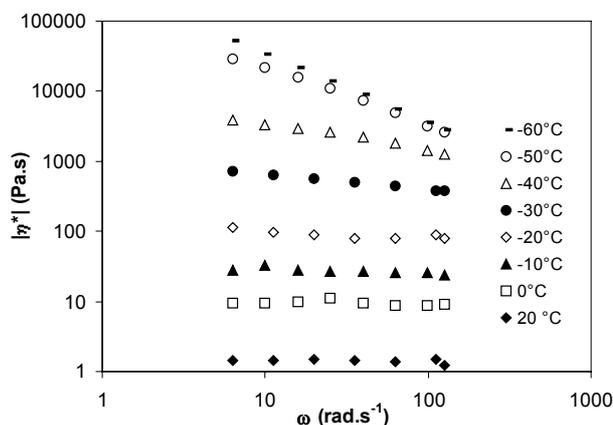


Figure 8: Comportement rhéofluidifiant aux faibles températures.

Enfin, sous l'effet d'une forte déformation appliquée pendant 15 min, le brut peut être déstructuré. Le comportement précédemment rhéofluidifiant devient alors newtonien. Après un repos de 10 min permettant la restructuration du brut, le comportement devient de nouveau rhéofluidifiant, sans modification de viscosité.

## 6. Conclusion

Les propriétés rhéologiques et structurales des bruts lourds ont été étudiées en fonction de la composition et de la température. Il a été montré que les asphaltènes étaient responsables de la forte viscosité et que les résines pouvaient réduire cet effet. Enfin, une baisse de la température accroît la viscosité des solutions et provoque un effet de rhéofluidification rarement observé dans les bruts lourds mais qui est très courant dans le domaine des bitumes.

[1] Ioan, C.E., Aberle, T., Burchard, W., "Light scattering and viscosity behavior of dextran in semi-dilute solution", *Macromolecules*, 34(2), 326-336, 2001

[2] Huggins M.L., "The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV Dependence on concentration", *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2716-2718, 1942.

# Dispersion de particules en milieu non-newtonien

Y. Peysson<sup>1</sup>, T. Aubry<sup>2</sup>, M. Moan<sup>2</sup>,

1\_ Institut Français de Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau,  
92852 Rueil-Malmaison Cedex - France

2\_ Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Rhéologie,  
6, avenue Victor Le Gorgeu, BP 809 - 29285 BREST Cedex, France

**Résumé :** L'étude présentée porte sur l'analyse du comportement rhéologique d'une dispersion de particules macroscopiques dans une matrice fluide rhéofluidifiante de même densité. Des mesures rhéométriques ont permis de caractériser la viscosité de ces suspensions, à différentes fractions volumiques et pour des comportements du milieu suspendant plus ou moins rhéofluidifiant. Les variations de la viscosité effective du système sont étudiées en fonction de la fraction volumique solide et des paramètres rhéologiques du fluide suspendant, modélisé comme un fluide d'Ostwald.

**Mots-clés :** Suspension, viscosité, comportement rhéofluidifiant, fluide d'Ostwald.

**Abstract:** In this work we study the rheological behaviour of macroscopic hard spheres dispersed in a shear thinning suspending fluid of the same density. We focus on the phenomenological study of the influence of the shear thinning behavior of the suspending medium on the effective viscosity of the mixture at different volume fractions. Rheometric measurements are compared with the effective viscosity of a suspension of spheres in an Ostwald fluid.

## 1 Introduction

Pour atteindre les nouveaux gisements de pétrole, l'industrie pétrolière met en place des forages et des schémas de production de plus en plus complexes. Les techniques utilisées exigent une maîtrise de plus en plus grande des paramètres mis en jeu et notamment des propriétés rhéologiques de certaines dispersions de particules solides dans des fluides souvent non-newtoniens (fluides de forage, ciments, dispersion d'hydrates dans certains effluents...). La matrice non-newtonienne est composée de différents constituants lui conférant des propriétés rhéologiques complexes. C'est le cas d'un grand nombre de boues de forage, qui sont des dispersions de polymère et d'argile dans l'eau<sup>[1]</sup>.

En général, ces fluides ont un caractère fortement rhéofluidifiant et sont caractérisés par une loi de puissance reliant la contrainte en cisaillement  $\tau$  et la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Avec  $k$  l'indice de consistance et  $n$  l'indice de rhéofluidification. Cette loi *phénoménologique* très simple a le grand avantage de représenter correctement la loi de comportement d'un grand nombre de fluides industriels, sur une large plage de cisaillement.

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence des particules solides sur la viscosité du *milieu effectif équivalent*.

## 2 Système expérimental

Les suspensions sont constituées de billes de polystyrène, fournies par Kodak, de diamètre  $a=50\pm 10 \mu\text{m}$  et de densité  $\rho=1,05$ .

Le milieu dispersant est constitué d'un mélange eau 78%-glycérine 22%, en poids, dans lequel sont dissous 5 g/l de NaCl et 30 ppm d'azide de sodium. L'autre constituant du milieu dispersant est un polymère naturel, le xanthane, de masse moléculaire moyenne en poids  $M_w=2.10^6$  g/mol.

Dans cette formulation, le sel est utilisé pour stabiliser le polymère de xanthane, la glycérine permet d'ajuster la densité du milieu dispersant à la densité des billes, limitant ainsi les phénomènes de sédimentation; enfin, l'azide de sodium est un bactéricide limitant la biodégradation du xanthane.

Trois rhéomètres ont été utilisés dans cette étude : un viscosimètre Low-Shear 30 Contraves pour les suspensions les plus diluées, un rhéomètre à déformation contrôlée Rheometric Scientific ARES et un rhéomètre à contrainte imposée Carri-Med CSL50. Toutes les mesures ont été faites à 25°C.

## 3 Rhéologie du milieu suspendant

La

Figure 1 représente la courbe d'écoulement (viscosité en fonction du cisaillement) du milieu dispersant, pour différentes concentrations en xanthane.

En l'absence de xanthane, le milieu dispersant a un comportement Newtonien, caractérisé par une viscosité newtonienne de 1,8 mPa.s. En présence de xanthane, le régime Newtonien est limité aux faibles vitesses de déformations; au-delà, le comportement est rhéofluidifiant, caractérisé par une dépendance en loi puissance avec le taux de cisaillement.

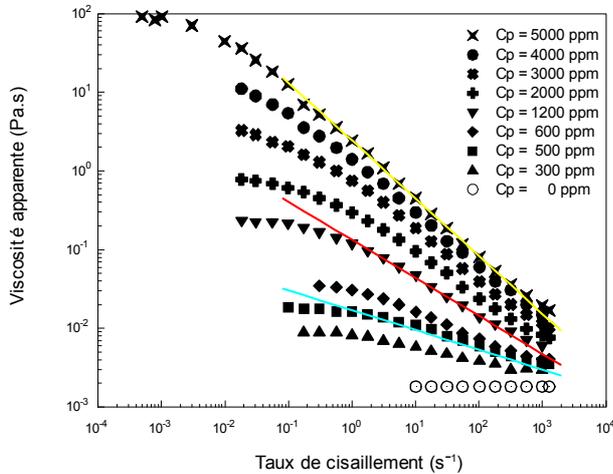


Figure 1 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les différentes concentrations en polymère.

Ce système expérimental permet de faire varier l'indice  $n$  de 0.2 à 1 en contrôlant la quantité de xanthane introduite (Figure 3).

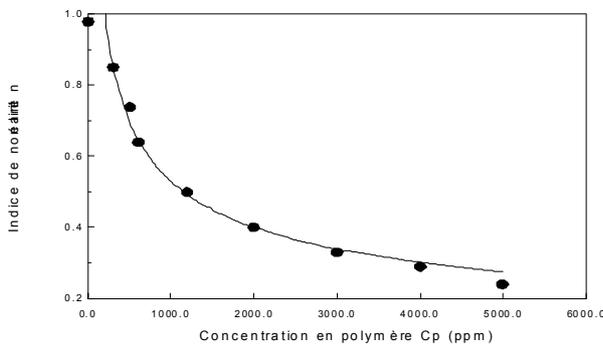


Figure 2 : Indice de rhéofluidification en fonction de la quantité de polymère de xanthane.

Quatre concentrations en xanthane ont été choisies (0 ppm, 500 ppm, 1200 ppm et 5000 ppm) pour couvrir une large gamme de valeurs de  $n$ . Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de  $k$  et  $n$  pour les 3 concentrations choisies. La

Figure 1 met en évidence la plage de cisaillement sur laquelle ce comportement est valide.

500ppm	
$n$	$k$
0.74	0.02
1200ppm	
$n$	$k$
0.5	0.14
5000ppm	
$n$	$k$
0.24	2.2

Tableau 1: Coefficient de rhéofluidification et indice de consistance pour trois concentrations en polymère.

### 3.1 Conditions d'écoulement

Le nombre de Reynolds, à l'échelle de la particule, est caractérisé de la manière suivante :

$$Re = \frac{\rho(\dot{\gamma}a)a}{k\dot{\gamma}^{n-1}} = \frac{\rho a^2 \dot{\gamma}^{2-n}}{k} \quad (2)$$

La plage de cisaillement de  $10^{-2}$  à  $10^3 \text{ s}^{-1}$  et les différents  $k$  et  $n$  du tableau ci-dessus donnent une plage de Reynolds de  $10^{-10}$  à 0.1. On considèrera donc que le système est régi principalement par la dissipation visqueuse.

De la même manière, le nombre de Peclet :

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

est compris entre  $10^3$  et  $10^8$ , montrant qu'il n'y a pas d'effet Brownien significatif dans le système.

## 4 Rhéologie des suspensions

Les résultats présentés ont été obtenus pour des suspensions de billes de polystyrène préparées à trois fractions volumiques :  $\phi = 15\%$ ,  $30\%$ ,  $45\%$ .

La Figure 4 représente la viscosité apparente en fonction du cisaillement pour une suspension de billes de polystyrène, à concentration en polymère constante et pour les trois fractions volumiques préparées. Ces courbes présentent un plateau Newtonien, à faibles taux de cisaillement. Ce plateau est suivi d'un comportement rhéofluidifiant, caractérisé par une dépendance en loi de puissance pour des taux de cisaillement moyens. Aux taux de cisaillement les plus élevés réapparaît, pour un certain nombre de suspensions, un comportement caractérisé par une viscosité Newtonienne.

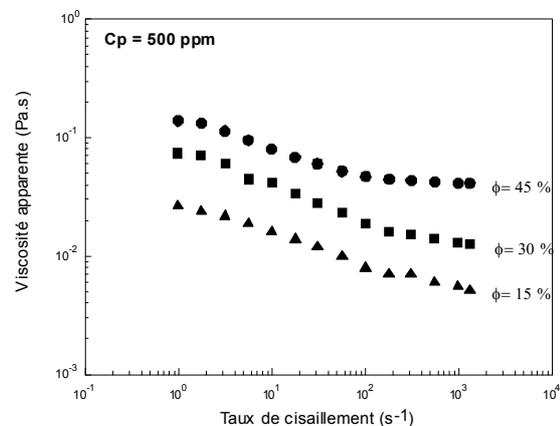


Figure 3 : Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour 500 ppm de polymère et pour différentes fractions volumiques en particules.

## 5 Viscosité effective de la suspension

### 5.1 Variation de la viscosité effective

La présence de particules dans un fluide visqueux soumis à un cisaillement entraîne une dissipation plus importante qu'en l'absence de particules. Einstein<sup>[2]</sup> montra que l'augmentation de viscosité ne dépendait que de la fraction volumique en solide et s'écrivait pour les faibles fractions volumiques (milieu dilué) :

$$\eta_{eff} = \eta_0 (1 + 2.5\phi) \quad (4)$$

Sur une plus large gamme de fraction volumique, une loi de type Krieger<sup>[3]</sup> représente correctement l'évolution de la viscosité avec la fraction volumique :

$$\eta_{eff} = \eta_0 \left( \frac{1}{1 - \phi/\phi_m} \right)^\alpha \quad (5)$$

$\alpha$  est proche de 2 mais différentes valeurs ont été proposées dans la littérature.

Une forme approchée de (5) peut être retrouvée avec un raisonnement simple. En effet, soumis à un cisaillement simple, la diffusion de la quantité de mouvement est assurée par le fluide, via sa viscosité, mais le transport est instantané au travers des particules. Le temps de diffusion entre deux points distant de  $L$  dans le milieu est  $\rho L^2 / \eta_{eff}$  mais il s'écrit également  $\rho l^2 / \eta_0$  avec  $l$  la distance réelle parcourue dans le fluide et  $\eta_0$  la viscosité dynamique réelle du fluide suspendant. Or  $l = L(1 - \phi)$  ; les masses volumiques des particules et du fluide étant les mêmes, on trouve :

$$\eta_{eff} = \eta_0 \left( \frac{1}{1 - \phi} \right)^2 \quad (6)$$

En considérant que la fraction volumique maximum n'est pas de 100% mais vaut  $\phi_{max}$ , de l'ordre de 60%, on retrouve bien une loi de type Krieger, avec un exposant de 2.

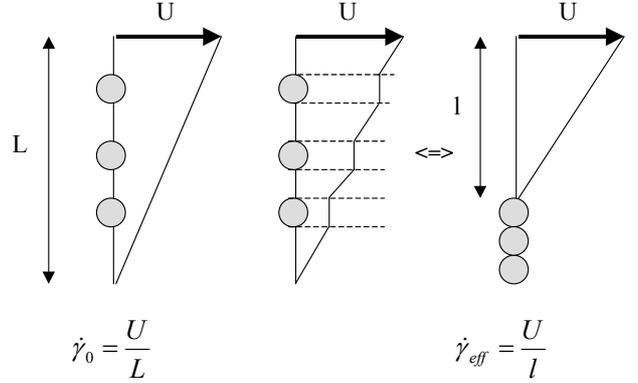
Si la viscosité du fluide suspendant dépend de la vitesse de déformation, on peut tenir le même raisonnement, en tenant compte de la viscosité apparente du fluide au cisaillement considéré.

### 5.2 Fluide d'Ostwald

Ainsi, pour un milieu suspendant non-Newtonien, la relation (6) s'écrit à l'aide de la viscosité apparente (i.e. dépendant du taux de cisaillement) :

$$\eta_{eff}(\dot{\gamma}) = \eta_0(\dot{\gamma}) \left( \frac{1}{1 - \phi/\phi_m} \right)^2 \quad (7)$$

Cependant, la présence des particules augmente le cisaillement réel soumis au fluide interstitiel. Le cisaillement effectif  $\dot{\gamma}_{eff}$  dans le fluide est donc plus grand que le cisaillement imposé  $\dot{\gamma}_0$ , comme le montre le schéma ci-dessous :



La viscosité apparente du fluide suspendant est donnée par  $\eta_0(\dot{\gamma}) = k(\dot{\gamma})^{n-1}$ . La viscosité apparente, pour le cisaillement réel imposé dans le fluide, est donc :

$$\eta_{eff}(\dot{\gamma}) = k \left( \frac{\dot{\gamma}}{1 - \phi/\phi_m} \right)^{n-1} \frac{1}{\left( 1 - \phi/\phi_m \right)^2} \quad (8)$$

Ce qui conduit à :

$$\eta_{eff}(\dot{\gamma}) = k(\dot{\gamma})^{n-1} \frac{1}{\left( 1 - \phi/\phi_m \right)^{n+1}} \quad (9)$$

L'expression (9) montre bien que l'indice de rhéofluidification du milieu dispersant modifie la dépendance en fonction de la fraction volumique.

### 5.3 Comparaison expérimentale

Les résultats, pour  $n=0.74$ , sont représentés sur la Figure 5. La viscosité en fonction du cisaillement a été mesurée pour trois fractions volumiques différentes. En trait est représentée la viscosité, donnée par l'expression (9).

Ces rhéogrammes étant parallèles les uns aux autres, cela montre que l'indice de rhéofluidification de la suspension ne dépend pas de la fraction volumique solide, mais uniquement de l'indice de rhéofluidification du fluide suspendant, en accord avec l'équation (9) :  $\eta_{eff} \propto (\dot{\gamma})^{n-1}$

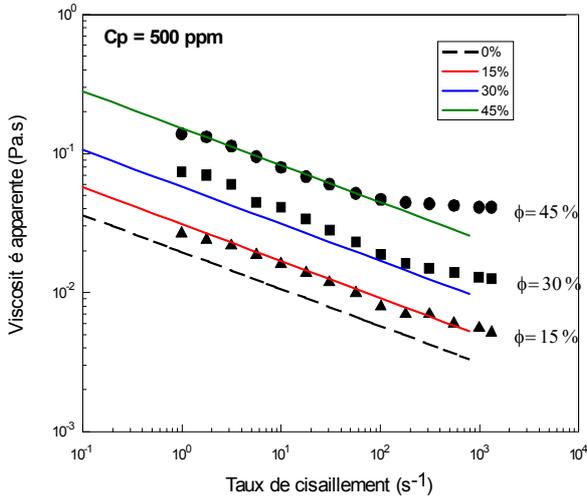


Figure 4 : Viscosité apparente en fonction du cisaillement pour  $n=0.74$  ( $C=500$  ppm). En trait plein sont représentés les résultats de l'équation (9).

L'accroissement de fraction volumique augmente l'indice de consistance de la suspension. Les mesures expérimentales peuvent se mettre sous la forme  $K_{eff}(\dot{\gamma})^{n-1}$ . On peut alors comparer l'évolution de  $K_{eff}$  avec  $\phi$ . La Figure 6 reprend l'ensemble des résultats pour les différentes valeurs de  $n$ . Ainsi l'augmentation de viscosité avec la fraction volumique dépend de l'indice de rhéofluidification du fluide suspensé  $n$ .

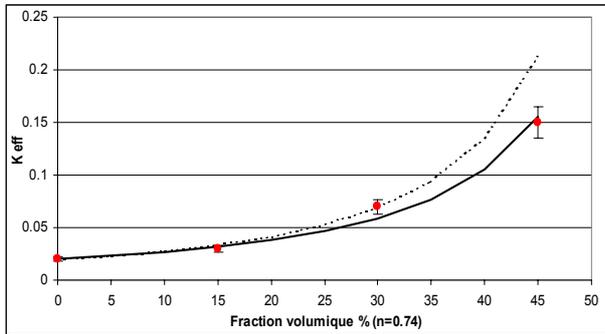


Figure 5a):  $K_{eff}$  en fonction de  $\phi$  ( $n=0.74$ ). En trait plein, la courbe théorique correspondant à l'équation (9) ; en pointillé, la fonction en  $(1-\phi/\phi_m)^{-2}$ .

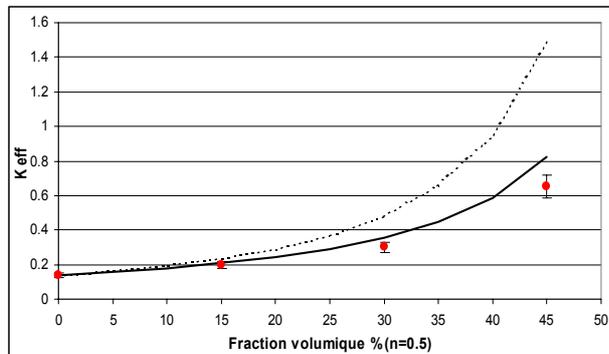


Figure 5b):  $K_{eff}$  en fonction de  $\phi$  ( $n=0.5$ ).

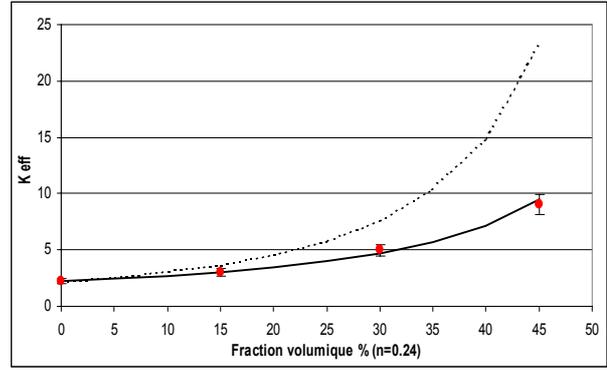


Figure 6c):  $K_{eff}$  en fonction de  $\phi$  ( $n=0.24$ ).

L'ensemble des résultats montre que  $(K_{eff}/k)^{-1/n+1}$  ne dépend que de  $\phi$ ,  $(K_{eff}/k)^{-1/n+1} \propto 1 - \phi/\phi_m$ , comme le prédit l'équation (9) et comme l'illustre la Figure 6.

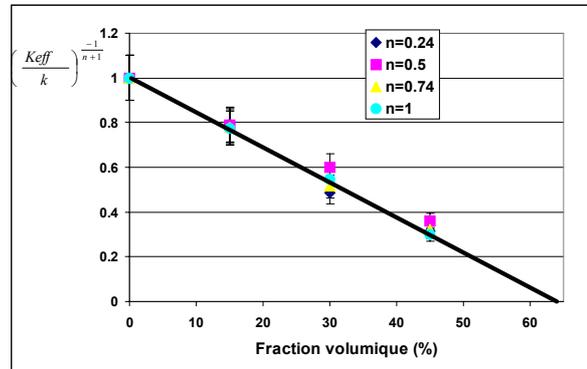


Figure 6 : L'ensemble des résultats.  $(K_{eff}/k)^{-1/n+1}$  en fonction de  $\phi$ .

## 6 Conclusion

Des mesures viscosimétriques précises ont permis d'étudier l'influence du comportement rhéofluidifiant du fluide suspensé sur la viscosité d'une suspension de sphères dures, à différentes fractions volumiques, lorsque la dissipation visqueuse est prépondérante (bas  $Re$  et haut  $Pe$ ). Dans la modélisation de ce système, Il est important de prendre en compte un cisaillement renormalisé dû à la présence des particules solides. Cette renormalisation entraîne une dépendance avec l'indice de rhéofluidification  $n$  du fluide suspensé, dans la loi exprimant la viscosité apparente en fonction de la fraction volumique solide.

[1] Bayloq, "Rhéologie des systèmes argiles polymères". *Thèse de Doctorat*, (2000)

[2] Einstein, *Ann. Physik*, 19, p 289, (1906)

[3] Krieger I.M., Dougherty T.J., "A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres", *Trans. Soc. Rheology*, 3, p 139, (1959)

# Relation entre les propriétés rhéologiques et la microstructure des gels de $\beta$ -lactoglobuline

M. Pouzot, T. Nicolai, D. Durand, L. Benyahia

*Laboratoire PCI, Université du Maine, 1 Avenue Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9*

**Résumé :** La dénaturation thermique de solutions de  $\beta$ -lactoglobuline ( $\beta$ lg) à pH7 conduit à la formation d'agrégats fractals qui forment des gels au dessus de la concentration critique de gélification. Les travaux présentés visent à comprendre l'implication de la microstructure des gels turbides de  $\beta$ lg à pH7 0.1M NaCl sur leurs propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires.

La microstructure a été déterminée grâce à une nouvelle technique de diffusion de lumière en milieu turbide (3D cross correlation light scattering) qui permet de mesurer la longueur de corrélation au sein des gels et de déterminer le facteur de structure.

Les propriétés rhéologiques dans le domaine linéaire associées aux données structurales permettent d'envisager le gel comme un assemblage de blobs s'agrégats fractals dont le module élastique obéit aux lois d'échelle décrites par le modèle des gels colloïdaux.

Les propriétés non linéaires des gels de  $\beta$ lg aux larges déformations se manifestent par un effet rhéo-épaississant qui peut être également décrit par le modèle des gels colloïdaux en tenant compte d'une extension anisotrope des liens du réseau.

**Mots-clés :** gels,  $\beta$ -lactoglobuline, structure, gel colloïdal fractal, rhéologie linéaire et non linéaire, fracture.

**Abstract:** Heat induced denaturation of  $\beta$ lg solutions at 0.1M NaCl pH7 leads to the formation of fractal aggregates that give rise to a gel above the critical concentration for gelation. The herein study aims to a better understanding of the  $\beta$ lg gel microstructure implication on its linear and non linear mechanical properties. The microstructure was determined using a new light scattering technique specific to turbid systems (3D cross correlation LS) which enables to measure correlation length and structure factor of gels. The rheological properties in the linear domain combined to structural datas have shown that the gel could be described as an assembly of randomly close packed fractal clusters with a shear modulus consistent with the scaling behaviour described by the fractal colloidal gel model. Non linear mechanical properties of  $\beta$ lg gels at larger strains are characterised by a strain hardening that can be scaled using a model developed for colloidal fractal gel and that accounts for accommodation of the stress through an anisotropic unbending of the gel strands.

## 1. Introduction

La  $\beta$ lg est une protéine globulaire du lactosérum couramment utilisée dans l'industrie agroalimentaire comme agent texturant. Elle constitue également un bon modèle d'étude de l'agrégation et de la gélification de systèmes colloïdaux.

A l'état natif, la  $\beta$ lg se présente en solution sous forme de monomères ou de dimères. A pH7, la dénaturation thermique de la  $\beta$ lg conduit à la formation d'agrégats primaires de 25nm et de masse  $M_a = 1.6 \cdot 10^6$  g/mol [1]. Si la force ionique est suffisante, dans une seconde étape, ces agrégats primaires s'associent pour former des agrégats fractals qui au dessus d'une certaine concentration critique  $C_0$  peuvent remplir tout l'espace et former un gel [2].

L'objectif de ce travail est de comprendre les relations entre la microstructures des gels colloïdaux

formés et leurs propriétés rhéologiques dans les domaines linéaire et non linéaire.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés particulièrement aux gels opaques de  $\beta$ lg formés par dénaturation thermique à pH7 et 0.1M (NaCl). La microstructure des gels a été explorée par une nouvelle technique de diffusion de lumière en milieu turbide permettant de s'affranchir de l'effet de la diffusion multiple [3]. Les propriétés mécaniques des gels ont été déterminées par la mesure des modules de cisaillement dynamique en régime linéaire à faible déformation ainsi qu'en régime non linéaire pour des déformations plus importantes jusqu'à la fracture des gels.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1 Préparation des échantillons

Les solutions de  $\beta$ lg ont été dialysées contre de l'eau millipore à pH7 additionnées d'un inhibiteur

bactérien (NaN<sub>3</sub> 200ppm) et filtrées sur filtre Anotop de 0.45µm. Puis le pH a été ajusté à 7 et la force ionique fixée à 0.1M (NaCl).

## 2.2 Diffusion de la lumière statique (SLS) et diffusion en milieu turbide (3DLS) :

La dénaturation thermique des solutions est réalisée dans des cellules hermétiques de diffusion de lumière placées 24h dans un bain thermostaté à 80°C. La mesure de l'intensité diffusée a été réalisée à 20°C.

Les agrégats de βlg ont été étudiés en solutions très diluées par SLS à la longueur d'onde λ=532nm pour une gamme de vecteurs d'onde q comprise entre 3 10<sup>-3</sup> et 3.5 10<sup>-2</sup> (nm<sup>-1</sup>).

L'intensité diffusée I mesurée en SLS s'écrit :

$$I = K.C.M_w.S_z(q) \quad (1)$$

avec K : constante optique, C : concentration en protéine, M<sub>w</sub> : masse molaire moyenne en masse et S<sub>z</sub>(q) : facteur de structure moyen en z.

En milieu turbide (cas des gels et solutions d'agrégats mesurés in situ), l'intensité diffusée est mesurée au moyen d'un banc de diffusion 3DLS muni d'un laser HeNe de longueur d'onde λ=685nm. La gamme de vecteur d'onde explorée est comprise entre : 2.33 10<sup>-3</sup> et 2.72 10<sup>-2</sup> (nm<sup>-1</sup>).

## 2.3 Rhéométrie

Le module élastique en régime linéaire G'<sub>0</sub> a été mesuré à la fréquence de 0.1Hz et pour une déformation γ < 0.1% sur un rhéomètre à contrainte imposée (ARES, Rheometrics) dans des géométries couette et plan / plan sur des gels ayant subi une dénaturation thermique à 80°C pendant 24h. La fraction résiduelle de protéine non agrégée est alors inférieure à 5%.

Pour les propriétés non linéaires des gels, la variation du module élastique G' à 80°C en fonction de la déformation a été mesurée pour différents temps de chauffage et diverses fréquences (0.1, 1 et 2Hz) jusqu'à la fracture macroscopique du système.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Relation entre le facteur de structure et l'élasticité en régime linéaire des gels de βlg

#### 3.1.1 Facteur de structure et dimension fractale des agrégats et des gels

A forte dilution, les agrégats de βlg (pH7; 0.1M NaCl) ont un facteur de structure parfaitement ajusté par l'équation :

$$S_z(q) = \frac{1}{1 + (q.R_{gz})^2 / 3} \quad (2)$$

avec R<sub>gz</sub> : rayon de giration moyen en z des agrégats.

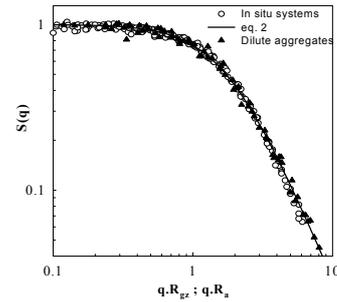


Figure 1 : facteur de structure des agrégats dilués et des systèmes in situ pH7 0.1M NaCl.

Le facteur de structure des systèmes in situ (solutions d'agrégats interpénétrés ou gels) mesuré en 3DLS est identique à celui des agrégats dilués (Fig.1).

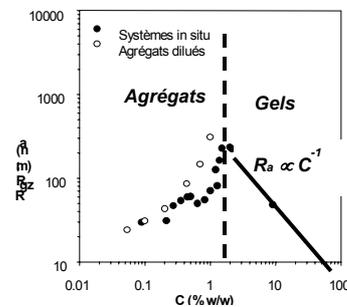


Figure 2 : dépendance en concentration du rayon de giration pour les agrégats dilués et les systèmes in situ.

M<sub>w</sub> et R<sub>gz</sub> des agrégats (Fig.2) augmentent avec la concentration en protéine et diverge à la concentration critique de gélification : C<sub>0</sub>=1.5%.

Par 3DLS, on obtient selon l'équation (1) une masse molaire apparente M<sub>a</sub> et un rayon de giration moyen apparent R<sub>a</sub> des systèmes in situ. Pour les gels au dessus de 2%, on a :

$$R_a \propto C^{-1} \quad (3)$$

La relation entre M<sub>a</sub> et R<sub>a</sub> est proche de celle entre M<sub>w</sub> et R<sub>gz</sub> (Fig.3) avec D<sub>f</sub> = 2 ± 0.1 :

$$M_a \propto R_a^{D_f} \quad (4)$$

En faisant l'hypothèse d'un gel structuré comme un assemblage de blobs, de taille R<sub>a</sub> et de masse molaire apparente M<sub>a</sub> (Fig.4), remplissant aléatoirement l'espace de manière compacte, on a la relation :

$$R_a \propto C^{1/D_f - 3} \quad (5)$$

Avec D<sub>f</sub>=2, on retrouve la dépendance en concentration observée expérimentalement.

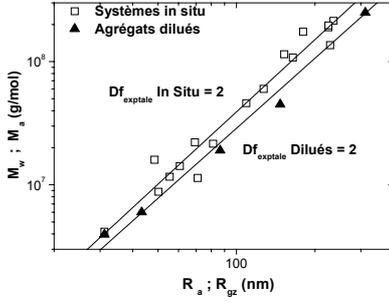


Figure 3 : relation entre les masses molaires et les rayons de giration pour les agrégats dilués et les systèmes in situ.

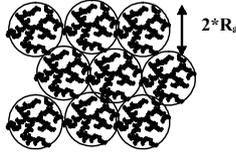


Figure 4 : représentation du gel comme un assemblage de blobs.

### 3.1.2 Module élastique des gels

Pour  $C_{\beta Ig} > 2.5\%_{m/m}$  la dépendance en concentration de  $G'$  (Fig.5) peut être approchée (pour  $C$  suffisamment grand) par une loi de puissance (avec  $n=4.5$ ) :

$$G' \propto C^n \quad (6)$$

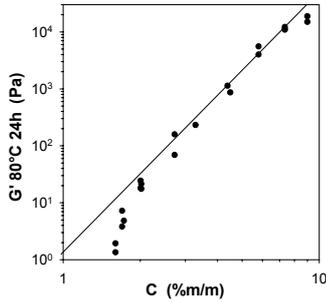


Figure 5 : dépendance du module  $G'$  après 24h à 80°C en fonction de la concentration

### 3.1.3 Relation entre l'élasticité et la microstructure des gels

La loi d'échelle des propriétés élastiques proposée par Shih et al. [4] pour des gels colloïdaux est basée sur l'hypothèse d'une structure constituée de blobs formés d'agrégats fractals, interconnectés et en remplissage compact, dont la taille  $R$  et la masse molaire  $M$  sont reliées via la dimension fractale  $D_f$ .

Chaque blob est défini comme un ressort. Le module élastique du gel  $G_0$  est relié à la taille  $R$  des blobs et à la constante de flexion  $K_0$  des liens :

$$G_0 \propto K_0 R^{-(D_b+3)} \quad (7)$$

où  $D_b$ , compris entre 1 et  $D_f$ , est la dimension fractale du réseau des liens élastiques. Selon les équations (5) et (7), le coefficient  $n$  de l'équation (6) est égal à  $(3+D_b)/(3-D_f)$ . Pour  $D_f=2$ ,  $n$  doit alors être

compris entre 4 et 5 ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

## 3.2 Relation entre les propriétés rhéologiques non linéaires et la microstructure des gels de $\beta Ig$

### 3.2.1 Comportement rhéo-épaississant aux fortes déformations

Les mesures du module élastique aux fortes déformations montrent l'existence d'un régime non linéaire caractérisé par un rhéo-épaississement du gel suivi d'une fracture macroscopique (Fig.6).

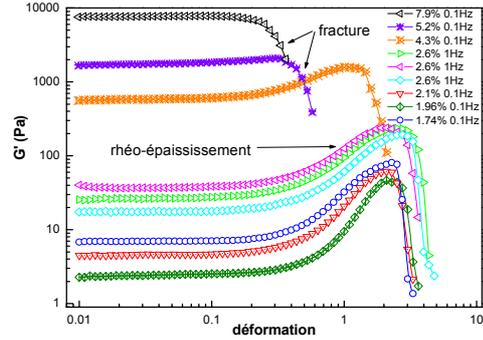


Figure 6 : Comportements mécaniques non linéaires des gels de  $\beta Ig$ .

L'existence d'un tel comportement aux larges déformations est classique pour les gels de protéines[5][6][7][8]. La rigidification du gel est due au redéploiement des liens du réseau en réponse à l'augmentation de la déformation.

S'appuyant sur cette hypothèse Gisler et al. ont proposé un modèle prédictif de la réponse dynamique non linéaire en fonction de la déformation [9] :

$$G'(\gamma) = G'_0 \iint_0^\pi \sin 3\theta \sin 2\phi \left[ \sum_{i=1}^n \prod_{j=0}^{i-1} \frac{(A/2-j)}{i!} \lambda(\gamma)^{2i} \right] d\theta d\phi \quad (8)$$

avec le taux d'extension longitudinale moyen des chaînes :  $\lambda(\theta, \phi, \gamma) = (1 + \gamma \sin^2 \theta \cdot \sin 2\phi + \gamma^2 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \phi)^{1/2}$

$A = (1 + d_b)/(d_b - 1)$ ;  $G'_0$  est le module élastique du gel en régime linéaire.

Ce modèle conduit à un comportement rhéo-épaississant du gel indépendant de la fraction volumique initiale puisqu'une courbe maîtresse est obtenue par renormalisation de  $G'(\gamma)$  par  $G'_0$  (Fig.7). tout au moins, pour des déformations  $\gamma$  et des modules élastiques  $G'_0$  respectivement inférieurs à 0.6 et  $10^3$  Pa, soit pour des concentrations  $C_{\beta Ig} < 4\%$ .

L'augmentation de la rigidité du gel avec la déformation est indépendante de la fréquence et en conséquence du taux de cisaillement dans la gamme étudiée. Les gels de plus forts  $G'_0$  présentent un effet rhéo-épaississant suivi d'une fracture.

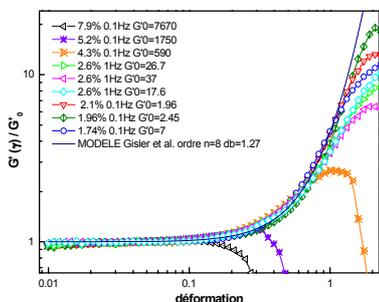


Figure 7 : renormalisation du module élastique non linéaire des gels de  $\beta$ lg suivant le modèle de Gisler et al.

### 3.2.2 Mise en évidence d'un seuil de fracture microscopique du gel

Au cours du rhéo-épaississement, on observe l'apparition d'un minimum en  $\tan\delta(\gamma)$  associé à une augmentation des phénomènes dissipatifs aux plus grandes déformations ( $\gamma > \gamma_{\min \tan\delta}$ ) située bien avant la fracture macroscopique du matériau (Fig.8).

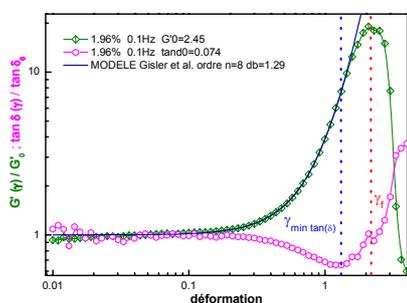


Figure 8: Existence d'un minimum en  $\tan\delta(\gamma)$ .

Des balayages successifs en déformation ( $\gamma = 0.01$  à  $\gamma_{\max}$ ) sur le même échantillon et en augmentant  $\gamma_{\max}$  progressivement montrent l'apparition d'un seuil de fracture microscopique irréversible  $\gamma > \gamma_{\min \tan\delta}$  mis en évidence par la chute de  $G'₀$ .

### 3.2.3 Propriétés rhéologiques des gels à la fracture

Les propriétés caractéristiques du gel à la fracture (déformation :  $\gamma_f$  et contrainte :  $\sigma_f$ ) n'obéissent pas aux lois d'échelles du modèle des gels colloïdaux [10],[11]. En effet,  $\gamma_f$  reste constante sur plus d'une décade pour les modules  $G'₀ < 50$  Pa (Fig.9) qui sont associés aux blobs les plus larges ( $\approx 300$ nm) et au comportement rhéo-épaississant le plus marqué.

## 4. Conclusions

Cette étude montre que les gels de  $\beta$ lg (0.1M NaCl, pH7) présentent une structure composée d'un assemblage de blobs d'agrégats fractals, interconnectés et remplissant aléatoirement l'espace de manière compacte.

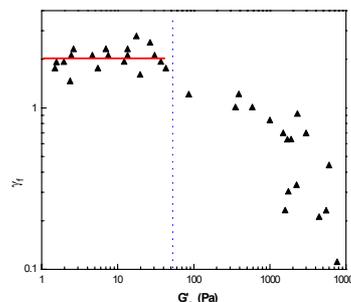


Figure 9 : dépendance de la déformation à la fracture  $\gamma_f$  en fonction de  $G'₀$

L'élasticité de ces gels en régime linéaire est bien décrite par le modèle des gels colloïdaux où chaque blob est assimilé à un ressort dont la constante d'élasticité dépend directement de sa taille.

Le comportement de rhéo-épaississement observé en régime non linéaire aux plus fortes déformations est bien décrit par le modèle de Gisler et al. où la rigidification est expliquée par un déploiement anisotrope des liens du réseau soumis au cisaillement

### Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier UNILEVER Research, Colworth (UK) pour leur soutien financier ainsi que BESNIER LACTALIS pour la fourniture de  $\beta$ lg.

- [1] Aymard P., Gimel J.C., Nicolai T., Durand D., Journal de Chimie Physique, 1996. 93.
- [2] Durand D., Gimel J.C., Nicolai T., Physica A, 2002. 304: p. 253-265.
- [3] Nicolai T., Urban C., Schurtenberger P.; J. Colloid Int. Sci., 2001, 240, p.419.
- [4] Shih W., Shih W.Y., Kim S., Liu J., Aksay I.A., Physical Review A, 1990. 42(8): p. 4772-4779.
- [5] Hagiwara T., Kumagai H., Matsunaga T., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997. 45(10): p. 3807-3812.
- [6] Li H., Errington A.D., Foegeding E.A., Journal of Food Science, 1999. 64(5): p. 893-898.
- [7] Lowe L.L., Foegeding E.A., Daubert C.R., Food Hydrocolloids, 2002.
- [8] Renkema J.M.S., Food Hydrocolloids, 2003.
- [9] Gisler T.C., Ball R.C., Weitz D.A., Physical Review Letters, 1999. 82(5): p. 1064 -1067.
- [10] Mellema M., Van Opheusden J.H.J., Van Vliet T., Journal of Rheology, 2002. 46(1): p. 11-29.
- [11] Bremer L.G.B., Bijsterbosch B.H., Schrijvers R., Van Vliet T., Walstra P., Colloids and Surfaces, 1990. 51: p. 159-170.

# Stabilité, Structure et Propriétés Mécaniques de Mousses Polyuréthane chargées

Fabrice Saint-Michel, Frédéric Pignon<sup>1</sup>, Laurent Chazeau<sup>2</sup>, Albert Magnin<sup>1</sup>,  
Jean-Yves Cavaillé<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> *Laboratoire de Rhéologie, Université Joseph Fourier - Grenoble I,  
Institut National Polytechnique de Grenoble, CNRS UMR 5520, 38041 Grenoble Cedex 9, France*

<sup>2</sup> *Groupe d'Etude de Métallurgie Physique et Physique des Matériaux, UMR CNRS 5510, Bât. Blaise Pascal,  
69621 Villeurbanne Cedex*

**Résumé :** Dans le domaine des mousses composites, l'ajout de renfort dans la matrice polymère a de nombreuses conséquences aussi bien sur la formulation que sur les propriétés mécaniques et de structure de ces matériaux alvéolaires. Des mousses polyuréthane composites, formulées à partir de suspensions constituées de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et de silice colloïdale (SC), ont été étudiées. Le but de ce travail a été d'explorer d'une part l'influence des fractions volumiques en charge minérales ( $\phi_{cc}$ ) et colloïdales ( $\phi_{sc}$ ) sur les propriétés rhéométriques et sur la stabilité des mélanges avant moussage. D'autre part, ce travail traite de l'influence du renforcement sur les propriétés mécaniques et sur la structure des mousses solides. Pour les suspensions sans silice colloïdale, un seuil d'écoulement et une période de stabilité sont détectés pour une fraction volumique au delà d'environ 28,2% en  $\text{CaCO}_3$ . Une concentration optimale en  $\text{CaCO}_3$  a été déterminée ( $\phi_{cc} = 46,2\%$ ) du point de vue de la mise en oeuvre et de la stabilité. A cette concentration optimale, les propriétés mécaniques (modules élastiques, contrainte de début de plateau) des mousses polyuréthane correspondantes ont été déterminées et correctement prédites par le modèle 2+1 phases de Christensen et Lo (1979). L'ajout de silice colloïdale dans les suspensions entraîne l'augmentation du seuil d'écoulement et de la stabilité, mais ne modifie pas les propriétés mécaniques des mousses.

**Mots-clés :** mousse polyuréthane, polyol, carbonate de calcium, silice colloïdale, stabilité, mise en oeuvre, structure, comportement mécanique.

**Abstract:** In the field of composite foams, addition of fillers in the polymer matrix has many consequences on the formulation as well as on the mechanical properties and the structure of elaborated materials. Polyurethane foams, formulated with suspensions composed of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and colloidal silica (SC), are studied. Firstly, this work examines the influence of the filler fraction on the suspension's rheometric properties and its stability. Secondly, the filler's influence on mechanical and structural properties of elaborated foams, is studied. For the suspensions without colloidal silica, a yield stress and a delay of stability are detected for  $\text{CaCO}_3$  volume fractions above about 28,2%. An optimal concentration of  $\text{CaCO}_3$  ( $\phi_{cc} = 46,2\%$ ) has been determined for the flow properties and the stability. At this optimal concentration, the mechanical properties (elastic modulus, plastic flow) of polyurethane foams have been determined and correctly predicted with the use of the 2+1 phase model of Christensen and Lo (1979). The addition of colloidal silica in the suspensions has allowed to increase the yield stress and improve the stability nevertheless the mechanical properties of foams remain unchanged.

## 1. Introduction

Les mousses polymère représentent une famille de matériaux technologiquement très prometteurs de part leur très bonnes propriétés mécaniques rapportées à leur densité. La présence d'un squelette porteur constitué de cellules (ouvertes ou fermées) plus ou moins régulières [1] leur confère des

propriétés mécaniques intéressantes telles que leur capacité d'absorption d'énergie particulièrement utile pour amortir les chocs. L'ajout de renfort dans la matrice polymère a de nombreuses conséquences aussi bien sur la formulation que sur les propriétés de la mousse finale. Ces matériaux alvéolaires sont élaborés à partir de suspensions polymère fortement renforcées par des charges minérales. La formulation de ces suspensions doit être ajustée afin de

minimiser les problèmes de ségrégation ou de sédimentation tout en respectant les niveaux de réactivité entre les composants chimiques, nécessaires à la bonne formation de la mousse. L'optimisation du procédé de fabrication des mousses nécessite la compréhension des relations entre leur microstructure et leurs propriétés mécaniques. La résistance mécanique de ces mousses dépend à la fois de leur composition, de leur structure (répartition des bulles, forme et résistance des parois des cellules formées) et des propriétés intrinsèques du polymère. L'objectif de cet article est d'une part d'examiner l'influence de la fraction volumique en charge minérale sur les propriétés rhéométriques et la stabilité des suspensions. D'autre part, nous avons étudié l'influence du renforcement sur les propriétés mécaniques et de structure des mousses polyuréthane.

## 2. Matériaux et moyens mis en oeuvre

Les mousses polyuréthane composites étudiées sont formulées à partir de suspensions constituées d'une matrice polymère (polyol, catalyseurs, surfactant silicone, eau), de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et de silice colloïdale (SC). Le carbonate de calcium est composé de particules ayant un diamètre moyen de 50  $\mu\text{m}$ . La silice colloïdale est utilisée afin de gélifier le polyol et ainsi maintenir en suspension le carbonate de calcium [2]. Le mélange de cette suspension avec un isocyanate permet de fabriquer les mousses polyuréthane composites. La réaction de polymérisation entre les groupements hydroxyl du polyol (-OH) et les groupements de l'isocyanate (-NCO) entraîne la création des liaisons uréthanes. La réaction entre l'eau et l'isocyanate conduit à un dégagement de  $\text{CO}_2$  qui permet l'expansion de la mousse. Pour les mousses sans renfort, les différentes densités relatives (rapport de la masse volumique de la mousse  $\rho^*$  par celle du solide  $\rho_s$ ) obtenues varient de 0,33 à 0,85. Les mousses composites ont été élaborées à partir des suspensions qui contiennent une fraction volumique  $\phi_{\text{cc}} = 46,2\%$  en carbonate de calcium ce qui représente une fraction volumique (par rapport au polymère) en carbonate de calcium de  $\phi_{\text{cc}}^* = 21,6\%$ . Les méthodes employées combinent des mesures rhéométriques en cisaillement simple et des mesures de sédimentations par turbidimétrie pour la caractérisation des suspensions. Sur le plan des mousses, la caractérisation de la structure alvéolaire s'effectue par microscopie électronique. Les propriétés mécaniques ont été étudiées en compression et en viscoélasticité (spectrométrie mécaniques). Les résultats de la caractérisation mécaniques des mousses ont été comparé avec le modèle 2+1 phases de Christensen et Lo [3].

## 3. Résultats

### 3.1 Propriétés rhéométriques des suspensions

#### a) Suspensions matrice polymère- $\text{CaCO}_3$

Les courbes d'écoulement des suspensions contenant diverses fractions volumiques de carbonate de calcium ( $\phi_{\text{cc}}$ ) montre que le comportement des suspensions diverge fortement du comportement Newtonien de la matrice polymère lorsque la concentration en carbonate augmente (Fig. 1). A une concentration de  $\phi_{\text{cc}} = 14,3\%$ , le comportement est rhéofluidifiant. A partir de  $\phi_{\text{cc}} = 28,2\%$ , les courbes tendent vers un plateau de contrainte mettant en évidence l'apparition d'un seuil d'écoulement qui croît avec l'augmentation de carbonate de calcium. Les courbes expérimentales présentant un seuil d'écoulement ont été ajustées avec le modèle viscoplastique de Herschel-Buckley [4]. Les valeurs du seuil  $\tau_0$  ont été tracées en fonction de la fraction volumique de carbonate de calcium (Fig. 2).

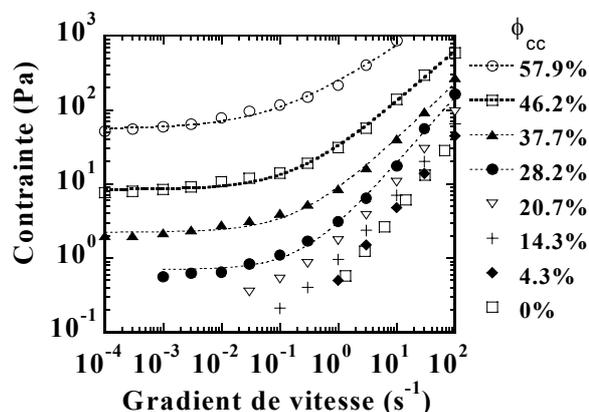


Figure 1 : Courbes d'écoulement en régime permanent des suspensions matrice polymère- $\text{CaCO}_3$ . Influence de la concentration en  $\text{CaCO}_3$  ( $\phi_{\text{cc}}$ ).  $\phi_{\text{sc}} = 0\%$ ,  $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

#### b) Suspensions matrice polymère- $\text{CaCO}_3$ -SC

L'ajout de silice colloïdale dans les suspensions entraîne l'augmentation des seuils d'écoulement (Fig. 2). En dessous d'une fraction de carbonate de calcium  $\phi_{\text{cc}} < 28,2\%$ , les seuils d'écoulement, observés aux faibles gradients de cisaillement sont gouvernés par le réseau fractal formé par la silice colloïdale dans le polyol. Au delà de  $\phi_{\text{cc}} > 28\%$ , l'origine du seuil d'écoulement provient d'une combinaison entre le réseau fractal formé par la silice colloïdale et par une agrégation des particules microniques de carbonate de calcium. Aux très fortes concentrations en carbonate de calcium, le seuil d'écoulement ainsi que l'écoulement sont régis principalement par les interactions entre les particules de carbonate de calcium.

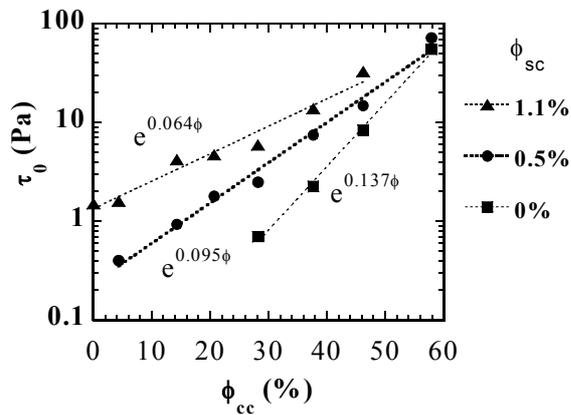


Figure 2 : Evolution du seuil d'écoulement des suspensions matrice polymère-CaCO<sub>3</sub>-SC en fonction de la fraction volumique de CaCO<sub>3</sub> ( $\phi_{cc}$ ) et de silice colloïdale ( $\phi_{sc}$ ).

### 3.2 Cinétique de sédimentation

#### a) Suspensions matrice polymère-CaCO<sub>3</sub>

L'évolution du front de migration, au cours du temps, des suspensions contenant diverses fractions volumiques de carbonate de calcium ( $\phi_{cc}$ ) montre deux allures différentes. Pour une fraction volumique comprise entre  $1\% < \phi_{cc} < 28,2\%$ , les particules sédimentent à une vitesse constante jusqu'à ce que toutes les particules aient sédimenté. Pour les fractions volumiques  $\phi_{cc} > 28,2\%$ , une période de stabilité  $\Delta S$ , avant la sédimentation, est observée. A partir des courbes des cinétiques, nous avons évalué la période de stabilité  $\Delta S$  pour toutes les suspensions (Fig. 3).

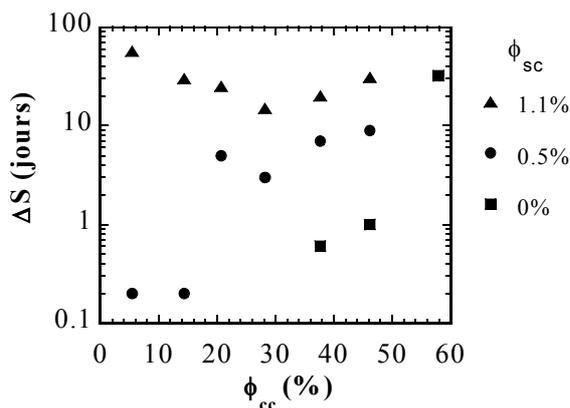


Figure 3 : Variation de la période de stabilité ( $\Delta S$ ) en fonction de la concentration en CaCO<sub>3</sub> ( $\phi_{cc}$ ) et en silice colloïdale ( $\phi_{sc}$ ).

Après une période  $\Delta S$ , la suspension va sédimer avec une certaine vitesse  $V_s$ . L'augmentation de fraction volumique en carbonate de calcium entraîne une augmentation de la période de stabilité  $\Delta S$  et une forte diminution de la vitesse de sédimentation  $V_s$ .

#### b) Suspensions matrice polymère-CaCO<sub>3</sub>-SC

L'adjonction de silice colloïdale conduit globalement à l'augmentation de  $\Delta S$  (Fig. 3) et à la diminution de  $V_s$ . Lorsque la fraction de silice colloïdale  $\phi_{sc} = 1,1\%$ ,  $\Delta S$  et  $V_s$  restent relativement indépendants de la fraction de carbonate de calcium.

### 3.3 Caractérisation morphologique des mousses

Les observations de la mousse par microscopie électronique à balayage mettent en évidence la nature des cellules formées. Dans la gamme de densité étudiée, les cellules sont sphériques et fermées. L'analyse d'image, combinée à la méthode de Saltikov [5], a permis de déterminer une taille réelle moyenne des cellules en fonction de la densité de la mousse. L'ajout de charge n'entraîne aucune modification de la forme des cellules. Par contre une diminution de la taille moyenne des cellules est observée, probablement due à un effet de nucléation des charges.

### 3.4 Propriétés mécaniques et modélisation des mousses

#### a) Mousses avec CaCO<sub>3</sub>

Pour les mousses, des essais en spectrométrie mécanique (0,1 Hz, 30°C) ont montré une augmentation des modules de cisaillement ( $G'$ ) avec la densité (Fig. 4).

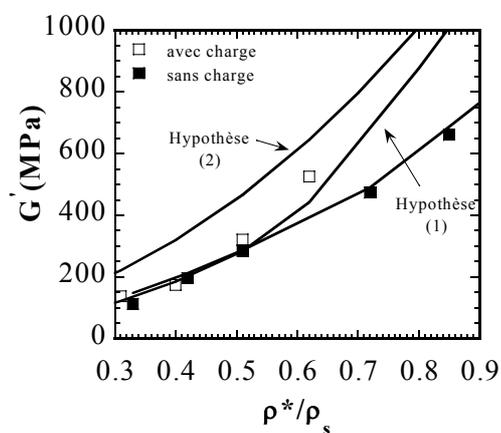


Figure 4 : Evolution du module élastique ( $G'$ ) pour différentes densités relatives de mousses avec et sans CaCO<sub>3</sub>. La ligne continue représente la prédiction avec le modèle 2+1 phases de Christensen et Lo (1979).  $f = 0,1$  Hz,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

Une augmentation des seuils d'écoulement plastiques avec la densité est observée (Fig. 5). L'addition de charges n'entraîne aucune variation des seuils d'écoulement plastiques (Fig. 5). En revanche les essais en spectrométrie mécanique effectués sur les mousses chargées avec du carbonate de calcium montrent des modules  $G'$  légèrement supérieurs par rapport aux mousses non

chargées, pour des densités relatives supérieures à 0,5 (Fig. 4). Pour les mousses les moins denses (< 0,4), les modules ont des valeurs similaires aux modules des mousses non chargées.

L'utilisation du modèle 2+1 phases de Christensen et Lo [3] a permis d'estimer le module de cisaillement du polyuréthane en considérant que la mousse non renforcée la plus dense (0,85) est constituée de bulles isolées (confirmé en MEB). Le modèle 2+1 phases de Christensen et Lo [3] décrit correctement l'évolution de  $G'$  pour les mousses sans charge en fonction de la densité (Fig. 4).

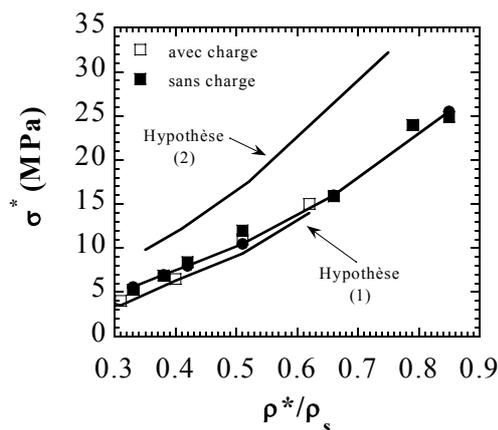


Figure 5 : Evolution de la contrainte de début de plateau ( $\sigma^*$ ) pour différentes densités relatives de mousses avec et sans  $\text{CaCO}_3$ . La ligne continue représente la prédiction avec le modèle 2+1 phases de Christensen et Lo (1979). Vitesse initiale de déformation =  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

Par ailleurs nous avons étendu la modélisation du 2+1 phases au domaine non-linéaire. Les calculs amènent à une prédiction correcte des contraintes au seuil de plasticité (Fig. 5). Pour mener à bien la modélisation des modules élastiques des mousses chargées en utilisant le modèle 2+1 phases, nous avons formulé deux hypothèses différentes. La première hypothèse considère ces matériaux composites comme étant une dispersion de bulles dans le polymère chargé. La seconde hypothèse les considère comme étant une dispersion de charges dans une mousse. Les valeurs des modules des mousses composites calculées sont mieux évaluées lorsque la seconde hypothèse est prise en compte (Fig. 5). La prédiction des contraintes seuil plastique est correcte (Fig. 5).

#### b) Mousses avec $\text{CaCO}_3$ et SC

L'ajout de silice colloïdale  $\phi_{cc} = 1,1\%$  dans la suspension n'a pas de répercussions sur les propriétés mécaniques des mousses.

## 4. Conclusions

En ce qui concerne les propriétés en écoulement et la stabilité de suspensions matrice polymère- $\text{CaCO}_3$ ,

lorsque  $\phi_{cc} > 28,2\%$  les propriétés en écoulement (seuil d'écoulement) et la stabilité sont gouvernées par la structure formée par les particules de  $\text{CaCO}_3$ . Une concentration optimale a été déterminée aux très fortes concentrations ( $\phi_{cc} = 46,2\%$ ) du point de vue des propriétés d'écoulement et de la stabilité. L'examen de mousses polyuréthane contenant  $\phi_{cc}^* = 21,6\%$  de  $\text{CaCO}_3$  ( $\phi_{cc} = 46,2\%$ ) a montré peu d'influence de la charge sur les propriétés mécaniques. Ces propriétés mécaniques, tout comme celles des mousses non chargées peuvent être correctement prédites avec le modèle 2+1 phases. Pour cela, il faut considérer alors le matériau composite comme une dispersion de charge dans une mousse. Ces résultats peuvent être expliqués par la large distribution de taille et par la dimension des particules de carbonate de calcium qui sont très supérieures à la dimension des parois. L'ajout de silice colloïdale dans les suspensions entraîne l'augmentation du seuil d'écoulement et de la stabilité, mais ne modifie pas les propriétés mécaniques des mousses.

[1] Gibson L.J., Ashby M.F., "Cellular solids : structure and properties", Pergamon Press, 357p, Oxford, (1988).

[2] Saint-Michel F., Pignon F., Magnin A., "Fractal Behavior and Scaling Law of hydrophobic Silica in Polyol", J. Colloid Interface Sci. à paraître octobre 2003.

[3] Christensen R.M., Lo K.H., "Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models", J. Mech. Phys. Solids, 27, 315-330 (1979).

[4] Herschel H., Buckley R., Proc. Am. Soc. Test. Mater., 26, 621 (1926).

[5] Saltikov S.A., "Stereometric Metallography", Moscou : Metallurgizdat, 446p (1958).

# Study of the crystallisation of vegetable fats under shear

E. Tarabukina<sup>1,2</sup>, A. Verly<sup>1</sup>, C. Peiti<sup>1</sup>, J.-M. Haudin<sup>1</sup>, E. Peuvrel-Disdier<sup>1</sup>, P. Navard<sup>1</sup>,  
F. Jego<sup>3</sup> and P. Aymard<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Ecole des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux,  
UMR CNRS/Ecole 7635, BP207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex*

<sup>2</sup> *Permanent address: Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Science,  
Bolshoy pr.,31, 199004 St Petersburg, Russie*

<sup>3</sup> *Bolhin Instruments, 473 route des Dolines, Villantipolis n°7, 06560 Sophia-Antipolis*

<sup>4</sup> *Danone Vitapole, Route Départementale 128, 91767 Palaiseau Cedex, France*

**Résumé :** La rhéologie est utilisée dans ce travail pour suivre l'effet combiné de la température et du cisaillement sur la cristallisation de l'huile de palme. Le palme possède deux pics de cristallisation. L'effet du cisaillement sur la première cristallisation est plus particulièrement étudié. L'évolution de la viscosité en fonction du temps est interprétée en termes d'évolution structurale.

**Mots-clés :** Rhéologie, cristallisation, palme

**Abstract:** Rheology is used in this work in order to follow the combined effect of temperature and shear on the crystallisation of palm oil. Palm shows two crystallisation peaks. The effect of shear on the first crystallisation is investigated. The viscosity curve (evolution versus time) is interpreted in terms of structural changes.

## 1. Introduction

Vegetable fats are commonly used in the food industry. These materials are mainly constituted by different families of tri-glycerides which crystallise at different temperatures, depending on their chemical composition. During industrial processes, the thermo-mechanical history influences the nature of the species which will crystallise and the tridimensional organisation of the crystals. The aim of this work was to investigate the combined effect of temperature and shear on the first crystallisation (i.e. involving the fully saturated triglycerides) of palm oil. Different techniques were used : scanning calorimetry, rheology and rheo-optics coupled with an optical microscope.

## 2. Experimental part

### 2.1 Product

The palm oil was supplied by Danone Vitapole.

### 2.2 Scanning calorimetry

The Perkim Elmer DSC7 was used to determine the crystallisation temperatures of palm. An example of thermogram at  $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  is shown in Figure 1.

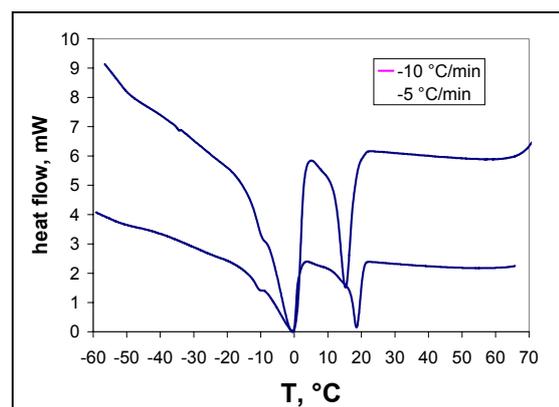


Figure 1 : Crystallisation thermogram of palm oil at two cooling rates of  $-5$  and  $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Palm oil crystallises in a broad temperature domain. Two main crystallisation peaks can be seen whose temperature depends on the cooling rate (around  $18^{\circ}\text{C}$  and around  $0^{\circ}\text{C}$ ).

### 2.3 Thermo-mechanical history

Since the idea of this work is to focus on the effect of shear on the first crystallisation, the behaviour of palm was characterised under the action of a constant shear rate and a temperature ramp (decrease from  $70^{\circ}\text{C}$  down to  $10^{\circ}\text{C}$ ) followed by an isotherm at  $10^{\circ}\text{C}$  (Figure 2).

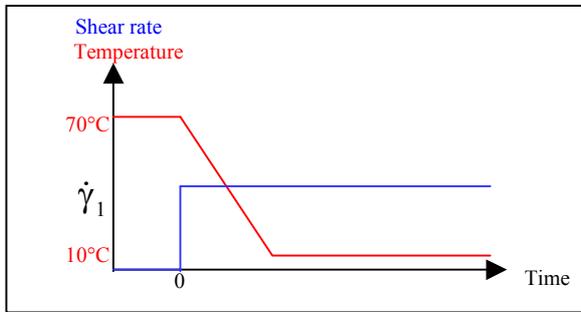


Figure 2 : Typical thermomechanical history submitted to palm samples.

## 2.4 Rheology

The rheological behaviour of palm during crystallisation was measured using the Gemini rheometer from Bohlin. Three different geometries were used (plate-and-plate 40 and 60mm diameters and 0.3 mm gap, cone(4°)-and-plate, 60mm diameter). The thermal compensation of the gap was used in all cases. The cooling at  $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  was ensured by a Peltier temperature controlled unit.

## 2.4 Rheo-optics

The Linkam shear cell (CSS450) coupled with an optical microscope was also used to probe the effect of shear on the structural organisation of crystals.

## 3. Results

### 3.1 Effect of flow geometry and reproducibility

Figure 3 shows a comparison of the viscosity evolution during cooling and thus crystallisation for a given shear rate of  $10\text{ s}^{-1}$  when different geometries are used. For a given flow geometry, the curves are not shown but do superimpose.

As can be seen in Figure 3, there are some differences on the viscosity curves obtained for the same shear rate and thermal history while using different geometries. These variations can be explained by the fact that the shear distribution is different according to the type of geometry (plate and plate or cone and plate) and may influence the structural organisation and thus the viscosity answer. However, tendencies being similar, all the data were used in the following to determine for example the mean temperature for the crystallisation onset or the plateau viscosity. The effect of the shear rate on the structural organisation will be discussed in the following paragraph.

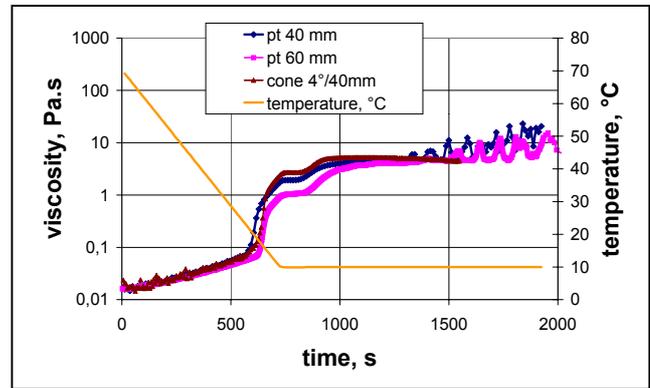


Figure 3 : Viscosity evolution during crystallisation of palm at  $10\text{ s}^{-1}$ . Cooling rate  $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  and isotherm at  $10^{\circ}\text{C}$ . Data obtained with different flow geometries.

### 3.2 Viscosity evolution during cooling

The general evolution of the viscosity of palm when cooling from  $70^{\circ}\text{C}$  down to  $10^{\circ}\text{C}$  and then holding at this temperature is given in Figure 4 for different shear rates. The cooling rate used to plot figure 4 is  $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , but the same shape was obtained at different cooling rates.

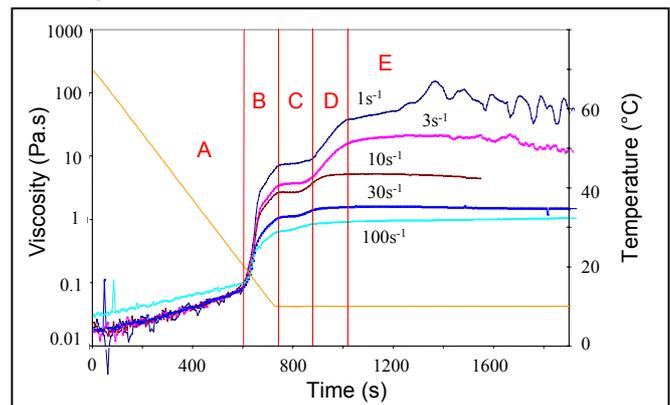


Figure 4: Viscosity evolution during cooling and isotherm at  $10^{\circ}\text{C}$  under the application of different shear rates. Cooling rate  $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Bohlin data with the cone ( $4^{\circ}$ )-and-plate geometry, 40mm diameter. Zones corresponding to different states are indicated and described in the text.

Figure 4 shows a succession of viscosity changes which corresponds to the physical modifications occurring in the palm during cooling. In order to describe these different states, the viscosity curves was divided into five zones:

**Zone A:** The viscosity is increasing quasi-exponentially with time when the sample is cooled down from  $70^{\circ}\text{C}$  to about  $20^{\circ}\text{C}$ . Palm is molten in this temperature range. The increase of the viscosity is due only to the decrease of temperature.

Zone B: At a certain temperature (about 20°C on figure 4) or time (around 600 s), a sharp increase of the viscosity can be seen. It is the signature of the first crystallisation of palm seen by calorimetry.

Zone C: Between 700 s and 900 s, the viscosity is almost constant. This corresponds to the beginning of the isothermal period during which the sample is sheared at a constant temperature of 10°C. From the calorimetry data, palm should be in a state where only a fraction of it is crystallised and floating in a molten phase. The existence of a constant viscosity implies that the first crystallisation is finished and that a “final state” has been reached. At this level, the material is constituted by solid crystals suspended in a molten medium (see Figure 5).

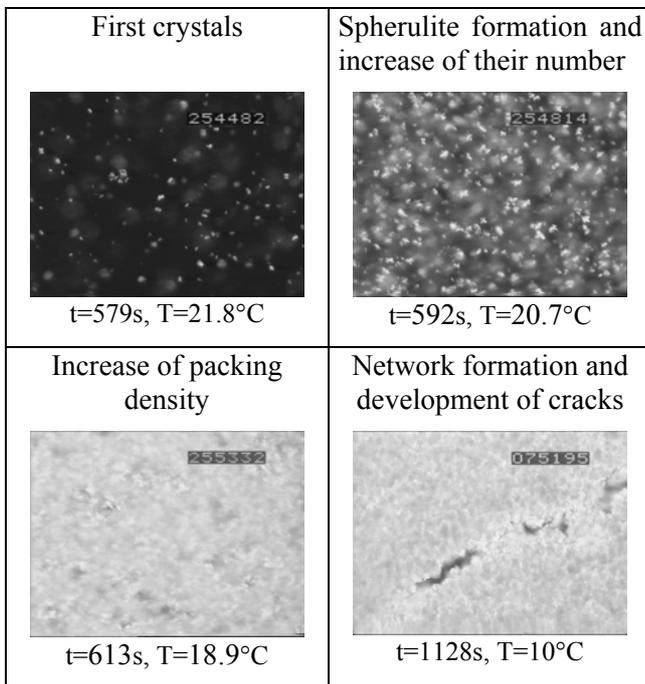


Figure 5 : Evolution of the crystal organisation under the application of a constant  $1 \text{ s}^{-1}$  shear rate. The thermal history is the same as the one used during the viscosity measurement.

The viscosity at the plateau versus the applied shear rate is depicted in Figure 6. This figure shows that the viscosity of the suspension depends on the shear rate and presents a shear thinning behaviour. This decrease of viscosity with shear rate is a common phenomenon with concentrated suspensions and is associated with a shear alignment of the particles.

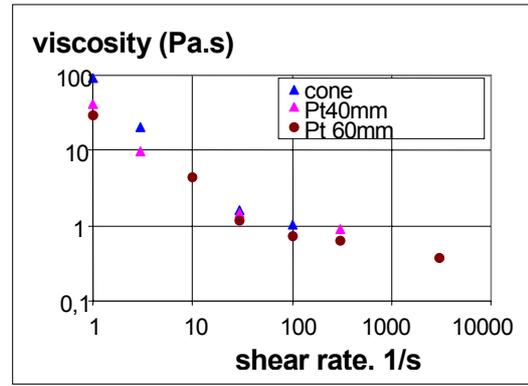


Figure 6 : Viscosity at the plateau after the first crystallisation of palm versus the applied shear rate. Same thermal history as previously. Data obtained with different flow geometries are gathered on this plot.

Zone D: the viscosity increases again for a certain time then reaches a second plateau. The increase in viscosity is more marked at low shear rates. From the calorimetry data at the same cooling rate, no second crystallisation was expected to happen at 10°C. This could be due to a promoting effect of shear on the second crystallisation or simply reflect the importance of kinetics on palm crystallisation : crystallisation temperature of fat is usually strongly influenced by the thermal history and may increase either when reducing the cooling rate (see Figure 1) or when holding isothermally for a certain time (Figure 4). The fact that the viscosity increase is more limited at high shear rates is similar (although even more pronounced) to the first crystallisation and could be explained by a shear-thinning behaviour.

A structural rearrangement induced by the flow can also be at the origin of the viscosity jump. Flow can be seen as a force promoting the sphere collision (collision frequency proportional to the shear rate) and thus the aggregate formation, the formation of aggregates would explain the further increase of viscosity. As the shear rate is increased, smaller and smaller aggregates or anisotropic aggregates (oriented along the shear direction) would be formed since the jump increase is lower and lower.

Zone E: The viscosity starts to strongly oscillate, mainly at low shear rates. These oscillations may arise from space-filling aggregation of fat leading to network formation and more particularly from the rupture of this network after some time. The rupture of this network was observed (Figure 5). It seems that shear rates larger than  $10 \text{ s}^{-1}$  do not allow the formation of a superstructure.

### 3.3 Structural organisation after the first crystallisation

In order to better understand the structure formed under shear at the first crystallisation, the shear rate was changed just after the first viscosity increase. An example is given in Figure 7 where different shear rates were applied during the cooling stage up to the occurrence of the first crystallisation and then the crystallised palm was subjected to a  $50 \text{ s}^{-1}$  second shear rate. Similar results were obtained for different second shear rates.

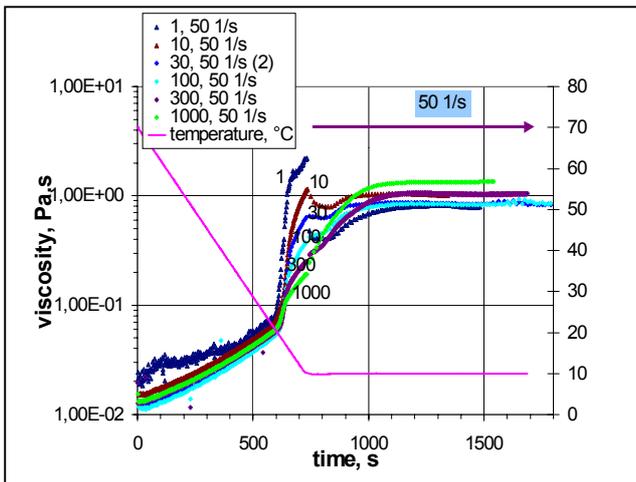


Figure 7 : Viscosity evolution during cooling and isotherm at  $10^\circ\text{C}$  under the application of different shear rates. Various shear rates were applied during the first crystallisation, followed by a  $50 \text{ s}^{-1}$  shear rate. Cooling rate  $-5^\circ\text{C}/\text{min}$  from  $70^\circ\text{C}$  down to  $10^\circ\text{C}$ . Bohlin data with the cone ( $4^\circ$ )-and-plate geometry, 40mm diameter.

One can see that whatever the first shear rate is, the same viscosity level is reached in the course of the second shear rate. This means that the same structure is monitored during the second shear rate stage and thus that the first crystallisation does not depend on the applied shear rate.

## 4. Conclusion

Rheology coupled with other techniques was used to investigate the coupled effect of temperature and shear on the crystallisation of palm oil. Applying a constant shear rate, a complex viscosity curve was obtained as crystallisation led to different rheological behaviours linked to different crystal arrangements. Although thermal conditions were chosen in order to only have the first crystallisation, a second viscosity increase was recorded under the action of shear. The origin of the second viscosity jump was attributed either to the second crystallisation or to an aggregation process leading to the formation of a network. Varying the shear rate after the first crystallisation enabled to show that the structure formed after the first crystallisation does not depend on the applied shear rate.

# Modèle de viscosité multi-échelle appliqué aux micro-bétons

Z. Toutou\*, C. Lanos\*\*, Y. Mélinge\*\*, N. Roussel\*

\* *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées de Paris  
58, boulevard Lefebvre 75732 Paris Cedex 15*

\*\**Groupe de Recherche en Génie Civil – Equipe Matériaux  
INSA de Rennes 20 ave des Buttes de Coesmes 35043 Rennes Cedex*

**Résumé :** Un modèle de viscosité multi-échelle est construit et appliqué aux cas de micro-bétons résultant du mélange de sable fin ( $D_{max} < 630$  microns), de ciment blanc, de nanosilice, d'adjuvant et d'eau. En intégrant la notion de structuration/destructuration sous cisaillement simple, ce modèle est défini à l'image du modèle de Krieger-Dougherty. Il permet de décrire la viscosité d'une suspension polydispense comme une fonction de la concentration volumique d'unités structurales.

**Mots-clés :** suspension polydispense, modèle de Krieger-Dougherty, structuration/destructuration

**Abstract:** A multi-scale viscosity model is derived from Krieger-Dougherty relation and applied to micro-concretes obtained by fine sand addition to cement based pastes. Taking into account the structuration and destructuration mechanisms that occur under shearing, the model describes the viscosity of polydispersed suspensions as a function of a structural unit volume concentration.

## 1. Introduction

Les bétons à l'état frais peuvent être considérés comme des suspensions de grains de différentes tailles dans un fluide. Les écoulements de telles suspensions mettent en jeu des interactions particulières. Ces dernières sont souvent complexes du fait de l'utilisation croissante d'adjuvants dont l'effet sur les particules de ciment est encore mal défini. Ces ajouts sont à l'origine utilisés pour la formulation de bétons répondant à certaines conditions de mise en œuvre. Un certain nombre d'essais (slump test, étalement, rhéométrie, ...) permettent actuellement de mesurer un seuil de mise en écoulement ou une viscosité d'un béton. En revanche, il existe peu de modèles théoriques permettant de prédire correctement l'évolution de ces paramètres en fonction de la composition. D'une manière générale, la viscosité d'un béton augmente quand sa concentration en inclusions solides augmente. Cependant, le caractère polydispense et l'étendue granulaire de ces inclusions, couplées à des mécanismes de structuration, limitent l'utilisation des modèles classiques de viscosité tels que ceux proposés par Krieger et Dougherty [1] ou Quémada [2]. Afin de s'affranchir de la polydispersité de ces suspensions, une analyse de la viscosité à différentes échelles est proposée dans cette étude. Ces échelles sont définies à l'aide de classes de grains de tailles voisines pouvant constituer, en présence de fluides, des suspensions homogènes monodisperses. L'approche est

construite à l'image du modèle de Farris [3]. La concentration volumique solide des différentes suspensions découplées y est remplacée par une concentration volumique d'unités structurales. Des valeurs de viscosités mesurées expérimentalement en présence de pâtes de ciment blanc et des micro-bétons obtenus par ajout de sables fins (0/0.315mm) permettent de valider ce modèle. La viscosité apparente des micro-bétons, rapportée à une viscosité calculée de la pâte en présence du sable, évolue selon un modèle de Krieger-Dougherty en fonction de la concentration d'Unités Structurales, US. L'influence du taux de cisaillement sur l'évolution de la concentration d'US est également analysée.

## 2. Description du modèle VME

La principale hypothèse de construction du modèle de Viscosité Multi Echelle (VME) [4] est de considérer, à une échelle d'observation donnée, la suspension polydispense comme une suspension biphasique constituée d'une phase continue, correspondant au fluide saturant, et d'une phase dispersée qui peut être des grains isolés ou des amas de grains (unités structurales). Ces deux phases évoluent selon le type d'écoulement et selon la composition de la suspension. Ainsi, dans un béton, on distinguera trois échelles principales : celle de la pâte de ciment, celle du mortier et celle du béton correspondant à l'échelle globale. A une échelle « i » donnée correspondra une classe granulaire

donnée, de taille maximale de grain « di ». Les particules de taille inférieure à « di » rentrent dans la composition du fluide saturant. Ainsi, ces différentes suspensions découplées peuvent être assimilées à des suspensions monodisperses ce qui rend l'utilisation de l'équation de Krieger-Dougherty plus licite et que l'on peut écrire, à l'échelle « i », sous la forme :

$$\mu_i = \mu_{i-1} \left(1 - \frac{\phi_i}{\phi_{Mi}}\right)^{-k\phi_{Mi}} \quad (1)$$

Avec  $\mu_i$  la viscosité apparente de la suspension « i »,  $\mu_{i-1}$  la viscosité apparente du fluide saturant,  $\phi_i$  et  $\phi_{Mi}$  sont respectivement la concentration volumique et la concentration d'empilement maximum des grains de classe granulaire « di »,  $k$  est un paramètre à ajuster qui s'apparente à une viscosité intrinsèque des grains.

Cette écriture suppose une dispersion totale des grains de la classe « di » dans le fluide constitué par la suspension des grains de classe inférieure. Or, il est bien connu que des phénomènes de floculation surviennent dans les suspensions à base de ciment [5], [6]. Par ailleurs, des transferts de grains d'une classe à une autre peuvent se produire et modifier l'organisation des deux phases : fluide et dispersée. Dans ces conditions l'équation 1 peut être réécrite en remplaçant la concentration en grains isolés  $\phi$  par une concentration en unités structurales  $\phi_{US}$  et la viscosité du fluide saturant  $\mu_{i-1}$  par  $\mu'_{i-1}$ . Ainsi, on peut écrire :

$$\mu_i = \mu'_{i-1} \left(1 - \frac{\phi_{iUS}}{\phi_{MiUS}}\right)^{-k\phi_{MiUS}} \quad (2)$$

Avec  $\phi_{MiUS}$  la concentration d'empilement maximum d'US de la suspension « i ».

En première approximation, la modification de la viscosité du fluide saturant est associée, dans cette étude, à une diminution ou une augmentation de sa concentration solide. Ainsi, l'identification d'une nouvelle concentration solide de la phase continue permet de déduire la concentration en unités structurales de la suspension globale, telle que :

$$\phi_{US} = \phi_i \pm [\phi'_{i-1} - \phi_{i-1}]_{Vi} \quad (3)$$

avec  $[\phi'_{i-1} - \phi_{i-1}]_{Vi}$ , l'écart de concentration volumique solide entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de la phase continue, rapporté au volume ( $V_i$ ) de la suspension globale "i".

Un algorithme détaillé du calcul de la concentration d'US est exposé dans [7].

### 3. Application

Pour valider le modèle VME, un micro-béton de sable fin 0/0.315mm est retenu pour représenter la suspension de classe « i » et une pâte de ciment blanc la suspension « i-1 ». A l'échelle du micro-béton, la pâte constitue la phase continue et est assimilée à un fluide homogène. Sa viscosité est une fonction du taux de cisaillement pour une concentration solide donnée.

#### 3.1 Essais et matériaux utilisés : description

Un rhéomètre Rhéologica, à géométrie de type Couette, est utilisé pour effectuer les mesures viscosimétriques sur les pâtes de ciment et les microbétons. Les essais sont réalisés en contraintes imposées. Un entrefer de 0,8 mm est utilisé dans le cas des essais sur les pâtes de ciment et de 2,5 mm dans le cas des micro-bétons.

Les pâtes de ciment sont composées de ciment blanc homogénéisé, de 2% d'extrait sec de nanosilice, de 0,7% de superplastifiant (optima 100 de la gamme Chryso) et d'eau. Les différents dosages sont donnés par rapport au poids du ciment et six rapports E/C (0,25 – 0,50 par pas de 0,05) sont retenus pour la formulation. Les suspensions obtenues présentent des concentrations volumiques solides  $\phi$  s'étalant entre 0,40 et 0,55 et variant par pas de 0,05. Les micro-bétons sont obtenus en ajoutant du sable Palvadeau 0/0.315mm dans ces pâtes de ciment. Six proportions volumiques (5% - 30%) sont testées. Les concentrations volumiques solides totales des micro-bétons s'étalent entre 0,56 et 0,68.

#### 3.2 Résultats : viscosité des pâtes de ciment fonction de la concentration volumique solide

Les valeurs de viscosité apparente mesurées des pâtes de ciment blanc, rapportées à la viscosité du fluide saturant, pour différents taux de cisaillement sont représentées en fonction de la concentration volumique solide sur la figure (1). Les pâtes sont supposées, dans ce cas, se comporter comme des suspensions de particules de ciment dans un fluide constitué par l'eau et le superplastifiant. La viscosité  $\mu_0$  de ce fluide newtonien est de 4,2 mPa.s. La viscosité réduite des pâtes de ciment, définie par le rapport de la viscosité apparente  $\mu_p$  et de la viscosité du fluide saturant  $\mu_0$ , suit une loi de type Krieger-Dougherty (éq. 4).

$$\frac{\mu_p}{\mu_0} = \left(1 - \frac{\phi_p}{\phi_{Mp}}\right)^{-[\eta]_p \phi_{Mp}} \quad (4)$$

Pour un taux de cisaillement donné, les valeurs des paramètres,  $\phi_M$  et  $[\eta]$  de l'équation (4) sont

identifiées à l'aide de la méthode de régression non linéaire de Newton[8].

La concentration d'empilement maximum  $\phi_{Mp}$  est de 0,59 pour un taux de cisaillement de  $10 \text{ s}^{-1}$  et de 0,67 à  $100 \text{ s}^{-1}$ . La viscosité intrinsèque  $[\eta]_p$  est de 4,5 pour un taux de cisaillement de  $10 \text{ s}^{-1}$  et de 4,1 à  $100 \text{ s}^{-1}$ . La concentration d'empilement maximum des grains de ciment diminue quand le taux de cisaillement augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux proposés par [9] pour des pâtes de ciment dispersées au sulfonate naphthalène formaldéhyde.

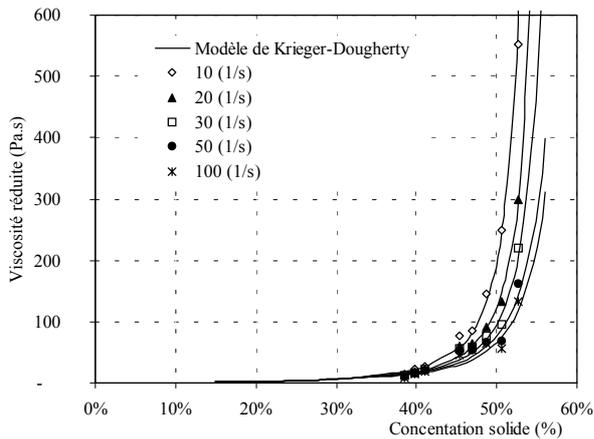


Figure 1 : Viscosité réduite des pâtes de ciment fonction de la concentration volumique solide pour différentes valeurs du taux de cisaillement.

La loi de viscosité des pâtes de ciment ainsi identifiée est exploitée pour déduire celle du micro-béton, correspondant à une classe granulaire supérieure.

### 3.3 De la pâte de ciment au micro-béton

Le fait d'introduire des grains de sable dans la pâte de ciment modifie la viscosité du fluide saturant le micro-béton. Un modèle de Krieger-Dougherty (équation 5) est ajusté aux résultats expérimentaux obtenus sur les micro-bétons pour différentes concentrations volumiques en sable. Ce calage fournit les valeurs de trois paramètres,  $\mu_{p\text{-calculée}}$ ,  $\phi_{Mmb}$  et  $k$ .

$$\mu_{mb} = \mu_{p\text{-calculée}} \left(1 - \frac{\phi_s}{\phi_{Mmb}}\right)^{-k\phi_{Mmb}} \quad (5)$$

avec  $\phi_s$  la concentration volumique de sable dans le micro-béton,  $\phi_{Mmb}$  la concentration d'empilement maximum du sable et  $k$  un paramètre à ajuster.

Pour un taux de cisaillement donné, la viscosité de la pâte de ciment saturant une composition de micro-béton est identifiée puis comparée à sa valeur mesurée. Dans ce cas, une diminution de cette dernière est constatée, ce qui permet de conclure que sa concentration solide a diminué. Autrement dit, une fraction de particules de ciment s'est associée

aux grains de sable pour se disperser dans la nouvelle pâte. Cette interprétation reste rudimentaire, car il n'est pas exclu que des transferts simultanés de grains de ciment et de sable se produisent au cours de l'écoulement. Le modèle de calcul de la concentration d'US ne permet pas de distinguer ces transferts.

Sur la figure (2) sont représentées les courbes de viscosité apparente des micro-bétons rapportée à la viscosité calculée de leur pâte en fonction de la concentration en unités structurales. Ces courbes sont correctement décrites par le modèle de Krieger-Dougherty et une concentration d'empilement maximum des unités structurales est identifiée pour différentes valeurs du taux de cisaillement.

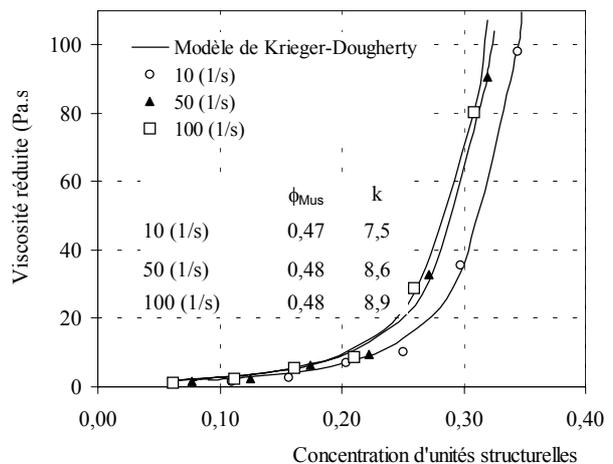


Figure 2 : Viscosité réduite des micro-bétons fonction de la concentration d'US pour différents taux de cisaillement.

Par ailleurs, pour une composition de micro-béton donnée, la concentration solide d'US décroît selon une loi de type puissance en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , figure 3.

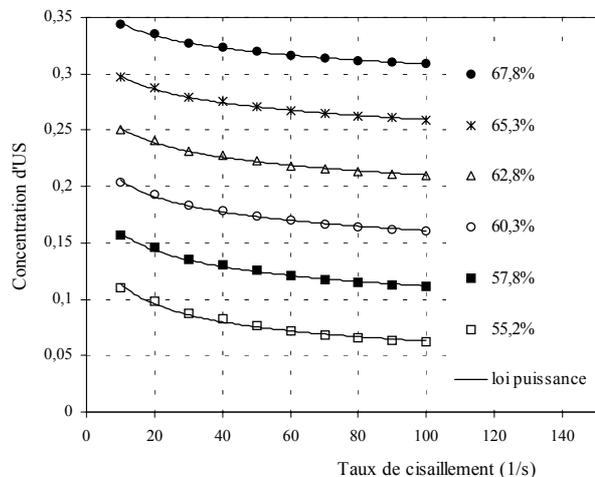


Figure 3 : Evolution de la concentration d'US en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations solides des micro-bétons.

Cette loi, écrite sous la forme donnée à l'équation (6), fait apparaître deux paramètres  $\alpha$  et  $n$  caractéristiques des modes de structuration des micro-bétons. La figure (4) représente l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la concentration volumique solide totale des micro-bétons testés.

$$\phi_{US} = \frac{\alpha}{\dot{\gamma}^n} \quad (6)$$

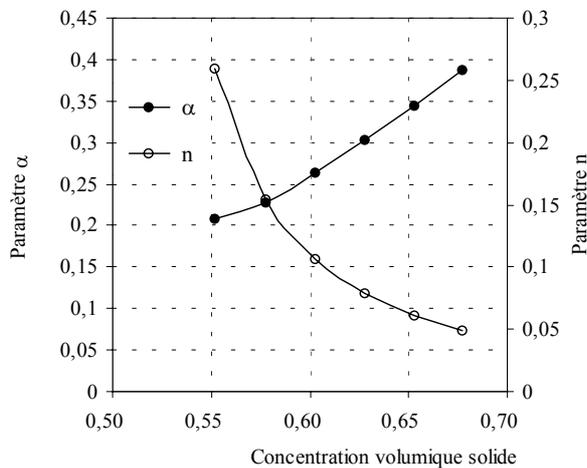


Figure 4 : Evolution des paramètres  $\alpha$  et  $n$  en fonction de la concentration volumique solide des micro-bétons.

## 7. Conclusion

L'utilisation d'un modèle de viscosité multi-échelle a permis de relier la rhéologie d'une pâte à celle d'un micro-béton, obtenu en ajoutant à cette pâte des particules de classe granulaire supérieure. La prise en compte de la formation d'unités structurales lors d'un écoulement nous a conduit à corrélérer la viscosité d'un micro-béton en fonction d'une viscosité calculée de sa pâte. La viscosité réduite du micro-béton évolue alors selon un modèle de type Krieger-Dougherty en fonction de la concentration d'US. La concentration d'US est modifiée par le taux de cisaillement. Celle-ci diminue quand la vitesse de cisaillement augmente. Une interprétation des résultats au moyen d'une loi de puissance décroissante a permis de mettre en évidence deux paramètres caractéristiques des modes de structuration des micro-bétons testés. La composition des micro-bétons modifie la valeur de ces paramètres.

Cette approche est validée pour des tailles de grains de sable inférieures à 315  $\mu\text{m}$ . Son application à des suspensions de grains de tailles supérieures reste à valider. Par ailleurs, afin de compléter cette étude, il serait intéressant de procéder à une analyse de l'influence de la composition de la pâte de ciment sur l'évolution de la concentration d'unités structurales. Différents paramètres de composition, tels que la forme et la surface spécifique des grains

de ciment, le dosage en eau, le dosage en adjuvant, le type d'adjuvant, le dosage en fines, l'origine minéralogique des fines, ..., pourront être étudiés. Pour une même vitesse de cisaillement, ces paramètres de formulation peuvent modifier les mécanismes de formation des unités structurales dans un béton.

## Références

- [1] Krieger IM, Dougherty T.J, *Trans. Soc. Rheol.* III, 137-152 (1959).
- [2] Quémada D., Rheology of concentrated dispersion systems and minimum energy dissipation, *Rheol. Act.*, 16, 82-94 (1977).
- [3] Farris R.J., Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data, *Trans. Soc. Rheol.*, 12(2), 281-301 (1968).
- [4] Toutou, Z., Rhéologie et formulation des géosuspensions concentrées : évaluation des conditions d'extrudabilité, thèse doctorale, INSA de Rennes, (2002).
- [5] Quémada D., Rhéologie et structure des suspensions concentrées, des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable, Ed. *Cémagref*, 123-144 (1997).
- [6] Roussel, N., Le Roy, R., Coussot, P., Test of thixotropy model by comparison with local and macroscopic flow properties. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, (2003). (soumis)
- [7] Toutou, Z., Lanos, C., Mélinge, Y., Roussel, N., Modèle de viscosité multi-échelle : de la pâte de ciment au micro-béton, *Revue Rhéol.* (soumis).
- [8] Nougier, J.P. Méthode d'analyse numérique, 3<sup>ème</sup> édition Masson, Paris (1991).
- [9] Struble L.J., Guo-Kuang Sun, Viscosity of portland cement paste as function of concentration, *Advn Cem. Bas. Mat.*, 2, 62-69 (1995).

# Etude de mélanges binaires de polymères sous écoulement élongationnel

Delphine Virepinte, Frédéric Léonardi, Ahmed Allal et Gérard Marin

Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères (UMR 5067), Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue de l'Université, BP 1155, 64013 Pau Cedex (France)

**Résumé :** De nombreux développements ont été réalisés sur la description des relations entre la topologie des chaînes macromoléculaires et leurs propriétés rhéologiques en viscoélasticité linéaire et non –linéaire. Cependant, les relations structure-propriétés sont toujours moins bien définies en élongation qu'en cisaillement. Les propriétés rhéologiques de mélanges contenant une faible proportion de polymères de Haute Masse Molaire (HMM) ont été étudiés dans le but d'approcher le comportement de polymères commerciaux : nous avons quantifié le rhéodurcissement sous contrainte qui apparaît par la présence de HMM.

**Mots-clés :** viscoélasticité linéaire, viscosité élongationnelle, rhéodurcissement sous contrainte, polystyrène, mélanges de polymères

**Abstract :** Many developments carried out on the description of the relations between topology of the macromolecular chains and their rheological properties in linear and non-linear viscoelasticity. However, the structure-properties relationships are always weaker defined in elongation than in shear. Rheological properties of mixtures containing a small amount of a High Molecular Weight (HMW) polymer have been characterised in order to bring the gap of the commercial polymer behaviour : we have quantify the strain-hardening which appear by the presence of HMW.

## 1. Introduction

De nombreuses études [1-3] se sont intéressées aux propriétés rhéologiques des matériaux polymères en écoulement élongationnel. L'objectif de ces nouveaux sujets de recherche est de caractériser précisément la nature des relations entre les propriétés rhéologiques de ces matériaux et leurs paramètres microstructuraux. Minegishi et al [4] ont étudié l'effet de la présence de polystyrène (PS) de ultra haute masse molaire sur les propriétés rhéologiques de mélanges binaires de PS. Nous avons choisi une approche complémentaire : un seul PS de haute masse molaire et différents échantillons de PS de basse masse molaire. Nous allons, dans un premier temps, rappeler les caractéristiques des PS employés et décrire la phase de préparation des mélanges. Nous étudierons par la suite les différents mélanges préparés en viscoélasticité linéaire et en écoulement élongationnel. Enfin, nous analyserons les résultats expérimentaux en terme de dynamique moléculaire.

## 2. Les mélanges utilisés

### 2.1. Caractéristiques des PS utilisés

L'étude des différents PS par chromatographie d'exclusion stérique permet de déterminer leurs

moments de distribution (Tab. 1) et la forme de leurs distributions des masses molaires (DMM), figure 1.

Polymère	$M_w$ (Kg/mol)	$Ip_1$	$Ip_2$	$Ip_3$
PS 1	290	1.72	1.51	1.35
PS 2	190	1.03	1.03	1.04
PS 3	113	1.89	1.55	1.37
PS 4	1480	1.16	1.08	1.06

Tableau 1 : Paramètres des DMM obtenues par CES

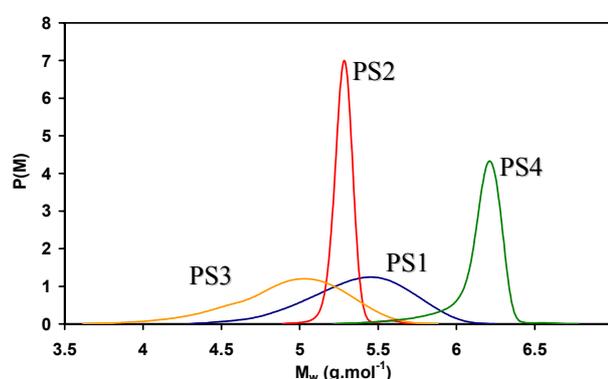


Figure 1 : DMM des quatre PS obtenues par GPC

### 2.2. Préparation des mélanges

Une parfaite homogénéité est recherchée lors de la préparation des mélanges. Les PS anioniques sont livrés sous forme de flocons. Les PS radicalaires, qui

sont fournis sous forme de granulés, sont préalablement réduits en poudre par cryobroyage. Les deux PS sont mélangés dans un bêcher puis dissous dans du tétrahydrofurane (THF). Le mélange est placé dans un dessiccateur et le THF est extrait par sublimation sous vide.

### 2.3. Descriptif des mélanges

Ci dessous les tableaux des 7 mélanges réalisés à partir des 4 échantillons de PS.

Nom du mélange	PS de basse masse	PS de haute masse	Proportion de PS HM
A	PS 3	PS 1	75%
B1	PS 1	PS 4	1%
B2	PS 1	PS 4	3.16%
B3	PS 1	PS 4	10%
C1	PS 2	PS 4	1%
C2	PS 2	PS 4	3.16%
C3	PS 2	PS 4	10%

Tableau 2 : Composition des mélanges

Hormis le mélange A, nous prenons successivement 1, 3.16 et 10% de PS de haute masse molaire. Les logarithmes décimaux de ces pourcentages sont ainsi de  $-2$ ,  $-1.5$  et de  $-1$ . Nous observons les formes des distributions des masses molaires des différents mélanges.

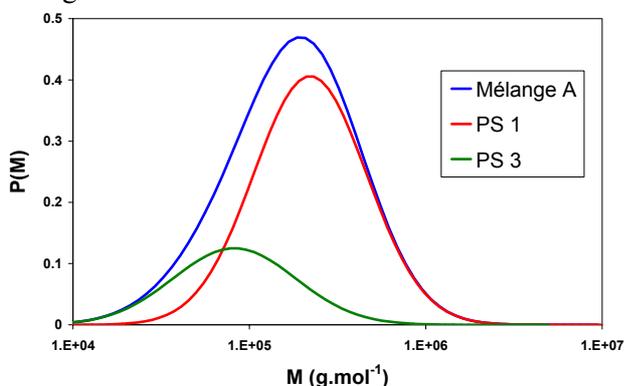


Figure 2 : Distribution des masses molaires du mélange A et de ses deux constituants

La distribution des masses molaires du mélange A est unimodale et nous voyons précisément, sur la figure 2, la contribution des deux PS radicalaires. Les mélanges B1, B2 et B3 présentent une distribution des masses molaires unimodale avec un épaulement. Cet épaulement provient de la présence de PS de haute masse molaire. Il est à noter que plus la proportion de PS de haute masse molaire est importante dans le mélange, plus cet épaulement est marqué (cf figure 3). Les mélanges C1, C2 et C3, quant à eux, possèdent une distribution des masses molaires bimodale, figure 4.

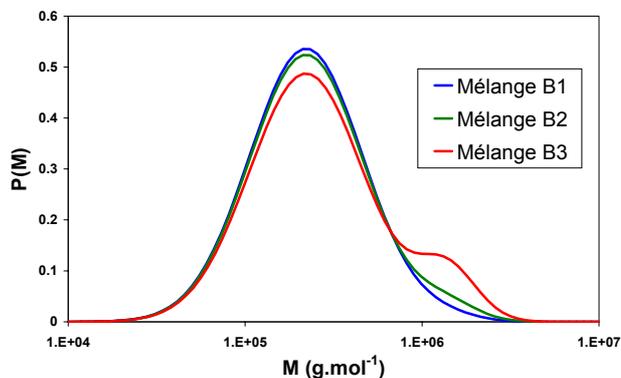


Figure 3 : Distribution des masses molaires des mélanges B1, B2 et B3

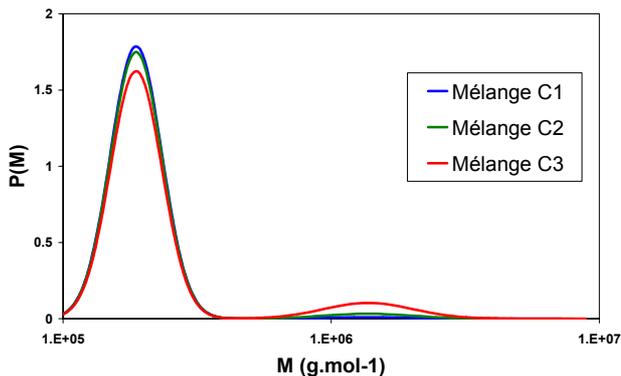


Figure 4 : Distribution des masses molaires des mélanges C1, C2 et C3

### 3. Etude en viscoélasticité linéaire

L'étude des mélanges en viscoélasticité linéaire, à  $200^{\circ}\text{C}$ , est effectuée à l'aide du rhéomètre DSR. Celui-ci permet une mesure du module élastique  $G^*$  en fonction de la fréquence. Nous nous plaçons dans la zone d'écoulement afin de calculer, à partir du module  $G^*(\omega)$ , la viscosité linéaire Troutonienne et la comparer par la suite aux résultats en elongation. Nous étudions le comportement de  $G^*(\omega)$  du PS 1 et PS 2 et des mélanges B1, B2, B3, C2 et C3 suivant la fréquence. Nous avons eu des difficultés à mouler des échantillons du mélange C1 et celui-ci ne figure pas dans l'étude.

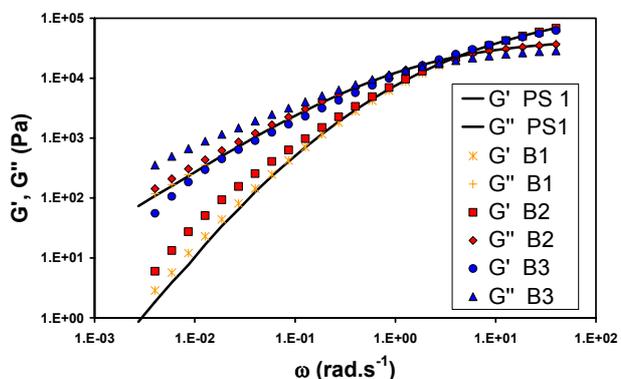


Figure 5 : Spectrométrie mécanique du PS 1 et des mélanges B1, B2 et B3

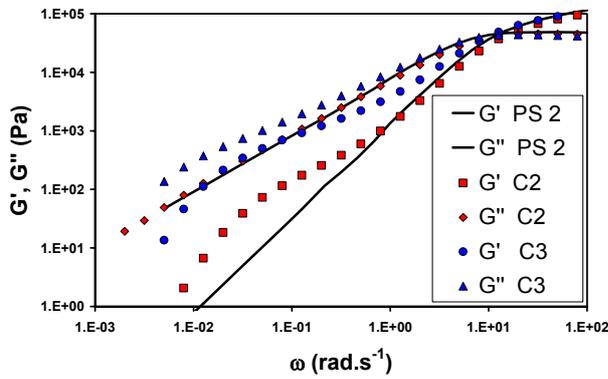


Figure 6 : Spectrométrie mécanique du PS 2 et des mélanges C2 et C3

Pour une fréquence inférieure à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , le module  $G^*$  ressent l'incorporation d'une quantité de PS 4 et augmente avec la quantité de PS 4 ajoutée. Cette différence de comportement par rapport aux observations de Minegishi *et al.* semble provenir du fait que les proportions de PS de haute masse molaire présentes dans nos mélanges (1, 3.16 et 10%) sont nettement supérieures à celles utilisées par Minegishi *et al.* (de 0.1 à 1.5%).

## 4. Etude en écoulement élongationnel

### 4.1. Traitement des résultats

Un système d'analyse vidéo permet de vérifier l'homogénéité de la déformation. L'acquisition vidéo au-dessus de l'échantillon effectués durant le test permet de repérer la largeur de l'échantillon au cours du temps,  $l(t)$ . Ensuite, la vitesse de déformation réelle  $\dot{\epsilon}^{\text{exp}}$  (figure 7) subie par l'échantillon peut être évaluée par :

$$-2 \ln(l(t)/l_0) = \dot{\epsilon}^{\text{exp}} * t \quad (1)$$

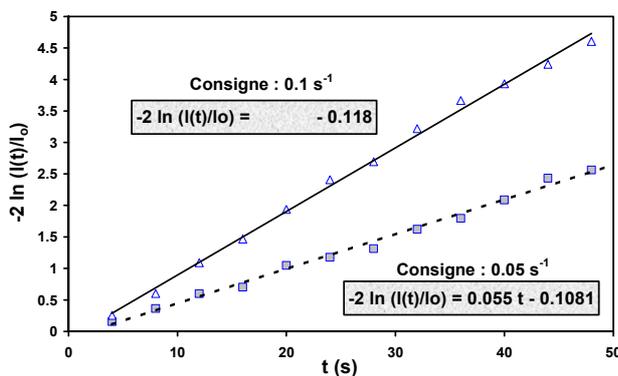


Figure 7 : Etude de la vitesse de déformation réelle de deux expériences du mélange C3

### 4.2. Résultats

Les courbes  $3\eta(t)$ , présentes sur les figures suivantes, correspondent au comportement en régime linéaire des mélanges concernés. Le mélange

A est étudié en écoulement élongationnel. La viscosité élongationnelle mesurée à  $160^\circ\text{C}$ , comme pour les PS1 et 2, suit de la loi de Trouton [ $\eta^E(t) \approx 3\eta(t)$ ], figure 8 et 9. Nous en déduisons que la présence de PS 3 de basse masse molaire dans le mélange A n'a aucun effet sur les propriétés rhéologiques en écoulement élongationnel. Les mélanges B et C sont étudiés en écoulement élongationnel à différentes vitesses (0.1, 0.05 et 0.01  $\text{s}^{-1}$ ). Nous constatons que la présence de PS 4 favorise l'apparition d'un durcissement sous contrainte. Ce phénomène augmente avec la proportion de PS 4 ajoutée et la vitesse de déformation.

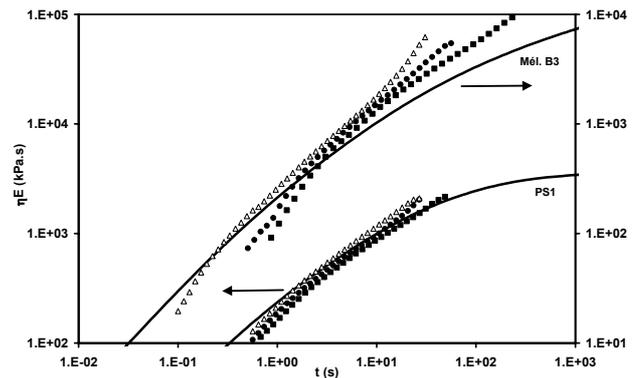


Figure 8 : Variations de la viscosité élongationnelle du PS1 et du mélange B3 à ( $0.01 \text{ s}^{-1}$ -■;  $0.05 \text{ s}^{-1}$ -●;  $0.1 \text{ s}^{-1}$ -Δ)

Nous observons que le durcissement sous contrainte est plus marqué pour le mélange C. Ceci est lié à la forme de la distribution des masses molaires bimodale des mélanges C2 et C3.

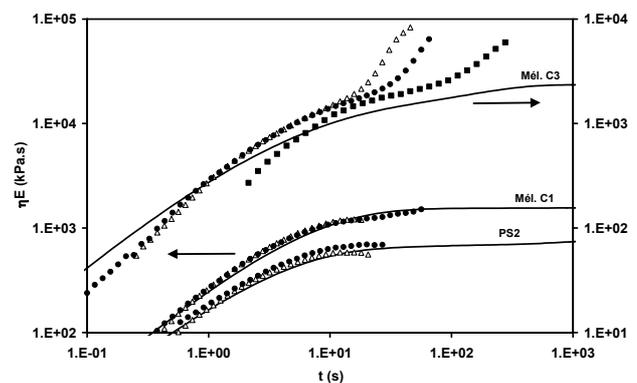


Figure 9 : Variations de la viscosité élongationnelle du PS2 et des mélanges C1 et C3 ( $0.01 \text{ s}^{-1}$ -■;  $0.05 \text{ s}^{-1}$ -●;  $0.1 \text{ s}^{-1}$ -Δ)

## 5. Interprétation des résultats

Nous souhaitons maintenant définir précisément le lien entre le durcissement sous contrainte et la proportion de PS de haute masse molaire. Nous définissons pour cela le rapport,  $\lambda_n$ , qui correspond à

la déviation de la viscosité élongationnelle par rapport à la loi de Trouton :

$$\lambda_n \equiv \frac{\eta_{\text{nonlinear}}(t)}{\eta_{\text{linear}}(t)} = \frac{\eta^E(t)}{3\eta(t)} \quad (2)$$

Kurzbeck *et al.* [5] suppose que  $\lambda_n$  peut prendre la forme suivante (pour la plupart de polymères) :

$$\lambda_n = \exp(\alpha \dot{\epsilon} t) \quad (3)$$

$\alpha$  correspond à l'intensité du durcissement sous contrainte. Nous représentons le rapport  $\eta^E / 3\eta(t)$  de chaque mélange en fonction de la déformation appliquée au cours du test. Nous notons que le durcissement sous contrainte augmente entre les mélanges A et C, figure 10.

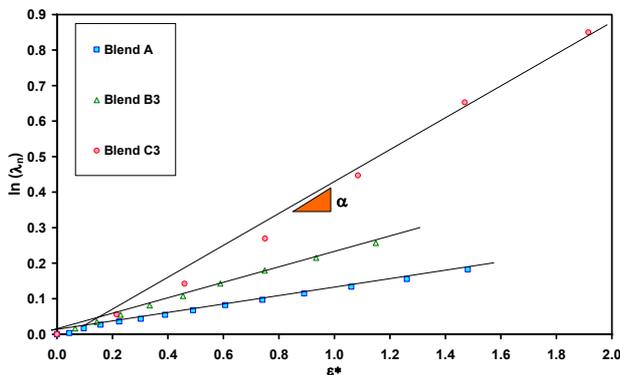


Figure 10 : Détermination de  $\alpha$  pour les des mélanges A, B3 et C3.

Nous avons aussi évalué le rapport entre le temps de relaxation de Rouse de la haute masse  $Mw^2$  et de reptation de la basse masse  $Mw^1$  en fonction du rapport haute masse/basse masse, figure 11 : quand le rapport des masses augmente le rapport de temps augmente lui aussi et devient plus grand que 1. Dans ces conditions, le polymère de haute masse a une réponse proche de celle d'un caoutchouc. Le positionnement des constituants des mélanges semble confirmer cette explication sur l'origine de l'apparition de ce durcissement sous contrainte.

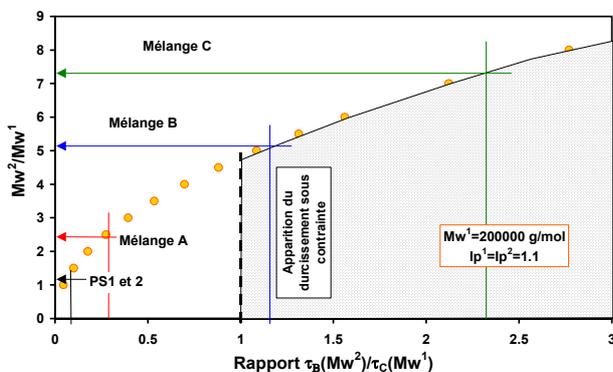


Figure 11 : Variations du rapport entre le temps de relaxation de Rouse de la haute masse  $Mw^2$  et de reptation de la basse masse  $Mw^1$  en fonction du rapport haute masse / basse masse.

## 5. Conclusions

L'objectif de nos travaux de recherche a été de mettre en évidence l'effet de l'ajout de PS de haute masse molaire dans des mélanges binaires de PS sur les propriétés rhéologiques en écoulement élongationnel. Par nos travaux, nous avons élargi l'étude de Minegishi *et al.* en utilisant différents PS de basse masse molaire et un seul PS de haute masse molaire. Le durcissement sous contrainte est d'autant plus important que la quantité et la masse molaire de l'échantillon de PS de haute masse molaire est grande. Il est également plus marqué lorsque le PS de basse masse molaire utilisé possède une distribution des masses molaires étroite. Une approche de dynamique moléculaire apporte une tentative d'explication en comparant les temps à différentes échelles de relaxation des deux constituants du mélange.

## 6. Bibliographie

- [1] Munstedt H., Dependence of the elongational behavior of polystyrene melts on molecular weight and molecular weight distribution. *J. Rheol.* 24, 847-867 (1980)
- [2] Minegishi A., Naka Y., Takahashi T., Masubuchi Y., Takimoto J., Koyama K. The effect of ultrahigh molecular weight polymers on the nonlinear response in uniaxial elongational viscosity. *J Soc Rheol Jpn* 25, 215-216 (1997)
- [3] Masubuchi Y., Takimoto J., Koyama K. Simulation study on the effect of polymer entanglement on the strain-hardening. *Mol. Sim.* 21, 257-269 (1999)
- [4] Minegishi A., Nishioka A., Takahashi T., Masubuchi Y., Takimoto J., Koyama K. Uniaxial elongational viscosity of PS/a small amount of UHMW-PS blends. *Rheol. Acta* 40, 329-338 (2001)
- [5] Kurzbeck S., Oster F., Munsted H, Nguten T.Q., Gensler R. Rheological properties of two polypropylenes with different molecular structure. *J. Rheol.* 43, 359-374 (1999)
- [6] Léonardi F., Majesté J.C., Allal A., Marin G., Rheological models based on the double reptation mixing rule : the effects of a polydisperse environment. *J. Rheol.* 44, 675-692 (2000)

# Influence des propriétés rhéologiques et des matières premières sur l'expansion et la rétraction des produits alimentaires en sortie de filière d'un extrudeur

A. Arhaliass<sup>1</sup>, J. Legrand<sup>1</sup>, T.Lamer<sup>1</sup>, J.M. Bouvier<sup>2</sup>

GEPEA – UMR CNRS 6144  
CRTT - Université de Nantes - IUT de Saint Nazaire  
Boulevard de l'Université BP406  
44600 Saint Nazaire

<sup>2</sup>CLEXTRAL SA - B.P. 10  
42702 FIRMINY – France

**Résumé :** Pendant l'extrusion des biopolymères, les produits extrudés subissent des phénomènes d'expansion et de rétraction radiale et longitudinale en sortie de filière de l'extrudeur. Ces phénomènes sont fortement dépendants des caractéristiques géométriques de la filière, des propriétés viscoélastiques de la pâte, et des conditions opératoires. Nous avons mené une étude expérimentale d'extrusion de farines de blé et de maïs à humidité et à énergie mécanique spécifique en cours d'extrusion constantes. Les expériences d'extrusion ont été réalisées dans un extrudeur bivis. Une méthode d'imagerie a été développée pour la visualisation et l'analyse en ligne des propriétés d'écoulement de ces produits avec différentes conditions expérimentales. Le traitement des images permet de déduire les indices et les temps caractéristiques d'expansion et de rétraction des produits extrudés. De plus, l'utilisation d'un rhéomètre capillaire en ligne permet la détermination de la viscosité apparente du produit. Par ailleurs, nous proposons un modèle simple basé sur la dynamique de croissance de bulle dans les milieux hautement visqueux afin de relier les temps caractéristiques du problème aux indices d'expansion et de rétraction des extrudés.

**Mots Clés :** Rhéologie, extrusion, imagerie, texture, biopolymères.

**Abstract :** Melt expansion in directly expansion extrusion-cooking process was investigated when processing corn grits in a twin-screw extruder. A growth phase followed by a shrinkage phase were experimentally observed through an image processing method, and analysed by use of classical expansion indices: sectional, longitudinal and volumetric expansion indices, for both growth and shrinkage phases. It was shown that the expansion phenomenon was strongly dependent on geometrical characteristics of the die insert, and particularly on die insert diameter. Melt growth developed more in the radial direction which revealed an important structural anisotropy of the expanding melt, due probably to the elastic properties of the biopolymer-based melt. Melt shrinkage which occurred further, contributed to decrease significantly the bulk density of the expanding melt, and could arise from either surface tension forces, or from the recovery of melt elasticity.

## 1. Introduction

La cuisson-extrusion est aujourd'hui une des opérations unitaires couramment utilisée en agro-alimentaire et donne lieu à une grande variété de produits. Cette opération consiste en la transformation de la matière en une pâte viscoélastique et en la forçant alors à passer à travers une filière de mise en forme. La cuisson-extrusion des produits céréaliers a été largement étudiée expérimentalement pendant les quinze dernières années [1]. En sortie de filière, la grande différence de température et de pression entre le coeur du produit et l'air environnant conduit à une évaporation instantanée de l'eau présent dans le produit. Ainsi, deux phénomènes surviennent dans le produit : une expansion suivie par une rétraction, et la formation des alvéoles. L'organisation spatiale et macroscopique des

éléments des extrudés est étroitement liée à l'état conformationnel des biopolymères, aux interactions moléculaires (eau/ingrédients, ingrédients/ingrédients) qui sont prédominants pendant la phase de refroidissement en sortie de filière, aux conditions opératoires et aux caractéristiques géométriques de la filière [2]. Les variations de température d'équilibre du produit influence la dynamique de formation des bulles de vapeur par un changement du contenu de celles-ci. A température du produit inférieure à la température d'ébullition de l'eau les propriétés viscoélastiques doivent alors jouer un rôle prépondérant. Ces effets sont, par ailleurs, affectés par la dépendance des propriétés rhéologiques du produit vis à vis de la température. Ainsi, la connaissance des propriétés rhéologiques et des mécanismes d'expansion et de rétraction des

produits alimentaires définit la structure interne des extrudés et doit permettre le contrôle et la détermination de la qualité texturale des extrudés. Dans ce travail, des outils expérimentaux ont été développés pour l'étude en ligne de l'expansion et de la rétraction des produits alimentaires en sortie de filière d'un extrudeur. Une technique d'imagerie permet ainsi de déduire les paramètres caractéristiques de l'expansion et de la rétraction des extrudés en sortie de filière. Un modèle, basé sur la croissance des bulles [3] dans un milieu de viscosité élevée, est proposé. Nous supposons qu'au cours de l'expansion la température de la pâte reste sensiblement constante et égale à la température de sortie de la filière. La viscosité de la pâte est le facteur prépondérant à la résistance d'expansion au cours de cette phase. Cependant, dans la phase de contraction, la température de la pâte décroît par suite de la condensation de la vapeur d'eau et de la rigidification des parois et la contraction du produit cesse pour une température du produit de l'ordre de  $(T_g + 30)^\circ\text{C}$  [4]. Les propriétés élastiques du produit ne seront plus négligeable dans ce cas.

## 2 . Etude expérimentale

Les expériences de cuisson - extrusion ont été réalisées dans un extrudeur baxis corotatives BC 45. Les conditions opératoires (débit de matière, vitesse des vis) ont été modifiées simultanément de telle façon à garder l'énergie mécanique spécifique constante (500 kJ/kg) [5]. Le mélange préparé pour l'extrusion se compose d'une part de particules de maïs de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen et d'autre part de particules de blé de 120  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen. L'humidité des deux mélanges reste constante et égale à 18,4%. La viscosité apparente des mélanges est mesurée en ligne grâce à un rhéomètre capillaire disposé entre la plaque avant et la filière de mise en forme dans laquelle le diamètre et la longueur varient de 5 à 8 mm et de 12 à 80 mm respectivement. Ainsi le rapport de la longueur au diamètre varie de 2 à 13,3. La méthodologie expérimentale (conditions opératoires et configuration des vis) a été largement décrite dans une étude précédente [6-7]. La contrainte de cisaillement à la paroi est donnée, en supposant l'absence de glissement à la paroi et avec un écoulement établi dans la direction axiale par :

$$\tau_p = \frac{D_h \Delta P_r}{L_r} \quad (1)$$

Où  $D_h$  est le diamètre hydraulique,  $\Delta P_r$  est la chute de pression mesurée sur la longueur  $L_r$ .

La vitesse de cisaillement à la paroi peut être obtenue par :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{(3n+1) 32Q}{4n \pi D_h^3} \quad (2)$$

Q est le débit volumique de matière ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) et n est l'indice d'écoulement. La masse volumique du mélange dans le rhéomètre est supposée constante et égale à  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La viscosité apparente de la pâte dans le rhéomètre capillaire est calculée par :

$$(\mu_a)_r = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p} \quad (3)$$

La viscosité apparente du mélange dans la filière est obtenue, en négligeant les variations de température entre le rhéomètre capillaire et la filière et les effet d'entrée dans la filière, par :

$$(\mu_a)_f = (\mu_a)_r \left( \frac{(\dot{\gamma}_p)_f}{(\dot{\gamma}_p)_r} \right)^{n-1} \quad (4)$$

avec  $(\dot{\gamma}_p)_r$  et  $(\dot{\gamma}_p)_f$  sont les vitesses de cisaillement à la paroi du rhéomètre et dans la filière respectivement. La figure 1 montre l'évolution de la viscosité apparente pour le maïs et pour le blé en fonction de la vitesse de cisaillement à la paroi dans la filière. Pour une température de l'ordre de  $160^\circ\text{C}$ , une Energie Mécanique Spécifique égale à 500 kJ/kg et une humidité de 18,4%, les données expérimentales peuvent être modélisées par une loi de puissance. Les valeurs des indices d'écoulement pour la maïs ( $n=0.22$ ) et pour le blé ( $n=0.57$ ) sont en accord avec les valeurs obtenus dans les précédentes études [7]. La viscosité apparente des solutions d'amidon de blé est plus importante que celles du maïs extrudé dans les mêmes conditions. Ce résultat traduit les différences de composition des amidons de blé et de maïs.

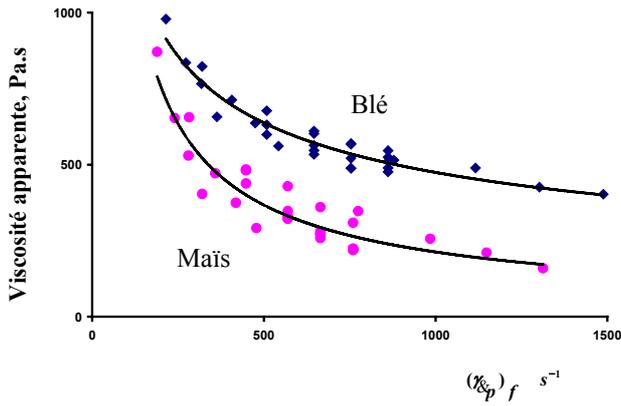


Figure 1 : Viscosité apparente de la pâte en fonction de la vitesse de cisaillement à la paroi de la filière.

Pour caractériser les phénomènes d'expansion, nous avons développé une technique d'imagerie pour la mesure en ligne des indices d'expansion et de rétraction des extrudés [8]. Pour chacune des régions (expansion suivie d'une rétraction), nous distinguons, respectivement : Le diamètre de l'extrudé au maximum d'expansion ( $D_g$ ), La distance de la sortie de filière au maximum d'expansion ( $Z_g$ ), Le diamètre de l'extrudé à l'état d'équilibre du produit après rétraction ( $D_s$ ), La distance du maximum d'expansion à l'état d'équilibre du produit après rétraction ( $Z_s$ ), Le temps mis par le produit, à partir de la sortie de filière, pour atteindre le maximum d'expansion ( $t_g$ ), Le temps mis par le produit, à partir de l'expansion maximale, pour atteindre l'état d'équilibre du produit final ( $t_s$ ).

Les distances  $Z_g$  et  $Z_s$  avec les temps caractéristiques d'expansion  $t_g$  et de rétraction  $t_s$ , permettent de calculer la vitesse moyenne d'expansion,  $V_g$ , et la vitesse moyenne de rétraction,  $V_s$ , et de déduire les indices d'expansion et de rétraction relatifs aux deux régions [8]. La figure 2 montre l'évolution du temps d'expansion radial ( $t_g$ ) en fonction du temps caractéristique d'expansion ( $t_0 = (\mu_a)_f / \Delta P$ ) ou  $\Delta P$  est la différence de pression de vapeur à la température  $T$  du produit en sortie de filière et la pression atmosphérique. On note que quelles que soient les conditions opératoires et la nature du produit extrudé, le temps d'expansion radiale est décrit par une loi de puissance en fonction du temps caractéristique d'expansion [8].

$$t_g = \beta(t_0)^{-\alpha} \quad (5)$$

$\beta = 3 * 10^{-3}$ ,  $\alpha = 0.4$  pour le maïs et  $\beta = 4 * 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.7$  pour le blé. Pour les mêmes conditions expérimentales, les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  ne dépendent que de la nature du mélange extrudé.

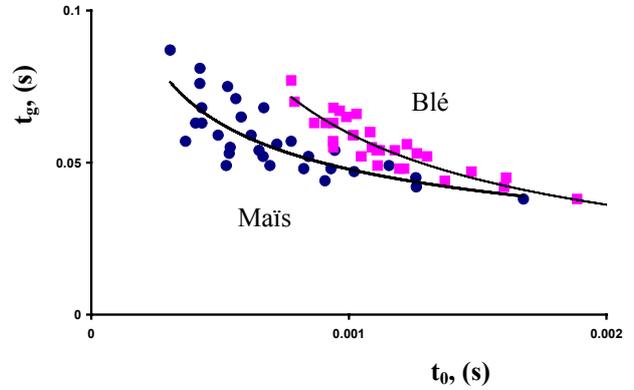


Figure 2 : Evolution de  $t_g$  en fonction de  $t_0$ .

### 3 . Etude théorique

Nous avons développé un modèle basé sur la formation d'une bulle de vapeur dans un milieu visqueux dans lequel le régime de grossissement de la bulle est déterminé en premier lieu par la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle, la viscosité du mélange son inertie et sa tension de surface. En tenant compte des conditions aux limites aux interfaces vapeur/pâte et en négligeant les forces d'inertie (mélange hautement visqueux) et la tension de surface, et pour un écoulement isotherme ( $P_v R^3 = cte$ ), on obtient expression analytique décrivant la dynamique d'expansion des extrudés en sortie de filière[8].

$$\left( \frac{R_g}{R_i} \right)^3 = a + b \frac{t_g}{t_0} \quad (6)$$

Où  $a$  et  $b$  ne dépendent que du rayon initial de la bulle,  $R_i$ , en sortie de filière de l'extrudeur. Par ailleurs, on suppose que  $R_i$  est fonction uniquement du rayon de la filière.  $R_g$  est le rayon de la bulle au maximum d'expansion. L'équation (6) prévoit que la croissance de bulle, et par conséquent l'expansion volumique de l'extrudé,

est linéairement corrélée avec le rapport  $\frac{t_g}{t_0}$ . Les

résultats expérimentaux sont en bon accord avec les développements théoriques. L'indice

d'expansion radiale n'est pas linéaire avec  $\frac{t_g}{t_0}$ . Sa variation montre une légère diminution de la pente quand  $\frac{t_g}{t_0}$  augmente, ceci est dû à la manifestation des propriétés élastiques du produit en sortie de filière quand  $\frac{t_g}{t_0}$  augmente. Quand la viscosité apparente du mélange augmente, le temps d'expansion décroît plus vite quand les propriétés élastiques sont faibles. Pour les mêmes conditions opératoires, l'expansion radiale du maïs est plus importante que celle du blé par contre la viscosité apparente du blé est plus importante que celle du maïs, alors que les taux d'expansion volumique sont quasiment identiques.

#### 4. Conclusion

La technique d'imagerie a permis la mesure en ligne des paramètres caractéristiques de l'expansion et de la rétraction des extrudés. De plus, nous avons proposé un modèle basé sur la croissance d'une bulle de vapeur dans un milieu visqueux permettant de décrire correctement la dynamique de l'expansion des produits alimentaires en sortie de filière de l'extrudeur. L'étude expérimentale a montré que l'expansion des produits alimentaires en sortie de filière se produit suivant deux phases distinctes : une phase d'expansion suivie d'une phase de rétraction. Cette expansion est gouvernée par le temps caractéristique d'expansion, alors que la structure du produit est contrôlée par les propriétés élastiques du produit. Ceci tend à favoriser l'expansion radiale, et induit une anisotropie dans la structure interne des extrudés. Ce résultat est important car il détermine la texture finale, et ainsi la qualité texturale des extrudés.

#### Références

- [1] A. C. Smith : Studies on the physical structure of starch-based materials in the extrusion cooking process. In : KOKINI, J. L.; HO, C. -T. ; KARWE, M. V. (ed.), Food extrusion science and technology, 573-618, Marcel Dekker Inc., New York, (1992).
- [2] R. Chinnaswamy, M. A. Hanna : Relationship between amylose content and extrusion expansion properties of corn starches. Cereal chemistry, 65 (2), 138-143, (1988).
- [3] M. Amon, C. D. Denson : A study of the dynamic of foam growth analysis of closely spaced spherical bubbles. Polym. Eng Sci., 24, 1026-1032, (1984).
- [4] J. Fan, J. R. Mitchell, J. M. V. : A computer simulation of the dynamics of bubble growth and shrinkage during extrudate expansion, J. of Food Eng., 23, 237, 56, (1994).
- [5] S. M. Wang, J. M. Bouvier, M. Gelus : Rheological behaviour of wheat flour dough in twin-screw extrusion cooking, Int. J. Food Science and Technology, 25, 129-139, (1990).
- [6] D. Bouzaza, A. Arhaliass, J. M. Bouvier : Die design and dough expansion in low moisture extrusion-cooking process. J of Food Engineering, Vol. 29, N°2, 139-153, (1996).
- [7] Singh, N., Smith, A. C.. Rheological behaviour of different cereals using capillary rheometry, J. Food Engineering, 39, 203-209, (1999)
- [8] A. Arhaliass, J. M. Bouvier, J. Legrand: Melt growth and shrinkage at the exit of the die in extrusion-cooking process. J. of Food Eng., 60, 185-192, (2003).

# Coalescence de gouttelettes de polymères

M. Brizard\* et C. Verdier

Laboratoire de Rhéologie, BP53, Domaine Universitaire, 38041 Grenoble cedex 9  
(\*Adresse actuelle : Laboratoire National d'Essais, 1 rue Gaston Boissier, 75015 Paris)

**Résumé :** La coalescence de gouttelettes de polymères commence par une phase de drainage, suivie de la formation d'un pont de fluide entre les gouttelettes qui donne ensuite lieu à leur fusion. Ce processus complexe a été assez peu étudié aussi bien expérimentalement qu'au plan théorique. Dans cette approche, nous nous intéressons à l'influence du rapport de viscosités ( $p$ ) sur le phénomène de coalescence de deux gouttelettes. Le fluide environnant est au repos. On visualise en microscopie optique la déformation de l'interface dans des systèmes PDMS/PIB. Le temps de coalescence adimensionnel est représenté en fonction de  $p$ . Trois régimes en lois puissances apparaissent, et un modèle théorique est proposé [1-2], qui permet de retrouver ces régimes. Une application à la mesure de la tension interfaciale sont proposées. Dans une deuxième phase, des expériences de PIV sont réalisées [3], afin de comprendre les écoulements en présence. On constate la présence d'un écoulement élongationnel instationnaire dans la zone au centre des gouttelettes. Ces écoulements devraient servir de cas tests pour la simulation numérique.

**Mots-clés :** Coalescence, fusion, temps caractéristique, rapport de viscosité

**Abstract:** Polymer droplets coalescence starts with the drainage of the outer fluid, followed by the formation of a liquid bridge giving rise to fusion of the droplets. This latter complex process has not been studied so much, either experimentally or theoretically. In this work, we consider the influence of the viscosity ratio ( $p$ ) on droplet coalescence. The deformation of the interface is visualized under an optical microscope, using PDMS/PIB systems. The dimensionless coalescence time is considered as a function of  $p$ . Three power-law regimes are obtained, and a theoretical model is proposed [1-2]. An application to interfacial measurements is considered. In the second part, PIV experiments are carried out [3], to understand the fluid flow dynamics. Unsteady elongational flow is shown in the central droplet region. These typical flows can serve as benchmark solutions for numerical computations of free surface flows.

## 1. Introduction

Lors du mélangeage et de l'écoulement de fluides diphasiques (émulsions, mélanges de polymères), l'hydrodynamique donne naissance à une morphologie complexe, liée à la simultanéité des phénomènes de coalescence et rupture de gouttelettes. La rupture a été étudiée aussi bien expérimentalement [4] que théoriquement [5]. La coalescence, par contre, l'est moins : c'est un mécanisme en trois phases comprenant le drainage du fluide interstitiel [6] liée à l'évolution de la distance  $h(t)$  (Fig. 1). Ensuite, la rencontre des deux gouttes donne lieu à la formation d'un fin pont de fluide, suivie de la phase de coalescence ou fusion de ces mêmes gouttes [1-3]. L'enjeu de ce problème réside dans la compréhension des différents mécanismes et du rôle des paramètres impliqués, en particulier le temps de coalescence, l'évolution de la surface libre et les champs de vitesses au cours de la phase de fusion des gouttelettes.

## 2. La coalescence

### 2.1 Description du problème

Le problème est schématisé en Fig. 1 où deux gouttes interagissent. Le problème est axisymétrique. Les paramètres sont ainsi définis : viscosités des gouttes ( $\eta_1$ ) et du milieu suspendant ( $\eta_2$ ), tension interfaciale  $\sigma$ , rayons des gouttelettes  $R_1$  et  $R_2$ , densités  $\rho_1$  et  $\rho_2$ .

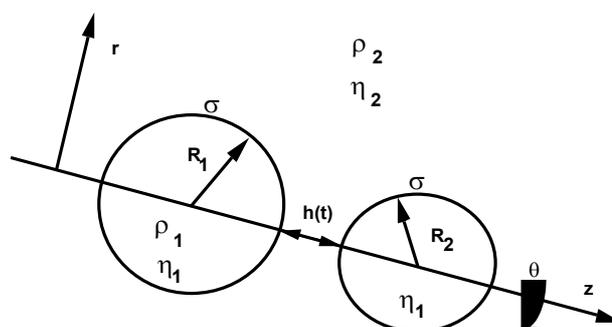


Figure 1 : Schéma de principe

Les paramètres adimensionnels sont le rapport de viscosité  $p = \eta_1/\eta_2$ , dont le rôle est essentiel lors de la rupture des gouttes [4]. Il n'existe pas de nombre capillaire à proprement parler, mais l'introduction d'un paramètre temporel  $t_c$ , caractéristique du phénomène (voir §2.2) permet d'introduire un temps adimensionnel  $\sigma t_c / \eta_1 R_1$ , qui peut être interprété comme l'inverse d'un nombre capillaire. Le rapport des densités est négligé car les densités sont proches et la sédimentation non significative (au vu des grandes viscosités) et les effets d'inertie sont aussi négligeables (faible nombre de Reynolds).

## 2.2 Le temps de coalescence

Afin d'introduire le temps adimensionnel, on détermine, lors du processus de fusion des gouttes, la distance totale  $D(t)$  de la goutte composite qui se forme. L'évolution typique de  $D(t)$  est représentée sous forme adimensionnelle en Fig.2.

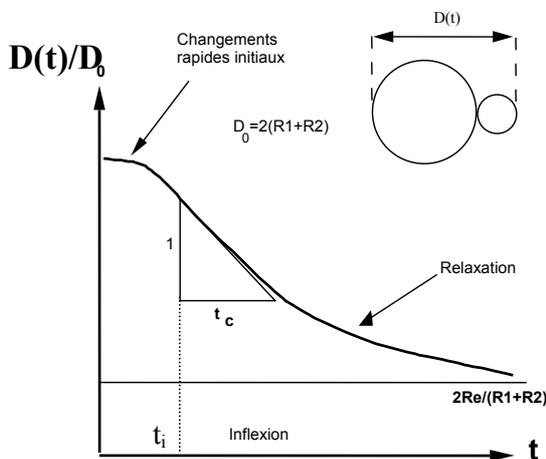


Figure 2 : Temps de coalescence ( $t_c$ )

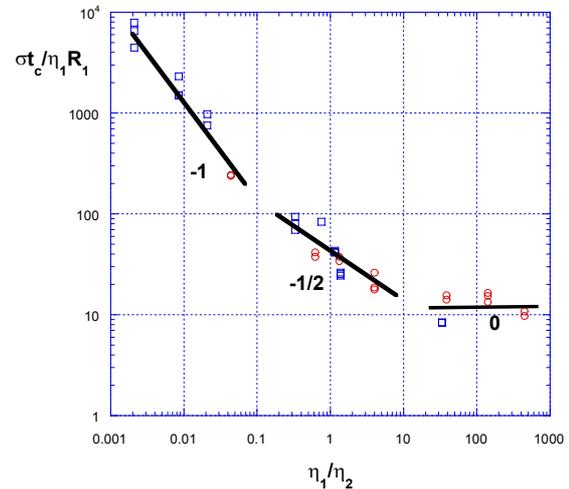
La phase initiale rapide correspond au fait que la formation du col (ou pont de fluide) crée une situation très instable qui mène à l'expulsion du fluide extérieur. On associe le temps caractéristique à cette phase rapide. Il est défini au moyen de la pente de la courbe (Fig.2) :  $t_c = -D_0/D'(t_i)$ , où  $D_0 = 2R_1 + 2R_2$  (valeur initiale de  $D(t)$ ) et  $t_i$  est le temps au point d'inflexion. En fait cette valeur est à peu près équivalente au temps nécessaire pour passer de  $D_0$  à  $2R_e$ ,  $R_e$  étant le rayon final de la goutte résultante donné par  $R_e^3 = R_1^3 + R_2^3$  (conservation de la masse). Enfin, la dernière phase correspond à la relaxation de la goutte, soumise à l'action de la tension interfaciale.

## 2.3 Les trois régimes

Au moyen de systèmes polymères PDMS/PIB décrits précédemment [2], on peut faire varier le rapport des viscosités  $p$  sur 6 décades, en utilisant un polymère dans l'autre et vice-versa. Les détails expérimentaux ont déjà été décrits [1-3]. L'étude du temps de coalescence en fonction de  $p$  donne le résultat suivant, présenté en Fig.3. Trois régimes

apparaissent en échelle logarithmique, une pente  $-1$ , puis  $-1/2$ , puis  $0$ . Les régimes extrêmes (pente  $-1$  et  $0$ ) expriment simplement le fait que le temps est dominé par la plus forte viscosité, tandis que le régime intermédiaire ( $0.1 < p < 10$ ) correspond à un temps de coalescence variant comme  $\sqrt{\eta_1 \eta_2}$ . Cette viscosité est la viscosité importante du problème [1].

Figure 3 : Temps de coalescence adimensionnel en



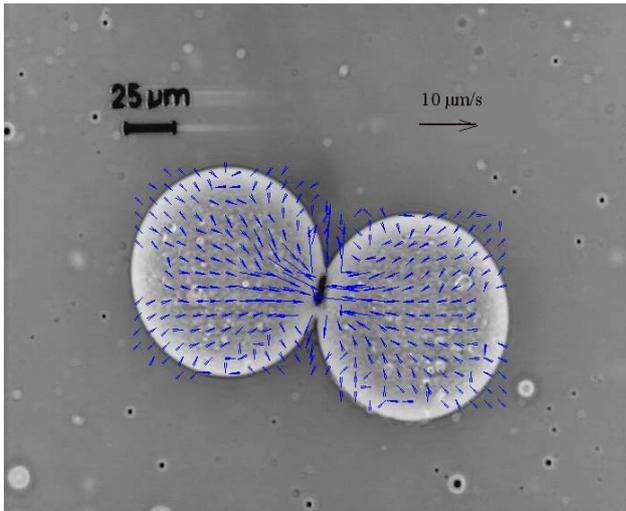
fonction du rapport de viscosité  $p$ .

## 2.4 Une tentative d'explication théorique

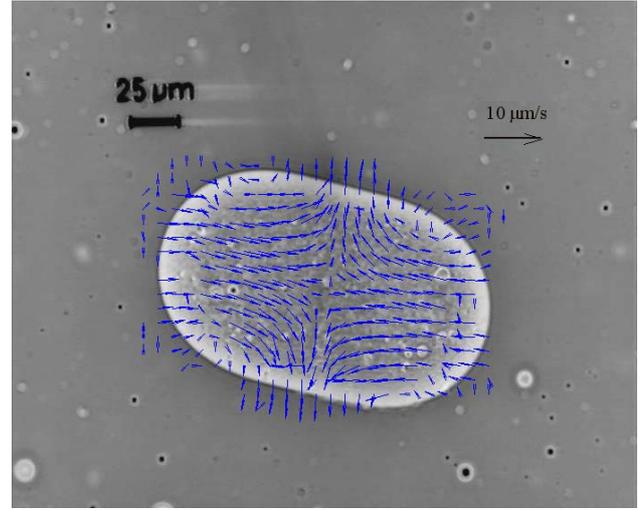
Dans le cadre de la théorie de la lubrification appliquée à la dynamique des gouttes [7], un modèle a été proposé [2] afin de retrouver ces régimes. En considérant que l'écoulement au voisinage du point de contact des gouttes est un écoulement de lubrification, si on suppose que la dissipation visqueuse est équivalente au travail des forces motrices (de surface), on prédit que la courbe de la Fig. 2 présente un point d'inflexion. Ceci permet de retrouver deux régimes, un de pente  $-1$  et l'autre de pente  $-2/3$ , en accord raisonnable avec l'expérience [2]. Le dernier régime peut aussi être retrouvé en utilisant une approximation de la surface libre [2] précédemment proposée [8]. La valeur du plateau correspondant à la Fig.3 est en bon accord.

## 2.5 Application à la mesure de la tension interfaciale

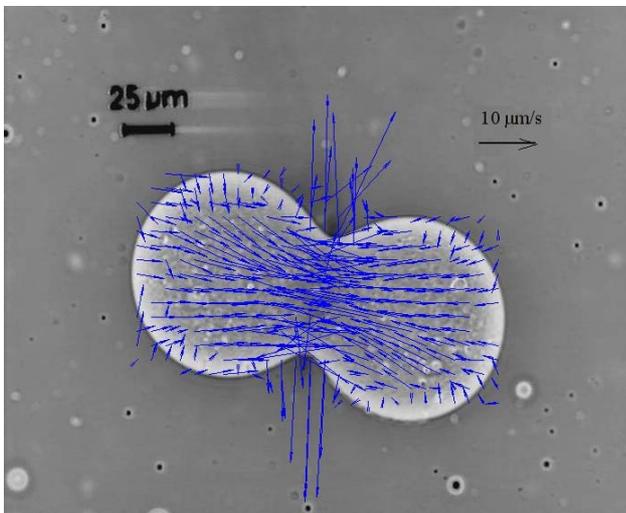
Ces résultats débouchent sur une méthode de mesure de la tension interfaciale, proposée comme la mesure simple du temps  $t_c$ , les viscosités étant supposées connues. Cette technique possède l'avantage de ne nécessiter que l'utilisation d'un microscope optique, et la préparation des échantillons est simple. Cependant, elle ne donne pas de valeur exacte pour les trois régimes, et une théorie adaptée (ou calcul numérique) pourrait la rendre complètement prédictive.



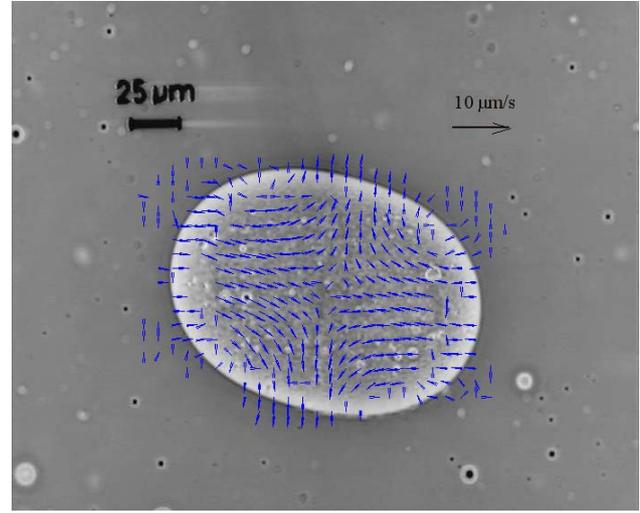
(4a)



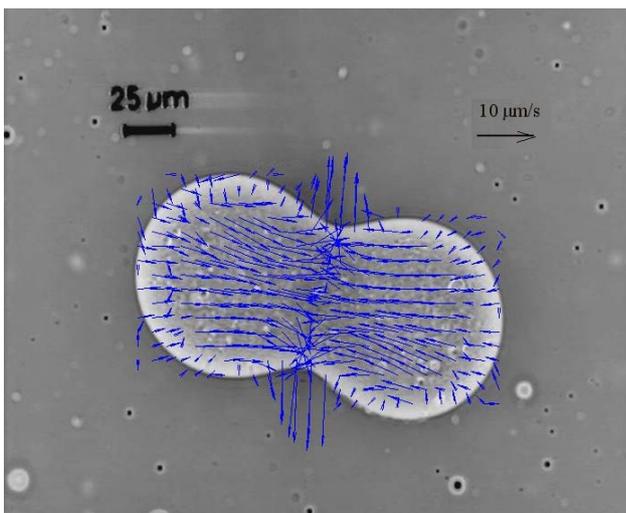
(4d)



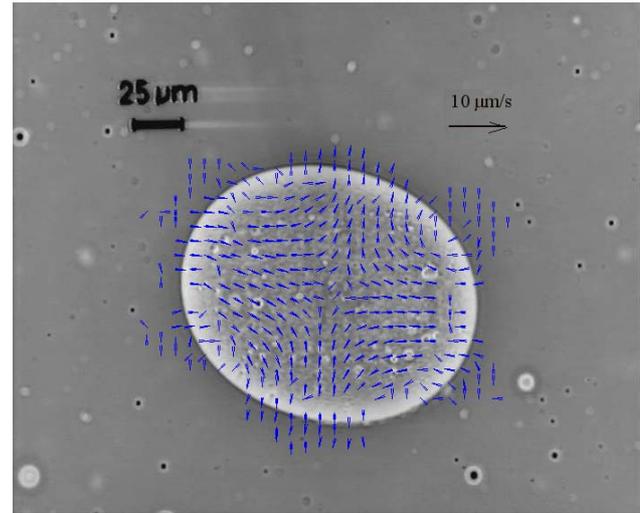
(4b)



(4e)



(4c)



(4f)

Figures 4a-c : Clichés en P.I.V. montrant le champ de vitesses en fonction du temps. PDMS ( $\eta_1=36$  Pa.s) dans PIB ( $\eta_2=5$  Pa.s)  $t=0.24s$  ;  $t=1s$  ;  $t=1.48s$  ( $T=50^\circ\text{C}$ ).

Figures 4d-f : Clichés en P.I.V. montrant le champ de vitesses en fonction du temps. PDMS ( $\eta_1=36$  Pa.s) dans PIB ( $\eta_2=5$  Pa.s)  $t=4s$  ;  $t=6s$  ;  $t=8s$  ( $T=50^\circ\text{C}$ ).

### 3. Le champ de vitesses

#### 3.1 Vélométrie par Imagerie de Particules PIV

En insérant des petites particules ( $\text{CaCO}_3$ , taille  $0.5 \mu\text{m}$ ) dans des gouttelettes de tailles raisonnables (diamètres  $100 \mu\text{m}$ ), il est possible de réaliser des expériences de vélocimétrie par imagerie de particules (PIV). Les Figs 4a-f montrent l'évolution instationnaire du champ de vitesses à l'intérieur des gouttelettes [3]. Celui-ci se caractérise par :

- Une vitesse au col augmentant depuis la valeur 0, passant par un maximum, puis décroissant
- Des vitesses aux points extrêmes de la goutte composite partant de 0, puis augmentant jusqu'à un maximum, puis décroissant vers 0
- mise en évidence de quatre zones internes d'écoulement au sein des gouttes. Ces zones font apparaître au centre un écoulement élongationnel

#### 3.2 Ecoulement au centre des gouttes

La zone centrale d'écoulement dans la gouttelette composite fait apparaître (Figs 4) des régions symétriques par rapport aux axes (Oz) et (Or), où O est le point de symétrie. Au voisinage de cette zone, i.e. dans un rayon assez petit (mais augmentant dans le temps), l'écoulement est proche d'un écoulement élongationnel de type :

$$v_z = -2 \dot{\varepsilon} z \quad v_\theta = 0 \quad v_r = \dot{\varepsilon} r \quad (1)$$

La validité de cette formule est démontrée par l'allure du champ de vitesses en Fig.5 qui exhibe un domaine linéaire en fonction de  $z$  dans la zone centrale. La zone d'écoulement élongationnel augmente dans le temps ce qui résulte de la grandeur  $L_t$ , longueur à l'instant  $t$  de la zone décrivant ce domaine linéaire. Lorsque le temps augmente, on passe au régime de relaxation, qui est parfois utilisé pour mesurer la tension interfaciale. La grandeur  $\dot{\varepsilon}$ , fonction du temps, est un taux d'élongation, qui est non constant, et qui, contenu des éléments précédents, évolue de manière non simple dans le temps [3]. En fait  $\dot{\varepsilon}$  passe par un maximum aux temps courts. Le taux d'élongation est très fort initialement puis décroît en fonction du temps et la région "élongationnelle" finit par envahir les gouttes. Un écoulement de ce type pourrait être utilisé pour mesurer la viscosité élongationnelle, mais le dépouillement des données sera probablement complexe. Enfin, signalons que des recirculations sont aussi présentes à l'extérieur des gouttes [3].

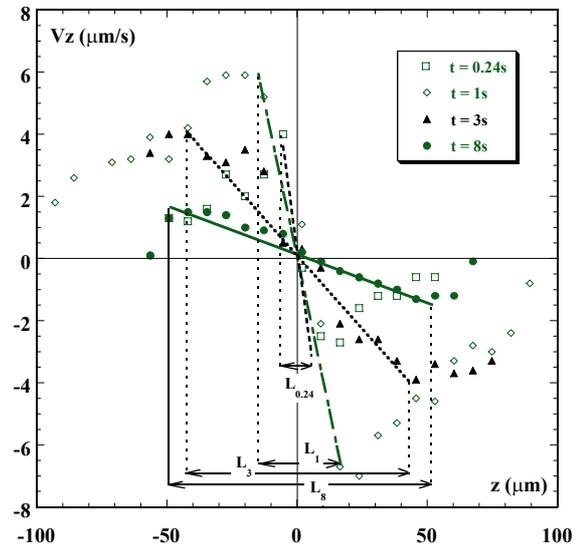


Figure 5 : Champ de vitesse sur l'axe ( $z=0$  correspond au point de symétrie)

### 4. Conclusions

Le mécanisme de coalescence de gouttelettes apparaît comme un phénomène complexe mais maîtrisable, qui est essentiel pour rendre compte de la complexité des écoulements multiphasiques. L'influence du rapport de viscosité a encore ici été démontrée. La PIV a montré son intérêt pour l'identification des écoulements mis en jeu.

- 
- [1] C. Verdier, Coalescence of polymer droplets: experiments on collision, *C. R. Acad. Sci. ParisIV*, t.1, 119-126 (2000).
- [2] C. Verdier, The influence of the viscosity ratio on polymer droplet collision in quiescent blends, *Polymer*, 42(16), 6999-7007 (2001).
- [3] C. Verdier, M. Brizard, Understanding droplet coalescence and its use to measure interfacial tension, *Rheol. Acta*, 41, 514-523 (2002).
- [4] Grace HP, Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems, *Chem. Eng. Commun.*, 14, 225-277 (1982).
- [5] Stone HA, Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 26, 65-102 (1994).
- [6] Chesters AK, The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: A review of current understanding, *Trans I ChemE*, 69(A), 259-270 (1991).
- [7] de Gennes P-G, Wetting: Statics and Dynamics, *Reviews of Modern Physics*, 57, N°3, Part I, 827-863 (1985).
- [8] Frenkel J, Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension, *J. Physics USSR*, IX(5), 385-391 (1945).

# Solvent release from highly swollen gels under compression: an important phenomenon that has to be taken into account

Tatiana BUDTOVA<sup>1</sup>, Stanislav PATLAZHAN<sup>1,2</sup>,

Sylvie VERVOORT<sup>1</sup>, Jan WEYTS<sup>1,3</sup>

*1 – Ecole des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux,*

*UMR CNRS/Ecole des Mines 7635, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis, e-mail: [Tatiana.Budtova@ensmp.fr](mailto:Tatiana.Budtova@ensmp.fr)*

*2 - Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,*

*142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russia.*

*3 - Katholieke Universiteit Leuven, Department of Chemical Engineering,*

*W. de Croylaan 46, B-3001 Heverlee, Belgium*

**Résumé :** Nous avons étudié le comportement de gels fortement polyélectrolytiques sous compression uniaxiale. Il est observé que le gel se déforme et expulse de son solvant en même temps. Une analyse théorique prédit cette perte de solvant pour des gels faiblement chargés comme pour des gels neutres. Le phénomène est plus prononcé pour le cas du gel polyélectrolytique.

**Mots-clés :** gels, compression, déformation, expulsion de solvant.

**Abstract:** The behavior of a strongly charged polyelectrolyte gel under a uniaxial compression was studied, demonstrating the evidence of gel deformation and volume loss at the same time. A theoretical approach shows that solvent release takes place for both weakly charged and neutral gels, being more pronounced for polyelectrolyte hydrogels.

## 1. Introduction

Hydrogels are highly swelling chemically cross-linked hydrophilic (polyelectrolyte) polymer networks. They swell/contract several hundred times and absorb/release solvent in response to changes in the surrounding medium or to the applied external fields. Hydrogels are widely used as superabsorbents and they are promising materials in food, cosmetics and pharmacological applications because of their intelligent absorption/release properties.

Even being swollen several hundred times, hydrogels keep their shape. In most of the applications and during processing gels are under a mechanical action. What should happen if such a gel is compressed or deformed? Only few publications consider the gel volume change caused by compression or try to perform experiments quicker than the solvent is released. Recently we showed that a hydrogel micro-particle based on a cross-linked poly(sodium acrylate-*co*-acrylic acid) and immersed in a silicon oil releases solvent under shear<sup>1-3</sup>. However, aside of one example shown in

ref.1, there are no experimental or theoretical estimations of the importance of the gel volume loss caused by a mechanical action.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Two types of strongly charged gels were used:

1. Stockosorb® 410K: it is a poly(potassium acrylate-*co*-acrylic acid) with a molar ratio of 0.7/0.3, chemically cross-linked by *N,N'*-methylenebisacrylamide, kindly provided by Stockhausen company. The gel was initially in the form of dry grains of size ~ 10-15 mm<sup>3</sup> which were swollen in distilled water up to equilibrium (swelling degree being around 150 g/g). Gel disks with a diameter of about 12 mm and a height of about 1 mm were cut. Gels swollen less than at equilibrium were prepared using blotting paper to absorb water from the gel disks at 140 g/g.

2. A poly(sodium acrylate-*co*-acrylic acid) gel was synthesised by free-radical copolymerisation of partially neutralised acrylic acid crosslinked with *N,N'*-methylenebisacrylamide in a proportion of 300

mol to 1. The monomer concentration in the initial mixture was 25% (w/w). The equilibrium swelling degree in demineralised water was determined to be 200 g/g.

## 2.2. Methods

The compression experiments were performed with an RMS-800<sup>®</sup> rheometer, manufactured by Rheometrics, with plate-plate geometry. The plates were coated with a sandpaper to avoid sliding of wet gel samples. A gel disk was put on a fixed lower plate, the upper plate moved vertically down at a speed of 0.001 mm/s and the force exerted upon compression was measured. The changes in the gel disk sizes upon compression were monitored by a CCD camera. All data discussed here correspond to the gel samples before any breakage. The recorded sequences were analysed image by image with the help of image analysis software Visilog 5.3 from Noesis 2000.

## 3. Experimental results

### 3.1. Qualitative observations

During compression experiments, a gel disk of any swelling degree deforms and some solvent is released. The release of water can be easily noticed at the end of each compression experiment: droplets were left on the lower plate when the gap was opened and the gel disk removed. Another visual proof of the solvent release during compression is that a cylindrical gel sample seems to have a concave shape (see Fig.1).

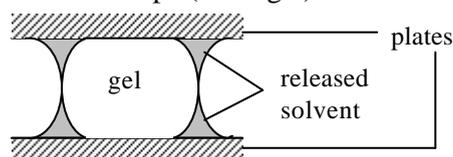


Fig.1. Schematic presentation of solvent release from a cylindrical gel under compression.

### 3.2. Deformation as a function of applied pressure

The dependence of a gel disk deformation  $D(P)/D_0$  ( $D_0$  being the initial disk diameter and  $D(P)$  – disk diameter at a certain pressure  $P$ ) on the applied pressure is presented in Fig.2 for different initial swelling degrees. The inset shows the beginning of the deformation-pressure curves for two gel disks of  $Q_0 = 140$  g/g.

The deformation-pressure curves show the “s-shape”. The first region corresponds to the beginning of compression: the gel releases water immediately and thus pressure increase leads to small deformations. The slope changes when the force becomes higher than  $\sim 0.3$ N (pressure of about 2000-3000 Pa). Then the deformation-pressure

dependencies are linear up to the moment when the diameter becomes extended in about 25%. The less the gel was swollen at the beginning, the higher pressures are needed to reach the same deformations as for the more swollen gels (compare, for example, curves 4 ( $Q_0 = 20$  g/g) and 1 ( $Q_0 = 140$  g/g) in Fig.2). This is an expected result, because the lower a gel is swollen, the higher is its elastic modulus. Above  $D/D_0 \cong 1.25$ , the deformation-pressure curves deviate from the linear regime, indicating the threshold of strain saturation of the gels.

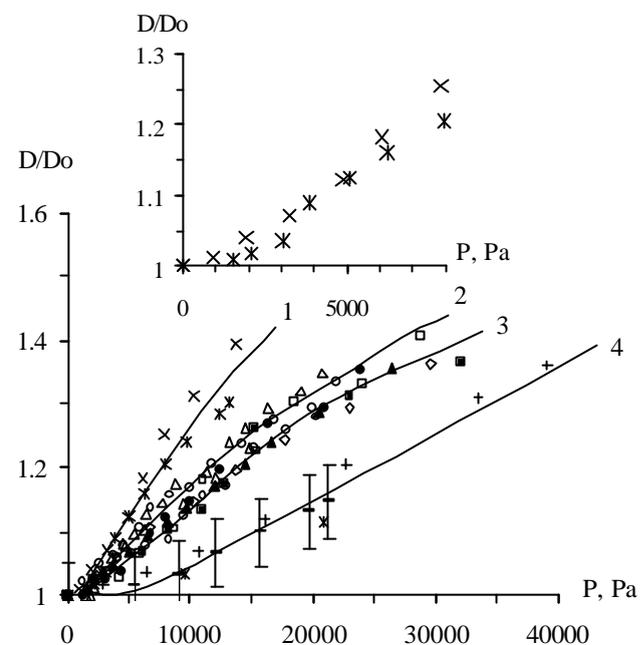


Fig.2. Deformation as a function of applied pressure for gels of the initial swelling degrees of 140 g/g (1), 100 g/g (2), 60 g/g (3) and 20 g/g (4). Lines are given to guide the eye.

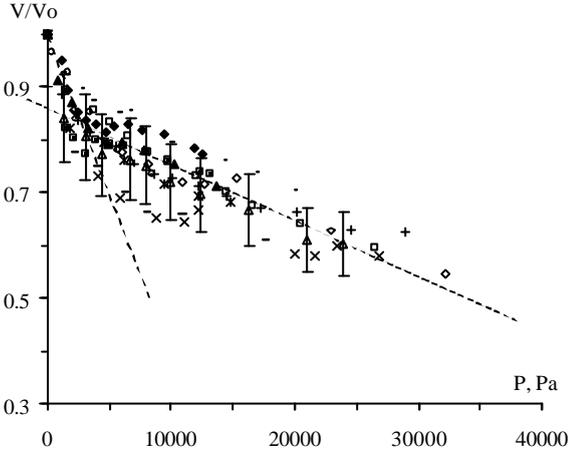
**Inset:** beginning of deformation for two gel disks swollen at equilibrium (140 g/g).

### 3.3. Volume change as a function of applied pressure

In order to compare the data obtained for gels of different swelling degrees and of different sizes, a relative volume  $V(P)/V_0$  ( $V_0$  being the initial gel volume) was plotted as a function of pressure (Fig.3). All data fall together within the 10% experimental error. There is no significant influence of the gel initial swelling degree on its relative volume loss under compression. As well as for  $V(P)$ , the relative volume as a function of the applied pressure can be roughly described by two lines with the slopes differing in 6-7 times (see dashed lines in Fig.3). The lower the initial swelling degree, the higher is its shear modulus, thus the pressures it can sustain before breakage are higher and more water can be released.

We shall not speculate on the quantitative influence of the gel initial swelling degree on its behaviour under compression. The important features are i)

there is a significant volume loss due to the applied pressure and ii) there are two regions with different rates of solvent release. These two points will be compared with a qualitative theoretical prediction developed for uniaxially compressed hydrogels.



**Fig.3.** Dependence of the reduced volume on the applied pressure for all gel samples. Dashed lines show two regions with different slopes.

### 3.4. Theoretical predictions

The theory used is based on a thermodynamic approach developed for weakly charged hydrogels at equilibrium<sup>4</sup>. The hydrogel studied experimentally is strongly charged and far from equilibrium. However, it is important to check analytically in the first approximation if the theory developed for weakly charged gels predicts the gel volume loss under compression.

Let us consider a cylindrical sample of a hydrogel swollen at equilibrium in water. The average number of monomers in the chains connecting neighbouring cross-linking junction of the network is  $N$ . Each chain contains  $N/m$  charges separated by  $m$  monomers. The gel is assumed to be defectless and thus might be considered as a close packing of  $n$  coils,  $v = v_z v_S$ ,  $v_z$  and  $v_S$  representing the numbers of chains per  $z$ -axis and per cross-section of the cylindrical sample respectively. The electrical neutrality of the system is provided by  $nN/m$  of counter-ions.

As far as the main goal is to examine whether the hydrogel volume changes under the uniaxial compression, the swelling degree of a gel before and after compression has to be calculated. The uniaxial symmetry of our problem results into two relevant swelling degrees: along the  $z$ -axis,  $\alpha_z$ , and in the perpendicular (radial) direction,  $\alpha_r$ . They are defined as  $\alpha_z = L/L_{\text{ref}}$  and  $\alpha_r = R/R_{\text{ref}}$   $L$  and  $R$  being the lengths and radii of the cylindrical

sample under compression and  $L_{\text{ref}}$  and  $R_{\text{ref}}$  are the length and the radii at reference state, corresponding to a free non-swollen gel. As far as our samples were prepared in a large amount of solvent, the reference state corresponds to the  $\Theta$ -condition with Gaussian internodal polymer chains of size  $r_0 = dN^{1/2}$  ( $d$  being the persistent length), thus  $L_{\text{ref}} = v_z r_0$  and  $R_{\text{ref}} = v_S^{1/2} r_0$ . At the stress free state the swelling degrees result into  $\alpha_{0z} = L_0/L_{\text{ref}}$  and  $\alpha_{0r} = R_0/R_{\text{ref}}$ , where  $L_0$  and  $R_0$  represent sizes of the sample at room temperature and  $P = 0$ . (Generally speaking,  $\alpha_{0z}$  and  $\alpha_{0r}$  are not the same because of the anisotropic orientation of electric field around a cylindrical charged gel.)

The volume of a compressed and free gel can be expressed as  $V = \mathbf{a}_z \mathbf{a}_r^2 V_{\text{ref}}$  and

$V_0 = \alpha_{0z} \alpha_{0r}^2 V_{\text{ref}}$ , respectively. The goal of the theoretical part is to estimate the relative volume change as a function of applied pressure:

$$\frac{V(P)}{V_0} = \frac{\mathbf{a}_z \mathbf{a}_r^2}{\alpha_{0z} \alpha_{0r}^2} \quad (1)$$

Because of the same reason of the axial symmetry, two components of the stress tensor,  $s_{zz}$  and  $s_{rr}$  have to be considered. They represent the uniaxial compression  $P$  and the lateral Laplace pressure  $\Gamma = \gamma/R$  caused by the interfacial tension  $\gamma$ . Being equilibrated by gel elasticity, these stresses can be represented as:

$$P = \frac{1}{\alpha_r^2 V_0} \frac{\partial F}{\partial \alpha_z} \quad \text{and} \quad \Gamma = \frac{1}{2\alpha_r \alpha_z V_0} \frac{\partial F}{\partial \alpha_r}, \quad (2)$$

where  $F$  is the free energy of the cylindrical sample. After substituting an expression for the free energy (see below) to Eq. (1), the dependence of swelling degrees  $\alpha_z$  and  $\alpha_r$  on  $P$  and  $\Gamma$  will be obtained.

The free energy of a weakly charged gel is expressed as a sum of the different contributions:

$$F = F_{el} + F_{\text{int}} + F_{el-st} + F_{tr} \quad (3)$$

The first term represents the elastic energy of the swollen gel:

$$F_{el} = \frac{1}{2} v k T \left[ 2\alpha_r^2 + \alpha_z^2 - \frac{2}{f} \ln(\alpha_r^2 \alpha_z) \right] \quad (4)$$

where  $T$  is temperature,  $k$  is the Boltzmann constant and  $f$  is the functionality of crosslinks of the network.

The second term arises due to the Van der Waals interaction between polymer chains:

$$F_{int} = nN \left[ \frac{Bn_0}{a_r^2 a_z^2} + \frac{Cn_0^2}{a_r^4 a_z^2} \right] \quad (5)$$

where  $B$  and  $C$  are the second and the third virial coefficients of pair and triple interactions between monomers of size  $d$  ( $B \sim d^3(T - \Theta)/T$  and  $C \sim d^6$ );  $n_0 = d^{-3}N^{-1/2}$  is the concentration of monomers in the reference state.

The third term of Eq. (2) corresponds to the electrostatic energy of the system. It may play a significant role when a part of the counter-ions escapes from a polyelectrolyte gel into the surrounding solvent<sup>13</sup>. As a result, the volume fraction  $b$  of the counter-ions remaining in the gel is not sufficient to keep the condition of electrical neutrality satisfied, leading to charging of the gel by value  $Q = qvNm^{-1}(1 - \beta)$  ( $q$  is the charge of the counter-ion). In our case the stored energy can be roughly estimated as the energy of a coaxial cylindrical capacitor with the radii of internal and external boundaries corresponding to the radii of the gel  $R$  and of the experimental cell  $R_{out} = \xi R_0$ , i.e.

$$F_{el-st} = \frac{Q^2}{\epsilon L} \ln \left( \frac{R_{out}}{R} \right), \text{ where } \epsilon \text{ is the dielectric}$$

constant of the solvent. Taking into account definitions of the swelling ratios of a free and compressed gel, we obtain the electrostatic contribution to the free energy of the cylindrical system:

$$F_{el-st} = kT \frac{l_B}{d} \frac{v^2 N^{3/2} (1 - \beta)^2}{m^2 v_z \alpha_z} \ln \left( \xi \frac{\alpha_{0r}}{\alpha_r} \right) \quad (6)$$

Here  $l_B = \frac{q^2}{\epsilon kT}$  is the Bjerrum length. For the aqueous system under consideration  $l_B = 0.7$  nm at room temperature, which is of the same order as the monomer size  $d = 0.8$  nm of our hydrogel and thus we shall consider  $l_B / d = 1$ .

The last term of Eq. (3) corresponds to the translational entropy of counter-ions located inside and outside a polyelectrolyte gel:

$$F_{tr} = kT \frac{nN}{m} \left[ b \ln \left( \frac{n_0 b}{m a_r^2 a_z^2} \right) + (1 - b) \ln \left( \frac{n_0 (1 - b)}{m (x^2 a_{0r}^2 a_{0z}^2 - a_r^2 a_z^2)} \right) \right] \quad (7)$$

Substituting then Eqs. (4)-(7) into Eq. (3), and minimising the free energy for determination of the volume fraction of counter-ions, we obtain relationships between the swelling degrees of a polyelectrolyte gel and the applied stresses. For our case, we will neglect the contribution of the Laplace

pressure assuming that the interfacial tension  $\gamma$  between gel and water is about zero for highly swollen hydrogels.

These equations are non-linear and are solved numerically with the following parameters:  $N = 100$ ,  $m = 10$ ,  $x = 20$ ,  $y = 1$ ,  $f = 3$ ,  $L_{ref} = 10R_{ref}$  and  $v_S = 10^8$  (this value was calculated taking  $R_{ref} = 100$   $\mu\text{m}$ ). As a result the expression for the volume change as a function of the reduced applied pressure  $V(P)/V_0 = f(P \frac{r_0^2}{kT})$  was obtained for polyelectrolyte gels (see Fig.4, curve 1).

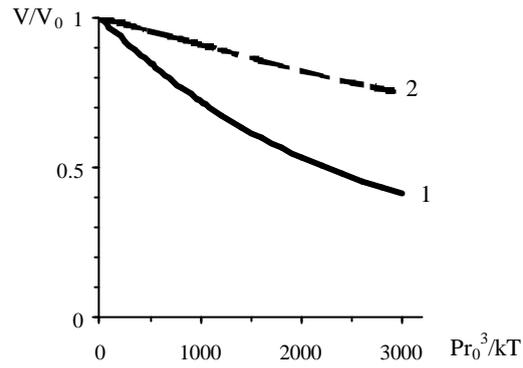


Fig.4. Dependence of the relative volume on the reduced pressure for a polyelectrolyte (1) and a neutral (2) gels.

In order to check if the obtained dependence has a general character, the same procedure was performed for neutral gels. The relative volume change of the neutral gel under uniaxial compression is shown in Fig.4, curve 2.

It is clear that whatever is the gel nature, solvent is released as soon as pressure is applied. The effect is more pronounced for a polyelectrolyte gel. It should be noted that even using a qualitative approach developed for weakly charged gels and substituting very general network characteristics, the trend of the theoretical curve for a polyelectrolyte gel is similar to the one observed in the experiment (compare Fig.4, curve 1 and Fig.3).

1. Zanina, A.; Budtova, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1973-1975.
2. Zanina, A.; Vilesov, A.; Budtova, T. *Int. J. Pharmaceutics* **2002**, *242*, 137-146.
3. Vervoort, S.; Budtova, T. *Polymer International* **2003**, *52*, 553-558.
4. Khokhlov, A.R.; Kramarenko, E.Yu. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 681-686; Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Yoshikava K. *Macromol. Theory Simul.* **2000**, *9*, 249-256.

# Effet de la structuration des particules et de leur traitement de surface sur les propriétés viscoélastiques d'un élastomère chargé

E. COQUELLE<sup>1</sup>, G. BOSSIS<sup>1</sup>, F. GIULIERI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, UMR CNRS 6622, <sup>2</sup> CMOM  
Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06180 Nice, France

**Résumé :** Les élastomères magnétorhéologiques sont des matériaux composites dont les charges – formées de particules ferromagnétiques – sont structurées par application d'un champ magnétique au cours de la réticulation. Le comportement en traction quasistatique du matériau composite structuré par le champ a été modélisé : à partir de l'interaction entre deux sphères ; par ailleurs des mesures ont également été réalisées sur un système modèle composé de deux sphères macroscopiques incluses dans l'élastomère. Les résultats ont été confirmés par une technique d'éléments finis.

**Mots-clés :** Rhéologie, Matériaux composites, Magnétorhéologie, Modélisation, Eléments finis

**Abstract:** Magnetorheological elastomers are particulate composite materials, whose charges are structured by a magnetic field during curing. The quasistatic behavior in elongation has been modeled: an effective medium technique has been applied to first a model system build of two macroscopic spheres, then to the composite. Results have been confirmed by a finite elements method.

## 1. Introduction

Les élastomères magnétorhéologiques sont obtenus par la dispersion de particules de fer (d'une taille de quelques microns) dans un élastomère silicone RTV. Lors de la réticulation, les particules sont organisées, en une structure en chaîne grâce à l'application d'un champ magnétique. L'intérêt de ce type de matériau, dit actif ou « intelligent », réside en ce que ses propriétés mécaniques qui peuvent être modulées par l'application d'un champ magnétique. En l'absence de champ, on montre que les propriétés mécaniques dépendent fortement de l'organisation des particules au sein de la matrice. Le comportement en quasi-statique a été modélisé et simulé, tandis que la réponse à des sollicitations dynamiques explorée expérimentalement.

## 2. Traction en quasi-statique

### 2.1 Etude expérimentale

Les matériaux composites objet de l'étude ont vu leur charges subir un traitement de surface chimique, destiné à renforcer l'adhésion entre l'élastomère et les particules. Ces charges, des particules de fer, sont recouvertes d'une couche mince de 3-(2-aminoethylamino)propyltriméthoxysilane (« diaminosilane ») avant d'être mélangées à l'élastomère.

Les expériences de traction uniaxiale révèlent une forte augmentation du module du composite

structuré (910 kPa, contre 495 kPa pour le matériau isotrope, cf. Figure 1). On voit également une différence notable entre la première et la seconde traction, connue sous le nom d'effet Mullins [1,2]. Dans un premier temps, la modélisation ne portera que sur le comportement de la première traction.

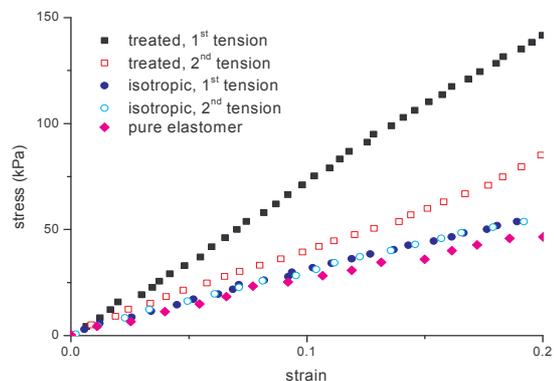


Figure 1 - Traction uniaxiale de composites structurés, non structurés (fraction volumique de charges=10%), et de l'élastomère pur

Les expériences de traction sous champ (Figure 2), quant à elles, font apparaître une augmentation de module qui atteint les 120% à 3% de déformation.

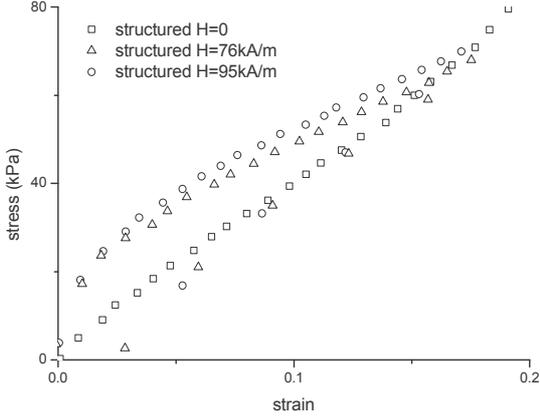


Figure 2 - Tractions sous champ

## 2.2 Modélisation sur système à 2 sphères

Afin de modéliser le composite structuré, nous avons étudié expérimentalement et théoriquement le comportement d'un système de deux sphères qui est représentatif d'une cellule élémentaire au sein d'une chaîne de particules (Figure 3) [3].

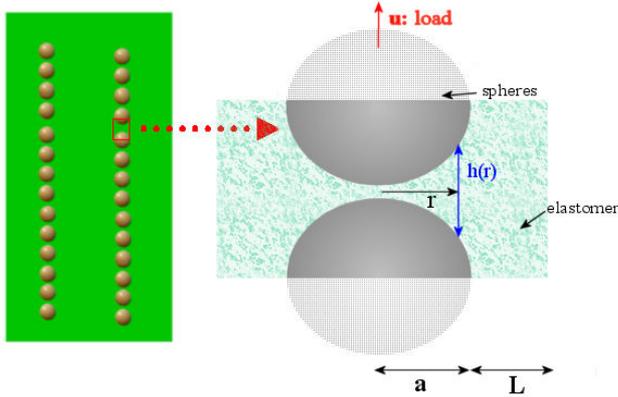


Figure 3 – La cellule élémentaire

Le paramètre de ce système sera le rapport du gap entre sphères  $g$  au rayon des sphères  $a$ .

Le calcul du champ de déformation entre deux sphères est basé sur un modèle utilisé par Christensen [4], qui est similaire au calcul de lubrification entre sphères dans le cas des suspensions concentrées. Le champ de déplacement obtenu est donné par :

$$\begin{aligned} u_r &= \frac{3}{4} \frac{u}{h} r \left( \frac{4z^2}{h^2} - 1 \right) \\ u_z &= -\frac{3}{2} \frac{u}{h} \left( \frac{4z^3}{3h^2} - z \right) \end{aligned} \quad (1)$$

où  $u$  est le déplacement global imposé au système, et  $h(r)$  la distance séparant les sphères.

A la surface des sphères  $z = \pm \frac{h}{2}$  ; on retrouve bien

le déplacement imposé :

$$\begin{cases} u_r = 0 \\ u_z = \pm \frac{u}{2} \end{cases} \quad (2)$$

L'énergie de déformation est alors calculée, et identifiée à celle d'un cylindre d'un élastomère de module effectif  $E^*$  :

$$E_{eff} = \frac{1}{4} E_m \frac{(2a+g)}{a} \int_0^{\pi} \frac{\sin^3 \theta \cos \theta}{(g/2a + 1 - \cos \theta)^3} d\theta \quad (3)$$

La contrainte totale de la cellule élémentaire, constituée des deux sphères de rayon  $a$  entourées d'un anneau d'élastomère d'épaisseur  $L$ , est alors ::

$$\sigma = \frac{E_{effective} \varepsilon a^2 + \sigma_{MR} \left[ (a+L)^2 - a^2 \right]}{(a+L)^2} \quad (4)$$

La déformation  $\varepsilon$  étant donnée par  $\varepsilon = \frac{u}{2a+g}$ .

Toutefois, ce modèle se base sur une loi de comportement de l'élastomère qui reste linéaire, ce qui n'est plus vrai aux fortes déformations. Une comparaison avec une simulation par éléments finis avec une loi de comportement non linéaire permettra d'estimer l'erreur induite par l'utilisation d'un modèle linéaire..

## 2.3 Simulations par éléments finis

Les simulations numériques par éléments finis offrent un large choix de lois de comportement ; celle qui ajuste le mieux l'élastomère utilisé est la loi de Mooney-Rivlin à 5 paramètres (Figure 4), dont l'expression pour une traction uniaxiale est :

$$\sigma_{MR} = 2 \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \begin{pmatrix} C_{10} + \frac{C_{01}}{\lambda} \\ + 2C_{20} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \\ + 2 \frac{C_{02}}{\lambda} \left( 2\lambda + \frac{1}{\lambda^2} - 3 \right) \\ + 3C_{11} \left( \frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda} + \lambda - 1 \right) \end{pmatrix} \quad (5)$$

où les  $C_{ij}$  sont des paramètres ajustables, et  $\lambda = \varepsilon + 1$

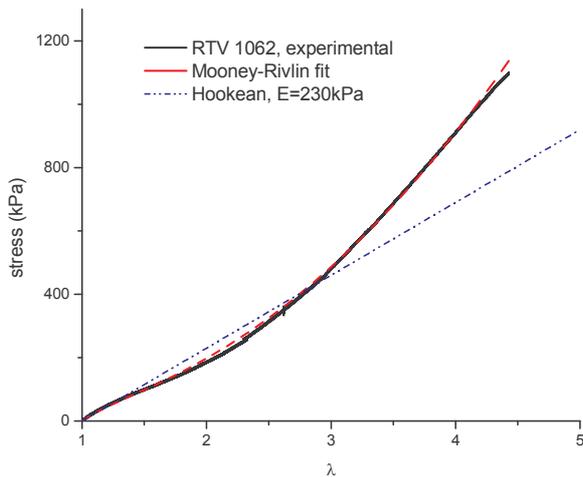


Figure 4 - Loi de comportement de l'élastomère

La géométrie du système éléments finis est fixée de sorte que la fraction volumique soit égale à celle du composite, soit 10%. Le seul paramètre reste donc le gap. Ce dernier est fixé par la comparaison simulations/expériences, aux petites déformations. On obtient ainsi pour le composite un rapport gap sur rayon d'une particule de 2.8%.

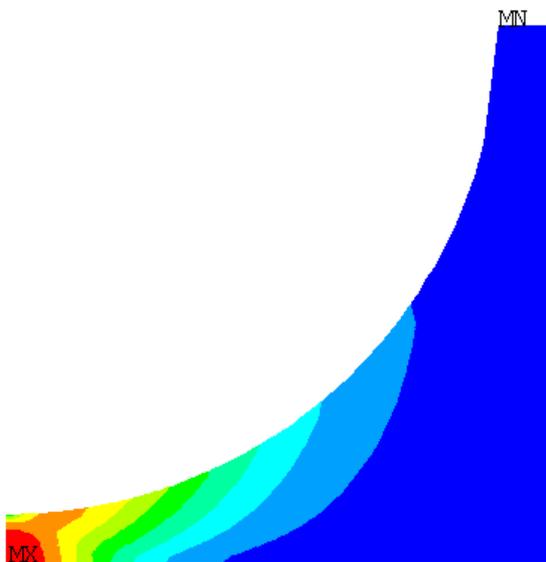


Figure 5 - Zoom sur le champ de contrainte entre les deux charges,  $\epsilon=10\%$

Le champ de contrainte calculé par éléments finis révèle que les plus fortes contraintes locales sont concentrées entre les deux sphères (Figure 5). La forme de ce champ révèle l'effet de l'incompressibilité du matériau, qui tend à créer une « striction » au niveau du plan séparant les deux sphères.

#### 2.4 Résultats en quasi-statique

Dans un premier temps, les expériences et simulations ont porté sur le système modèle à deux sphères (Figure 6).

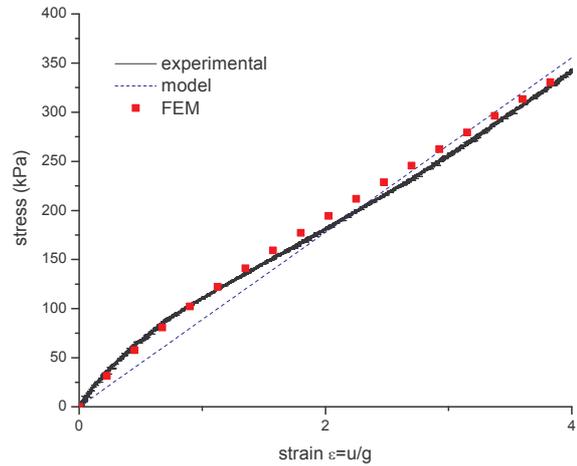


Figure 6 - Expérience et modèle sur le système à deux sphères

Une fois le modèle validé sur le système à deux sphères, vient le passage au composite structuré. La comparaison des simulations par éléments finis à l'expérience (Figure 7) donne un bon accord jusqu'à 10% de déformation, satisfaisant au-delà, et ce malgré la complexité des structures et sous-structures mises en jeu (agrégats, défauts au niveau des chaînes...). Aux plus faibles déformations ( $\epsilon < 0.1$ ) aussi bien le modèle analytique que les simulations montrent un bon accord avec l'expérience. Aux plus fortes déformations le modèle analytique donne de meilleurs résultats que la simulation mais ceci est vraisemblablement dû à une compensation entre deux effets inverses.

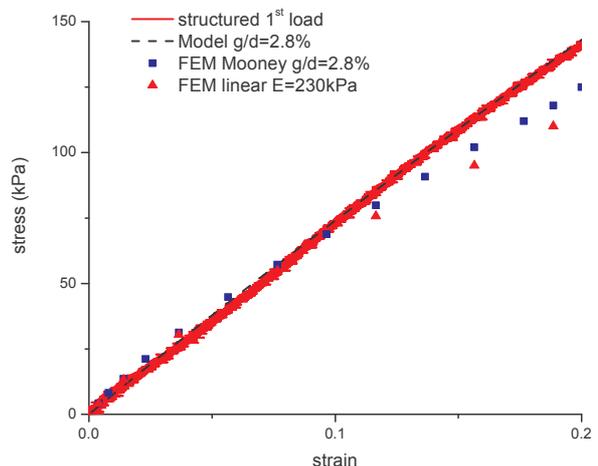


Figure 7 - Comparaison de l'expérience aux simulations et au modèle analytique

### 3. Essais en mode dynamique traction-compression

Des sollicitations dynamiques ont été appliquées au composite structuré, pour caractériser le comportement viscoélastique du composite. [5]. On

observe une diminution des modules lorsque la déformation augmente (l'effet Payne [6], Figure 8), mais surtout une dissipation d'énergie bien plus forte pour l'échantillon que pour l'échantillon isotrope (Figure 9).

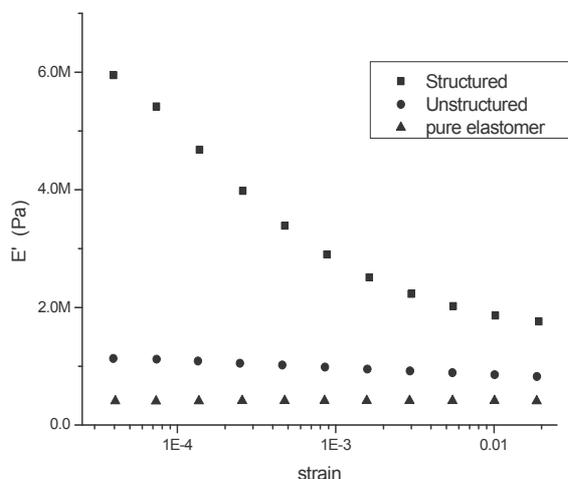


Figure 8 - Module de conservation  $E'$ ,  $\nu=5\text{Hz}$

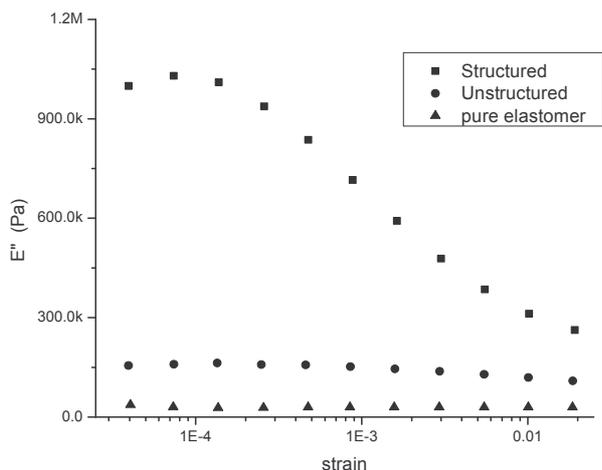


Figure 9 - Module de perte  $E''$ ,  $\nu=5\text{Hz}$

Lors des sollicitations, les fortes contraintes locales au niveau du gap interparticulaire induisent des microcavités au sein de l'élastomère ou des décollements entre la matrice et les particules. Ces micro-endommagements sont sans doute responsables de l'accroissement de la dissipation observée dans le composite structuré. En effet, ce phénomène est amplifié par la structuration en chaînes des particules, qui en réduisant l'espacement entre charges augmente considérablement l'intensité des contraintes au niveau de l'espace interparticulaire.

#### 4. Conclusion

La structuration en chaînes d'un élastomère chargé grâce à un champ magnétique crée un composite à pseudo-fibres. L'effet renforçant est nettement présent lors de tractions uniaxiales. Le comportement d'un tel matériau a pu être modélisé en statique. Les essais dynamiques ont mis en évidence une dissipation d'énergie bien plus forte que pour le composite isotrope. Pour modéliser ce phénomène, une démarche similaire au cas statique a été établie, avec une hypothèse de décollement de l'élastomère des particules pour expliquer la diminution de module élastique que nous observons au cours de l'élongation [7].

[1] KRISHNASWAMY, BEATTY, "The Mullins effect in compressible solids", *International Journal of Engineering Science*, **38**, 1397-1414, (2000)

[2] GOVINDJEE, SIMO, "Mullins' effect and the strain amplitude dependence of the storage modulus", *International Journal of Solids Structures*, vol 29, 14-15, 1737-1751 (1992)

[3] MOSHEV, KOZHEVNIKOVA, "Unit cell evolution in structurally damageable particulate-filled elastomeric composites under simple extension", *J. Adhesion*, 55, 209-219 (1996)

[4] CHRISTENSEN, « Mechanics of composite materials »

[5] HILTON, YI, "Analytical formulation of optimum material properties for viscoelastic damping", *Smart Mater. Struct.*, 1, 113-122 (1992)

[6] DROZDOV, DORFMANN, "The Payne effect for particle-reinforced elastomers", *Polymer Engineering and Science*, 42, 3, 591-604 (2002)

[7] COUELLE, SZABO, BOSSIS, "Mechanical characteristics of an elastomer filled with particles organized in chain-like structure", en préparation.

# Propriétés rhéologiques des mousses de forage

Benjamin Herzhaft\* et Sarkis Kakadjian\*\*

\* Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison

\*\* PDVSA-INTEVEP, Caracas, Venezuela

**Résumé :** Le forage Underbalanced consiste à forer des puits pétroliers avec une pression dans le puits inférieure à la pression de la formation rocheuse. Cette technique particulière nécessite des équipements spécifiques et l'emploi de fluides de forage allégés comme les mousses. La difficulté principale liée aux mousses de forage est de calculer les pertes de charge en écoulement avec un fluide compressible et donc de connaître les caractéristiques rhéologiques de la mousse dans les différentes conditions de pression et température que l'on peut rencontrer. Dans ce but, un équipement spécifique a été construit, basé sur des mesures de perte de charge dans des tubes calibrés avec une visualisation de structure en parallèle. Différentes qualités de mousses (fraction volumique en gaz) ont été étudiées sur une large gamme de pressions et températures (jusqu'à 50 bar et 90°C) en déterminant à chaque fois la structure du fluide étudié (distribution de tailles de bulles). Les profils rhéologiques obtenus ont été analysés en utilisant des modèles de suspensions, de fluides aérés ou de mousses.

**Mots-clés :** Mousses aqueuses, loi de comportement, fluide compressible

**Abstract:** Underbalanced Drilling is a specific drilling technique where the pressure in the well is kept at a value lower than the pressure of the rock formation. This technique requires specific equipments and use of lightened drilling fluids as foams. The major difficulty when using foam is to compute the circulating pressure drop with a highly compressible fluid, and then to know the rheological characteristics of the fluid in different conditions of pressure and temperature. For this purpose, a specific apparatus has been built, based on pressure drop measurement along calibrated tubings with a structure visualization in parallel. Different qualities (volume fraction of gas) have been studied on a large range of pressure and temperature. The rheological profiles obtained have been analyzed using different viscosity models for dispersed systems.

## 1. Introduction

Les fluides aérés et les mousses aqueuses sont utilisés comme fluides de forage par l'industrie pétrolière lors d'opérations de forage Underbalanced. Cette technique de forage non conventionnelle consiste à forer en maintenant une pression dans le puits inférieure à la pression de la formation rocheuse. Les applications sont principalement les champs dit matures, champs déjà en production depuis plusieurs années qui sont reforés et où la pression du gisement a fortement baissé de telle sorte que l'emploi de fluides de forage classiques en conditions overbalanced conduirait à un endommagement conséquent ou à une fracturation de la formation. Pour atteindre ces faibles pressions dans le puits, des fluides allégés tels que les mousses où les boues aérées sont utilisées. Les mousses sont particulièrement efficaces du fait des très faibles densités qu'il est possible d'atteindre tout en conservant une excellente capacité de remontée des déblais rocheux. Cependant, une des difficultés majeures de l'emploi des mousses de forage est l'estimation et le contrôle des pressions de fond de puits. Calculer les pertes de charge en écoulement avec un fluide compressible jusqu'à des pressions et des températures très importantes n'est pas simple, et

pour cela il est indispensable de disposer d'une loi de comportement rhéologique fonction de la quantité de gaz, de la température et de la pression. La plupart des études expérimentales de la rhéologie des mousses (voir références [1], [2]) pour une synthèse bibliographique) montrent qu'elle se comporte comme un fluide non-newtonien rhéofluidifiant dont la courbe d'écoulement peut être décrite par une loi en puissance, une loi type plastique de Bingham ou une loi type Herschel-Bulkley (voir [1] et [2]). Les mesures en pression et en température sont peu nombreuses et il n'existe pas à l'heure actuelle de loi de comportement universellement acceptée permettant de calculer les pertes de charge en écoulement dans le puits.

Ce travail décrit une partie d'un programme d'étude de la rhéologie et de la structure de mousses aqueuses de forage. Un équipement spécifique a été utilisé, permettant de faire circuler la mousse dans des tubes calibrées en conditions de haute pression et température. Les courbes d'écoulement obtenues sont analysées en utilisant différents modèles rhéologiques de suspensions et d'émulsions concentrées.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Rhéomètre à recirculation.

Une "boucle de recirculation" (Figure 1) est utilisée pour caractériser le comportement rhéologique et la structure de mousses aqueuses de forage à différentes conditions de qualité (fraction volumique de gaz), pression, température, cisaillement, et injection de contaminants.

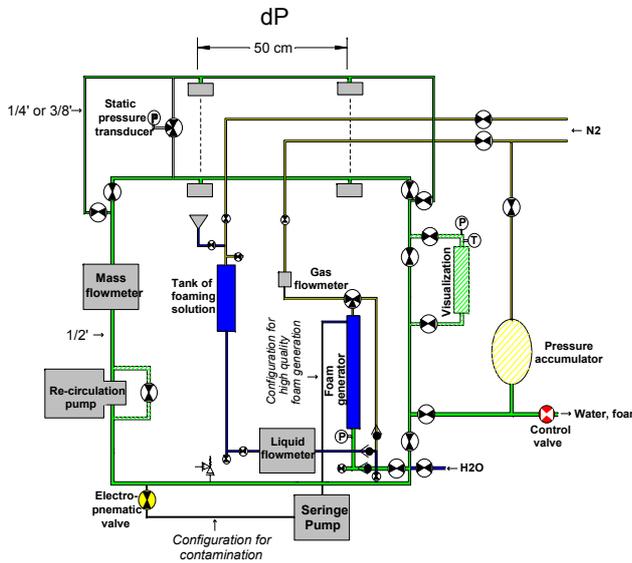


Fig. 1: Boucle de circulation pour la caractérisation rhéologique des mousses de forage.

Le générateur de mousses est composé d'un réservoir de liquide moussant (1,85 L) relié à une pompe seringue et d'une bouteille d'azote qui permettent de co-injecter à un débit connu le liquide moussant et le gaz à travers un empilement de billes de verres contenues dans un cylindre creux.

La partie mesures est constituée principalement de trois tubes calibrés en parallèle (1/2, 3/8 et 1/4 de pouces) dont les dimensions ont été préalablement vérifiées avec des liquides newtoniens. Une pompe à engrenage est utilisée pour faire circuler le fluide dans la boucle à différents débits. Deux capteurs de pression différentiels sont placés sur chaque tube de mesure et permettent de mesurer les pertes de charge sur une longueur horizontale de 50 cm. La pression statique est mesurée par différents manomètres (avant et après la pompe de re-circulation et avant la partie mesure). Un débitmètre Coriolis Micromotion Elite Model CMF050 mesure en continu : le débit de la mousse (entre 0 et 1,89 l/s), la densité (avec une précision de 0,005 g/cc) et la température (avec une précision de 0,1 °C).

### 2.2. Procédure de mesure

Le liquide moussant utilisé est une solution de tensioactif (0,1 à 0,5 %) et de polymère hydrosoluble (0,5 %) déjà utilisée pour des

opérations de forage. Les qualités de mousse évaluées se situent entre 20 et 85% (fraction volumique en gaz). Les pressions statiques sont entre 10 et 50 Bars et les températures entre 24 et 75 °C (la boucle est placée dans une étuve dont la température est contrôlée à 0,1°C près).

Après formation de la mousse aux qualités, pressions et températures désirées, le fluide est d'abord cisailé au cisaillement maximum puis différents débits décroissants sont appliqués pendant 15 minutes au minimum pour obtenir une mousse homogène avec des mesures stables de densité, pression différentielle et débit. Une cellule en saphir de volume 127 cm<sup>3</sup> est montée en dérivation sur la boucle de circulation. Par l'intermédiaire d'une caméra CCD connectée à un ordinateur et pilotée par un logiciel d'analyse d'image (Optimas 6.5), il est possible d'enregistrer et de traiter des images de la mousse et d'obtenir ainsi la distribution de tailles de bulles pour chaque condition de mesure.

### 2.3. Caractérisation du comportement rhéologique

La mousse est cisailée à chaque débit un temps suffisant pour être dans des conditions stationnaires (stabilité de la structure et des mesures de pertes de charge).

Le gradient de cisaillement apparent est déterminé à partir du débit selon : 
$$\dot{\gamma}_{(Obs.)} = \frac{4 Q}{\pi r^3} \quad (1)$$

Q étant le débit volumétrique et r le rayon interne du tube de mesure.

La contrainte à la paroi est alors déterminée selon :

$$\tau_w = \frac{\Delta P r}{2 l} \quad (2)$$

$\Delta P$  étant la pression différentielle mesurée sur la longueur l de mesure (0,5 m). Les profils rhéologiques apparents sont ainsi déterminés sur deux diamètres de tube différents (1/2 et 3/8 de pouces). Si une différence est observée pour les mêmes conditions de mesure, c'est l'indication de l'existence d'un glissement à la paroi. Dans ce cas, les profils sont corrigés en utilisant le modèle d'Oldroyd-Jastrzebski ( voir (3) pour l'application de ce modèle aux mousses) qui suppose que le glissement à la paroi varie comme l'inverse du carré du diamètre des tubes. Enfin, l'obtention d'une loi de comportement (nécessaire pour le calcul des pertes de charge en écoulement forage) nécessite d'appliquer des méthodologies pour prendre en compte le caractère non-newtonien du fluide. A cet effet, une loi de comportement type Hershell-Bulkley est supposée et la variation de la contrainte

le long du diamètre du tube est intégrée par un calcul itératif.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Influence de la qualité

La figure 2 représente les profils rhéologiques apparents ainsi obtenus pour différentes qualités de mousse à une pression de 50 Bars (les mesures ont été effectuées à 10, 25 et 50 Bars).

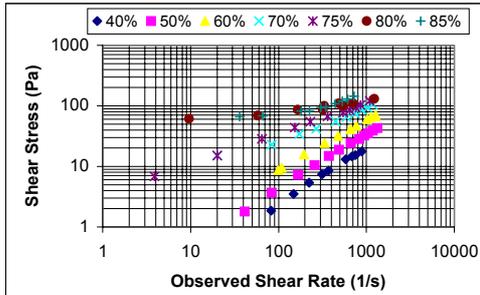


Fig.2: Propriétés rhéologiques apparentes, tube de diamètre ½ pouce, 24°C, 50Bars.

Comme attendu, plus la fraction volumique en gaz est importante, plus la viscosité augmente (et en particulier le seuil d'écoulement apparent). Il est possible de distinguer, particulièrement à haute pression, une différence de comportement pour des qualités inférieures ou supérieures à 60%. A partir de ces données mesurées sur les tubes de ½ et 3/8 pouces, une loi de comportement type hershell-Bulkley est déterminée pour chaque mousse en appliquant les méthodologies de suppression du glissement et de prise en compte du caractère non-newtonien du fluide. Les lois de comportement ainsi obtenues peuvent être comparées à des modèles de viscosité de systèmes dispersés.

#### 3.2. Analyse des profils rhéologiques pour les faibles qualités

Une mousse aqueuse peut être considérée comme une émulsion gaz dans liquide. L'effet du rapport de viscosité  $\lambda$  entre les phases internes et externes pour des émulsions de fraction volumique  $\phi$  inférieure à 0,5 est prédit par le modèle de Taylor et Mooney (dans Prud'Homme & Khan (1))

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \text{Exp}\left(\frac{k\phi}{1-\phi}\right) \quad (8) \text{ avec } k = 2.5 \frac{0.4 + \lambda}{1 + \lambda} \quad (9)$$

Dans le cas des mousses où  $\lambda \approx 0$  et en prenant en compte le caractère rhéofluidifiant de la phase continue, nous obtenons:

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \exp\left(\frac{\phi}{1-\phi}\right) \quad (10)$$

Pour des mousses de qualité inférieure à 60%, ce modèle d'émulsion dispersé rend très bien compte des résultats expérimentaux obtenus.

#### 3.3. Analyse des profils rhéologiques pour les fortes qualités

L'un des modèles de pertes de charge les plus utilisés par l'industrie est le modèle de Valko-Economides (4). Une variable adimensionnelle est utilisée: le facteur d'expansion  $\varepsilon$  défini comme le rapport de la densité du liquide sur la densité de la mousse dans les conditions d'étude ( $\varepsilon = \rho_l / \rho_f$ ). Un modèle rhéologique type loi de puissance est utilisé, et Valko & Economides montrent que les courbes d'écoulement à différentes conditions de pression et température peuvent se caler sur une unique courbe maîtresse reliant la contrainte réduite ( $\tau/\varepsilon$ ) et le cisaillement réduit ( $\dot{\gamma}/\varepsilon$ ):  $\tau/\varepsilon = f_{ve}(\dot{\gamma}/\varepsilon)$  (11)

Cette approche a été appliquée aux données expérimentales obtenues. Après normalisation, il est impossible de déduire une courbe maîtresse de ces données, contrairement à ce qu'ont pu obtenir d'autres études. Une explication de cette différence peut être liée au changement de structure de la mousse. Dans notre système expérimental, les mesures sont réalisées pour chaque gradient de cisaillement en régime stationnaire: la structure de la mousse a le temps de se développer et de s'équilibrer dynamiquement. La figure 3 suivante représente l'influence du temps de cisaillement (120 s-1) sur la structure de la mousse. Il apparaît qu'il faut au minimum 15 minutes pour que la structure (et corrélativement la contrainte mesurée) soit stabilisée. Pour les mêmes conditions de cisaillement, il faudrait au minimum 204 mètre de longueur d'écoulement avec un rhéomètre "mono-passe" (c'est à dire sans recirculation) pour obtenir la même structure équilibrée.

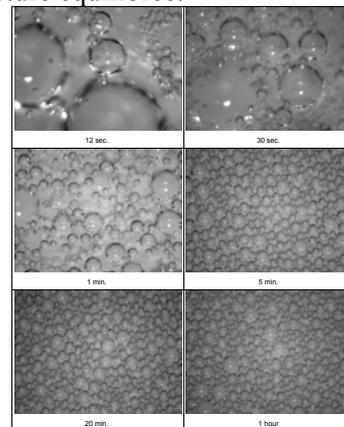


Fig.3 Influence du temps de cisaillement sur la structure de la mousse , 120 s-1, qualité 75%, 24°C, 25 Bars

A des qualités de mousse supérieures à 60 %, nous obtenons des profils rhéologiques présentant des seuils d'écoulement important (spécialement à haute pression). La structure de la mousse va jouer un rôle

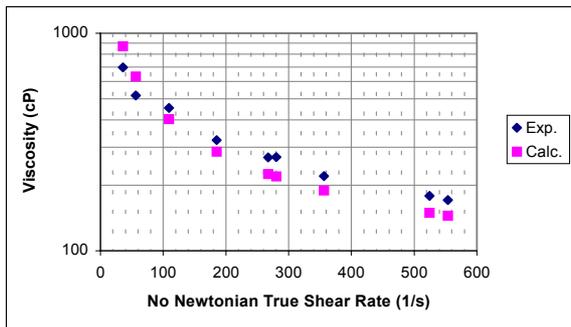
important sur les propriétés rhéologiques pour ces fortes fractions volumiques. Le modèle de Princen & Kiss (5) développé pour les émulsions concentrées prend en compte le nombre capillaire qui dépend de la taille des gouttes ( $d_{sv}$  diamètre de Sauter) et de la tension interfaciale ( $\sigma$ ) :

$$Ca = \eta_c d_{sv} \dot{\gamma} / 2\sigma \quad (12)$$

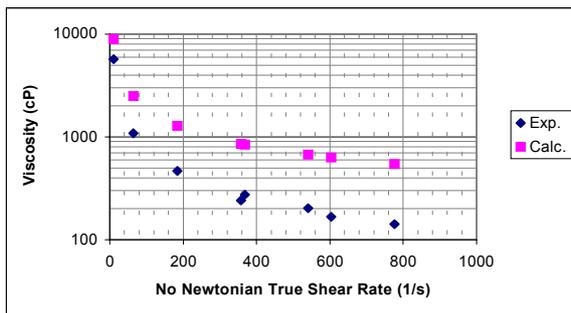
La viscosité du système s'écrit alors:

$$\eta = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + 32(\phi - 0.73)\eta_c Ca^{-1/2} \quad (13)$$

avec  $\tau_y$  le seuil d'écoulement (déterminé expérimentalement ici),  $\phi$  la fraction volumique et  $\eta_c$  la viscosité de la phase continue. Sur la figure 6 sont représentés les viscosités calculées en utilisant le modèle de Princen & Kiss et les profils rhéologiques expérimentaux. Il apparaît que pour des qualités de 75%, la concordance est excellente et est moins bonne pour des qualités supérieures, spécialement à haut gradient de cisaillement. Il faut remarquer que la distribution de taille des bulles est globalement monodisperse pour une mousse de qualité 75% mais devient extrêmement polydisperse pour des qualités supérieures (cf. figure 7).



a)



b)

Fig. 6: Profils rhéologiques expérimentaux et modèle de Princen & Kiss, 50Bars, 24°C, a) 75%, b) 85%

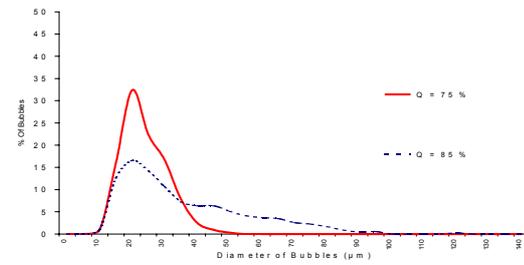


Fig.7: Distribution de tailles de bulles, 50 Bars, 24°C.

#### 4. Conclusion

Les propriétés rhéologiques de mousses de forage ont été caractérisées en condition de pression et température en utilisant un rhéomètre à recirculation spécialement construit à cet effet. Les mesures apparentes sont analysées en utilisant un modèle de glissement et en considérant le caractère newtonien du fluide. Les lois de comportements ainsi obtenues sont comparées à différents modèles de viscosité de milieux dispersés. Une distinction doit être faite entre les mousses de faible et forte qualité. A faible qualité (<60%), un modèle d'émulsion diluée est satisfaisant pour le décrire le comportement rhéologique. A forte qualité (>60%), les bulles ne sont plus séparées et se déforment. L'aire interfaciale augmente et la distribution de taille ainsi que la tension interfaciale vont influencer sur la rhéologie. Les résultats expérimentaux sont alors bien décrits par un modèle d'émulsion concentrée prenant en compte le nombre capillaire (Princen & Kiss (5)), tant que la répartition de taille des bulles reste globalement monodisperse. Ces résultats montrent bien que les modèles classiquement utilisés en forage sont insuffisants pour prendre en compte de manière réaliste la rhéologie des mousses concentrées.

- [1] Prud'homme R.K. & Khan S.A., "Foams, theory, measurements and applications", Surfactant science series, volume 57, 1996.
- [2] Herzhaft B., "Rheology of aqueous foams: a literature review of some experimental works", Oil & Gas Science and Technology, 54, 5, 587-596, (1999).
- [3] Herzhaft B., "Correlation between transient shear experiments and structure evolution of aqueous foams", J. Coll. Interf. Sci. 247, 412 (2002)
- [4] Enzendorfer C., Harris R.A., Valko P., Economides M.J., Fokker P.A., Davies D.D., "Pipe viscometry of foams", Journal of Rheology, 39(2), 345-358, (1995).
- [5] Princen H.M. and Kiss A.D., "Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions IV. An Experimental Study of Shear Viscosity and Yield Stress of Concentrated Emulsions" J. Coll. Interf. Sci., 128 (1988) 176.

# Structuration dynamique de pâtes granulaires

D. Lootens<sup>1,2</sup>, P. Hébraud<sup>2</sup>, E. Lécolier<sup>1</sup>, A. Audibert-Hayet<sup>1</sup> et H. Van Damme<sup>2</sup>

(1) Institut Français du pétrole, 1 et 4 Avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex, France

(2) Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris cedex 05, France

**Résumé :** Nous analysons les conditions dans lesquelles une dispersion concentrée de grains de ciment ou de billes de silice –colloïdales ou non– passe d’un comportement rhéofluidifiant à un comportement rhéoépaississant et, éventuellement, bloquant (jamming). La déstructuration (partielle et partiellement réversible), sous l’action du cisaillement, des amas formés sous l’action de forces physico-chimiques attractives est le mécanisme classique évoqué pour le premier comportement. La formation d’amas ou de chaînes de contacts frottants, sous l’action des forces hydrodynamiques, est le mécanisme évoqué pour le second. Nous montrons que l’apparition de ce régime de « jamming » va de pair avec des fluctuations géantes de contraintes, avec une statistique caractéristique des événements critiques auto-organisés. La simultanéité des fluctuations des efforts normaux et des efforts tangentiels suggère fortement que la formation de chaînes de contacts frottants est à l’origine du phénomène.

**Mots-clés :** Ciment, suspensions concentrées, pâtes, rhéo-fluidification, rhéo-épaississement, jamming

**Abstract:** When submitted to shear, a concentrated suspension like a cement slurry exhibits a rich variety of behaviors. Shear-thinning is one, well documented in cement slurries and in many colloidal suspensions. It is most of the time assigned to the shear-induced breakdown of aggregates. Much more surprising is the phenomenon of shear-thickening, observed in concentrated slurries of ground quartz for instance. Here we report about a related phenomenon: shear-induced jamming. When sheared above a critical stress, the suspension may eventually stop flowing. Our experimental system is a model slurry composed of monodisperse spherical silica particles with particle size between 400 nm and 2.5  $\mu\text{m}$  and volume fraction between 35 and 48%. We study the stress response of this system to a steady imposed shear rate. We show that, in a small range of concentrations and shear rates, stress exhibits giant fluctuations. The amplitude of these fluctuations is distributed according to a power law distribution, up to the onset of a new branch of flow with much higher viscosity. This leads to an excess of high amplitude fluctuations with a well-defined periodicity. Since the normal stress induced close to the jamming transition fluctuates in phase with the tangential stress there are good reasons to believe that solid friction is involved in the jamming transition. In fact, concentrated slurries seem to exhibit the essential features of self organized systems, very much like avalanches and earthquakes.

## 1. Introduction

Nous nous intéressons aux propriétés rhéologiques des suspensions granulaires et des coulis de ciment en particulier. Selon l’état de défloculation du système, ces coulis ou ces pâtes peuvent présenter un comportement soit rhéofluidifiant soit rhéoépaississant, soit même se bloquer. S’il reste peu de zones d’ombre en ce qui concerne la rhéofluidification, il est loin d’en être de même pour le rhéoépaississement ou le blocage (« jamming »). Notre étude vise à comprendre les conditions de passage d’un régime à l’autre, en reliant chacun d’eux, d’une part à la structure initiale du milieu au repos et, d’autre part, à sa structuration ou sa

déstructuration sous l’action des forces hydrodynamiques.,

Compte tenu de la complexité tant physique (polydispersité, polymorphisme) que chimique (caractère polyphasique, réactivité chimique) des ciments, nous avons également abordé le problème en utilisant un système modèle de particules sphériques et monodisperses de silice.

Après avoir montré la similitude de comportement entre les coulis de ciment et notre système modèle, nous montrerons que, lors de la transition vers le blocage, la contrainte présente des fluctuations géantes pour les grandes fractions volumiques en particules et pour une certaine gamme de taux de

cisaillement. La distribution en taille et la fréquence de ces fluctuations présentent des caractéristiques bien particulières, qui rapprochent cette transition d'autres phénomènes critiques [1].

## 2. Matériels et méthodes

Nous avons utilisé un ciment portland CPA fourni par la société Italcementi. L'agent dispersant superplastifiant commercial de type polycarboxylate. D'autre part, nous avons utilisé des particules de silice monodisperses synthétisées par une méthode de type Stöber [2], avec des diamètres allant de 100nm à 2.5µm (figure 1). La taille des particules a été mesurée par microscopie électronique à balayage.

Les mesures de rhéologie à contrainte imposée sont réalisées avec un instrument AR1000, en géométrie cône/plan (50mm, 2°). Les expériences à vitesse imposée ont été réalisées avec un appareil Rheometrics RFSII en géométrie couette de diamètre extérieur de 17.5mm et d'entrefer 0,25mm.



Figure 1 : Billes de silice monodisperses de 1.5µm (observation au microscope confocal, 45\*45µm)

## 3. Ciment vs système modèle et colloïde vs granulaire

Une pâte cimentaire, sans aucun ajout de superplastifiant, présente une structure floculée. Cette structure lui confère des propriétés mécaniques de gel très fragile ( $G' > G''$ ). [3]. Comme attendu, la viscosité d'une telle pâte cimentaire diminue avec le taux de cisaillement, ce que l'on attribue à la destruction du gel ou plus généralement des agrégats de particules sous écoulement.

Si l'on empêche la floculation des particules de ciment en ajoutant un superplastifiant, on observe au contraire une augmentation de la viscosité, au-delà d'un certain taux de cisaillement [4]. Ce rhéo épaissement est bien connu dans les suspensions de maïzena ou dans les suspensions concentrées de grains de quartz. La figure 2 représente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement en

échelle bilogarithmique. La diminution de la viscosité avec l'ajout de superplastifiant reflète l'effet défloculant du polymère. Nous passons d'un régime rhéofluidifiant à un régime rhéo épaisissant lorsque les particules de ciment ne sont plus agrégées.

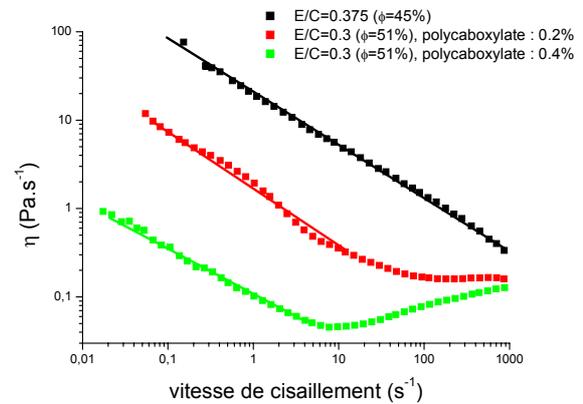


Figure 2 : effet de l'ajout de superplastifiant sur la rhéologie d'une pâte cimentaire fraîche.

Globalement, ce comportement se retrouve avec les suspensions monodisperses de billes de silice, mais les détails dépendent du domaine –colloïdal ou non– dans lequel se situent les particules. La figure 3 représente l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement, en géométrie couette, pour une suspension de billes de 1000 nm (diamètre), dans une gamme de fractions volumiques allant de 35% à 50%. On voit nettement l'apparition d'une transition vers un régime de (beaucoup) plus haute viscosité à haute vitesse de cisaillement, pour autant que la fraction volumique soit suffisante. Nous y reviendrons.

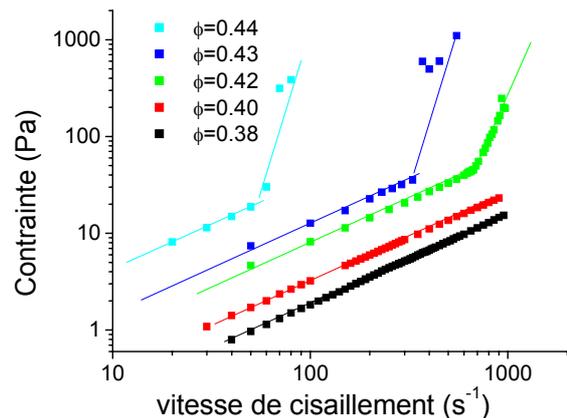


Figure 3 : Effet de la fraction volumique des particules de silice de 1000nm sur l'évolution de la contrainte moyenne en fonction de la vitesse de cisaillement

La même expérience a été réalisée avec des billes de 100, 400, 700, 1000, 1500 et 2500 nm de diamètre. Dans le régime initial, à faible vitesse de cisaillement, la contrainte évolue dans tous les cas suivant une loi de puissance, quelle que soit la

fraction volumique :  $\sigma \sim \dot{\gamma}^\alpha$ . L'exposant dépend de la taille des particules. Il passe de 0.5 pour les plus petites à 1 pour les particules de 2.5  $\mu\text{m}$  (figure 4), ce qui traduit le passage d'un régime rhéofluidifiant à un régime Newtonien. La rhéofluidification étant généralement attribuée à la rupture progressive des amas de particules à mesure que les contraintes visqueuses qui s'exercent sur eux augmentent. Ce résultat indique que les amas de grosses particules sont particulièrement fragiles (et se détruisent sous le moindre cisaillement) ou, tout simplement, n'existent pas. Ceci correspond bien au passage du domaine colloïdal, dans lequel les particules, si elles ne sont pas stabilisées, flocculent, au domaine granulaire dans lequel, compte tenu de la taille et de la masse volumique des particules, le nombre de points de contact est insuffisant pour assurer la solidité d'un édifice flocculé (du moins avec des forces de Van der Waals).

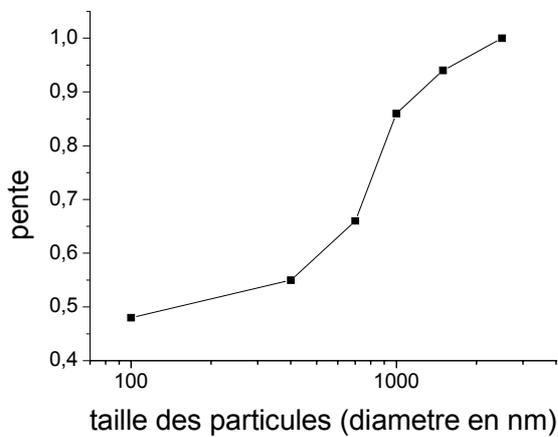


Figure 4 : Effet de la taille des particules sur l'évolution de la pente de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement.

#### 4. Transition de blocage sous écoulement

La variation systématique de la taille des particules, de la fraction volumique et des conditions rhéométriques permet de construire un « diagramme de phase » dynamique (figure 5). Nous avons imposé une contrainte sinusoïdale à une fréquence de 1Hz. Lorsque la contrainte est suffisamment faible, nous avons une réponse élastique, typique d'une phase gel (figure 6). Au delà d'une certaine contrainte, la suspension passe en écoulement (phase liquide). La contrainte de transition entre ces deux états est prise au croisement des modules élastique  $G'$  et de perte  $G''$ . Elle évolue exponentiellement avec la fraction volumique et est d'autant plus faible que la taille des billes est grande.

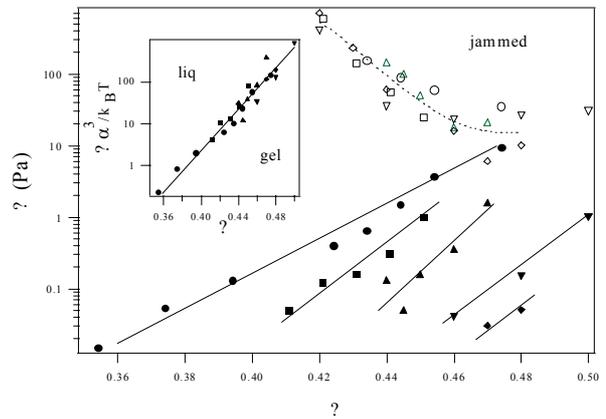


Figure 5 : Diagramme de phase dynamique pour cinq tailles de particules [400nm (●), 700nm (■), 1 $\mu\text{m}$  (▲), 1.5 $\mu\text{m}$  (▼) et 2.5 $\mu\text{m}$  (◆)]. Les symboles pleins délimitent les phases gel de liquide, alors que les creux délimitent les phases liquide et jammed. L'encart représente la frontière entre liquide et gel avec la contrainte réduite (cf. texte).

Comme la théorie le prévoit [5], la transition entre les phases liquides et gel, à lieu à la même contrainte réduite  $\sigma a^3 / k_B T$ , où  $a$  est le rayon des particules et  $k_B T$  est l'énergie d'activation thermique (cf. encart de la figure 5). La transition entre les phases gel et liquide est donc gouvernée par les forces interparticulaires.

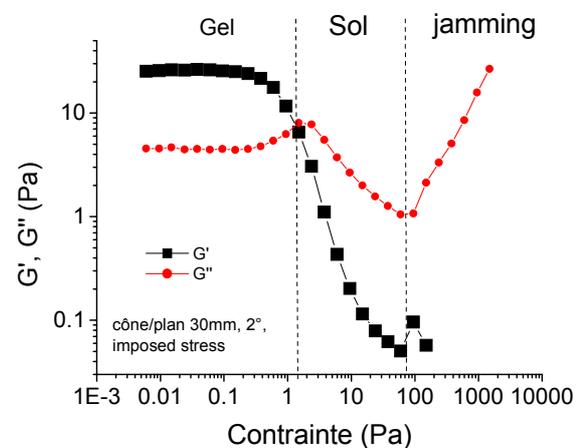


Figure 6 : Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la contrainte de cisaillement. Cône plan, 1Hz.

Si l'on augmente encore la contrainte, on voit apparaître une contrainte critique au-delà de laquelle le module de perte  $G''$  (et donc la viscosité) augmente brutalement. La contrainte critique à laquelle la viscosité augmente brutalement caractérise une nouvelle transition entre l'état liquide et un état que l'on peut qualifier de « bloqué » ou de « gêné » (jammed). Le jamming apparaît à une fraction volumique d'autant plus faible que la fraction volumique est grande (mais ceci dépend du mode du type d'essai rhéométrique). A haute fraction volumique, la phase liquide

disparaît et il devient impossible de distinguer la phase gel de la phase d'encombrée. Un point révélateur est qu'il n'est pas possible de mettre sur une même courbe maîtresse les contraintes critiques de la transition gel/jamming. Ceci implique que cette transition ne repose pas sur les fluctuations thermiques mais qu'elle est gouvernée par le volume libre de la suspension.

L'examen détaillé de la transition révèle des caractéristiques intéressantes. Appliquons un taux de cisaillement constant et suivons l'évolution temporelle de la contrainte. Dans la phase « liquide », la contrainte est bien définie avec de faibles fluctuations, bien décrites par un bruit gaussien de faible amplitude (figure 7). Cette situation change significativement lorsque l'on atteint le taux de cisaillement critique entre l'état liquide et l'état encombré. Des fluctuations nettement plus importantes se superposent aux fluctuations gaussiennes précédentes et vont en s'accroissant à mesure que le cisaillement se fait plus rapide. La distribution de contraintes perd son caractère gaussien et s'étend vers les fortes valeurs. Bientôt, ces fluctuations deviennent géantes et atteignent sporadiquement, à leur sommet, un nouvel état de très forte viscosité. Finalement, à cisaillement plus rapide encore, le système se retrouve en permanence dans cet état, avec des fluctuations qui redeviennent gaussiennes. Tout au long de ce processus, la comparaison de la contrainte moyenne et de la contrainte la plus probable (figure 8) permet de distinguer l'état de faible viscosité de l'état encombré, de haute viscosité.

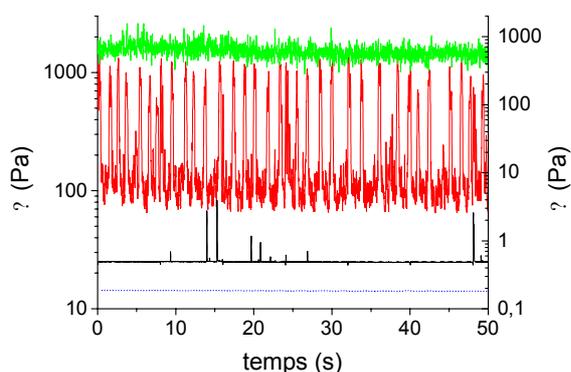


Figure 7 : Evolution temporelle de la contrainte pour quatre taux de cisaillement (du haut en bas : 80, 190, 1000 et 2200s<sup>-1</sup>(axe de droite)), pour des particules de 700nm à une fraction volumique de 43%.

Enfin, dernier point remarquable, l'examen des efforts normaux montre que leurs fluctuations sont du même type que celles des efforts tangentiels et – qui plus est – qu'il y a simultanéité, pour celles qui sortent du bruit gaussien. Ceci est une indication forte que le blocage ou la gêne à l'écoulement que l'on peut observer à vitesse de cisaillement élevée et

à forte fraction volumique est dû à des chaînes de particules capables de transmettre des efforts de compression.

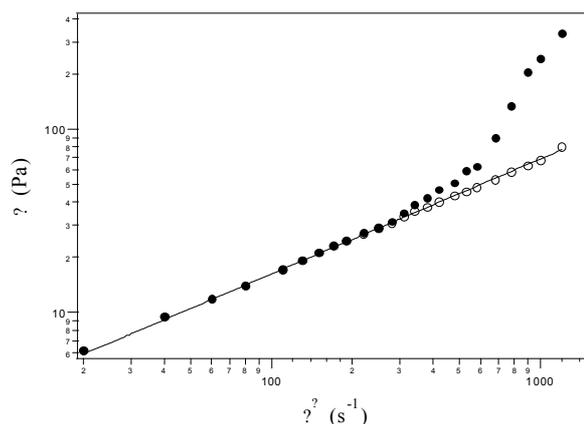


Figure 8 : Contrainte en fonction du taux de cisaillement (même suspension qu'à la figure 7). Les symboles pleins représentent la valeur moyenne de la contrainte et les creux représentent la contrainte la plus probable. La ligne est une régression linéaire de la contrainte dans le régime « liquide ». L'écart des points noirs par rapport à cette ligne représente la contrainte résultant des incursions dans le régime « bloqué ».

#### 4. Conclusion

Les résultats résumés ici montrent la diversité des structures et des comportements observables dans les dispersions concentrées. Si la rhéofluidification est le comportement normal des suspensions floculées, formées d'objets mous, le rhéoépaississement et, éventuellement, le blocage (transitoire ou permanent) est le comportement attendu dans les assemblées denses d'objets durs et frottants.

[1] Lootens D, Van Damme H, Hebraud P. Giant stress fluctuations at the jamming transition, Phys. Rev. Lett. 90 (17): Art. No. 178301  
 [2] Stöber, J. Colloid Interface Sci. 26, 62-69, 1968  
 [3] Nachbaur L., Cement and concrete research, 31 (2001), 183–192.  
 [4] M. Cyr, Cement and Concrete Research 30 (2000) 1477-1483.  
 [5] Russel W.B., Colloidal Dispersions (Cambridge University Press), 1989.

# Phases Cristal Liquide Induites par Cisaillement

L. Noirez, P. Baroni

Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CE-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

**Résumé :** Nous décrivons l'apparition de transition de phases induites par cisaillement dans les polymères cristaux liquides, phénomène jusqu'ici méconnu dans les fondus de polymères. Nous illustrons ce phénomène en prenant pour exemple un polyacrylate cristal liquide de faible poids moléculaire.

**Mot-Clés :** Phases induites, phénomènes non-linéaires, fondus, cristal liquide.

**Abstract :** Shear induced phase transitions have been identified in the melts of liquid crystalline polymers. The non-linear behaviour of a low molecular weight melt of LC-polyacrylate is characterised.

## 1. Introduction

Sous l'action d'un champ de cisaillement, certaines molécules acquièrent de nouvelles propriétés dynamiques. Ainsi en partant d'une phase isotrope thermodynamiquement stable, le cisaillement peut théoriquement induire l'apparition d'une phase ordonnée<sup>1</sup>. Jusqu'à présent, la mise en évidence d'une transition telle que la transition isotrope-nématique ne concernait que les solutions de micelles géantes<sup>2</sup>. Nous avons pu récemment observer et montrer la généralité de ce phénomène dans le cadre des cristaux liquides thermotropes de haut poids moléculaire<sup>3</sup>. Les polymères cristaux liquides sont des fondus thermotropes constitués d'une chaîne de polymère classique sur laquelle sont greffées latéralement des molécules mésomorphes (Fig.1). Leur caractère mésomorphe se révèle par l'apparition thermodynamiquement activée de phases de symétrie plus ou moins élevées. En abaissant la température, un tel système peut transiter d'une phase **isotrope**, i.e. sans ordre à grande distance, comparable à un liquide, vers une phase **nématique**, pour laquelle l'ensemble des molécules mésomorphes s'aligne suivant une même direction (directeur). L'existence de cette direction privilégiée induit l'apparition d'un deuxième indice de réfraction optique, d'où émergence de biréfringence.

Pour un système qui transite spontanément à une température  $T_{NI}$  entre une phase isotrope ( $T > T_{NI}$ ) et une phase nématique ( $T < T_{NI}$ ), il est théoriquement prévu de pouvoir induire à  $T > T_{NI}$ , à partir d'un taux de cisaillement critique  $\gamma^*$ , l'apparition d'une phase de type nématique au sein de la phase isotrope. L'hypothèse sous-jacente est que le taux de cisaillement doit atteindre le temps de vie des fluctuations prétransitionnelles ( $\tau_{fluctuations} \approx 1/\gamma^*$ ), fluctuations qui persistent juste au dessus de la température de transition I-N. Dans le cas des

cristaux liquides de bas poids moléculaire, les temps de vie en phase isotrope sont courts et le taux de cisaillement nécessaires sont trop élevés (de l'ordre de  $10^6 s^{-1}$ ) pour être expérimentalement accessibles. Par contre, on considère que les temps de vie dans le cas des polymères cristaux liquides, sont ralentis d'un facteur 1000 par rapport aux homologues de faible masse. L'expérience devrait être alors possible.

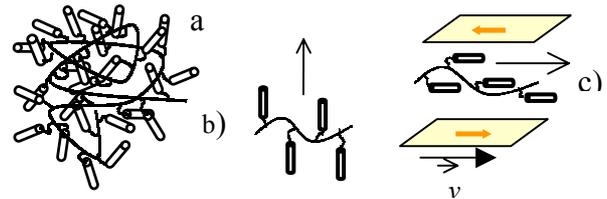


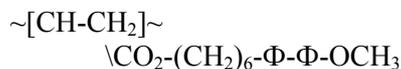
Fig.1 : Conformation à l'équilibre d'un polymère cristal liquide<sup>2</sup>: a) en phase isotrope:  $T > T_{NI}$  b) en phase nématique  $T < T_{NI}$ . Les mésogènes (direction  $\mathbf{n}$ ) sont perpendiculaires à la chaîne. c) en phase nématique induite à  $T > T_{NI}$ . La chaîne et les mésogènes s'alignent parallèlement à l'axe des vitesses  $\mathbf{v}$ .

## 2. Expériences –résultats

Les premières expériences sur les propriétés rhéologiques des polymères cristaux liquides ont permis de montrer l'existence d'un comportement non-linéaire très affirmé et inconnu jusqu'alors. Cette non-linéarité est associée à l'apparition de phases hors équilibre<sup>3,4</sup>. En phase isotrope, l'effet est particulièrement remarquable; les critères suivants ont permis l'identification de la phase nématique induite: apparition de biréfringence induite, existence d'un plateau de contrainte dans les mesures rhéologiques et singularité de la conformation de la chaîne de polymère dans cette phase<sup>2</sup>. En effet, la diffusion des neutrons aux petits angles a montré que la conformation en phase nématique induite de la chaîne principale du

polymère était étirée suivant la direction de l'écoulement (Fig.1.c). Chaîne et mésogènes sont donc orientés parallèlement à l'écoulement. Cette orientation est singulière car, dans la phase nématique thermodynamiquement stable ( $T < T_{NI}$ ), la chaîne est plutôt perpendiculaire à l'orientation des mésogènes (Fig.1.b). Le même phénomène est observé en dessous de la température de transition Isotrope-Nématique<sup>3,4</sup>. Sous cisaillement, l'orientation des mésogènes par rapport à la chaîne tourne de 90°, démontrant ainsi qu'il existe une conformation hors-équilibre propre et que les propriétés induites par écoulement vont au delà d'un simple déplacement des températures de transition<sup>2</sup>.

Nous présentons ici les résultats obtenus dans le cas d'un polyacrylate mésomorphe de masse  $M_w=24000$ , et de polydispersité  $I=2.5$ , déjà décrit dans les références 4 & 5. Sa formule chimique est :



Ce polymère présente la séquence suivante de phases :

$T_g$ - 22°C -  $S_A$ (smectique) - 89°C - N(nématique) - 116°C - I(isotrope).

Pour connaître son comportement rhéologique et caractériser l'apparition de phases induites en phase isotrope, nous avons choisi de mesurer l'évolution de la biréfringence sous cisaillement à différentes températures et pour différentes épaisseurs de cisaillement. La biréfringence est liée à l'intensité transmise par la relation :

$I/I_0 = \sin^2(\Delta n.e.\pi/\lambda)$  où  $e$  est l'épaisseur cisailée,  $\lambda$  la longueur d'onde égale à 470nm,  $\Delta n$  la biréfringence et  $I_0$  l'intensité transmise dans la configuration où les polariseurs sont parallèles. Les épaisseurs cisillées étant faible ainsi que l'indice de biréfringence, l'expression précédente peut être approximée pour donner :  $\Delta n \approx \sqrt{I/I_0} \cdot (\lambda/e.\pi)$

Les mesures ont été réalisées avec une cellule de cisaillement de type Linkam CSS450, modifiée pour améliorer la stabilité et l'homogénéité thermique (le gradient dans la fenêtre d'observation est inférieur à 0.2°C).

L'observation optique de la phase isotrope par microscopie ( $g=100$ ) entre polariseurs croisés montre l'émergence sous cisaillement d'une phase nématique, constituée d'un unique domaine, dont l'axe du directeur est orienté suivant la direction du cisaillement (voir Fig.2). Les résultats issus des

mesures de transmission optique de rhé-microscopie sont montrés sur la Fig.3.

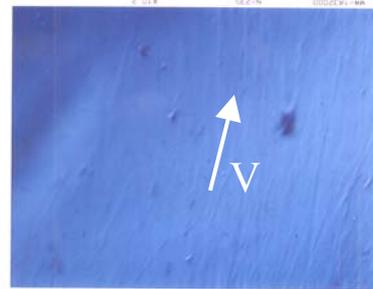


Fig.2 : Aspect de la phase induite en phase isotrope par cisaillement du PA-OCH<sub>3</sub> observé entre polariseurs croisés dans le plan (vitesse, axe neutre) avec un grossissement de 100 (cliché photographique).

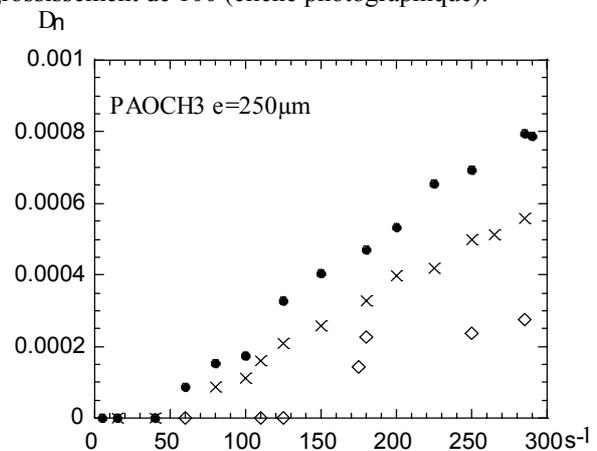


Fig.3 : Evolution de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement pour une épaisseur cisillée de 250µm à  $\Delta T=0.3^\circ\text{C}$  (●),  $0.6^\circ\text{C}$  (×) et  $0.8^\circ\text{C}$  (◇) au dessus de la température de transition Isotrope-Nématique.

Les résultats de biréfringence sont remarquables à 2 niveaux ; d'une part, le cliché montre l'uniformité de la biréfringence qui est caractéristique d'une phase orientée et non pas de l'alignement de chaînes sous étirement (ce sont les greffons cristaux liquides qui sont à l'origine de la biréfringence et non pas les chaînes). D'autre part, la non-linéarité du phénomène montre le caractère transitionnel du phénomène (équivalent à une transition I-N 1<sup>ier</sup> ordre hors équilibre), peu compatible avec la déformation élastique d'un fondu (déformation proportionnelle à la contrainte appliquée). Enfin, il ne s'agit là pas non plus de ce qui est généralement dénommé par « biréfringence d'écoulement », la loi de proportionnalité liant  $\Delta n$  au taux de cisaillement n'étant pas satisfaite contrairement à ce qui est observé dans le cas des petites molécules de cristal liquide<sup>6</sup>.

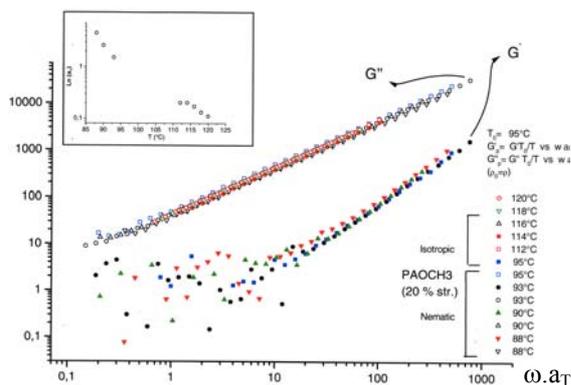


Fig. 4 : Mesures viscoélastiques (courbe maîtresse) déterminées en régime linéaire (20% déformation) pour le polymère PA-OCH<sub>3</sub> en fonction de la température en phase Isotrope et Nématique.

Des expériences de viscoélasticité ont été réalisées avec ce même polymère en fonction de la température, sur un rhéomètre de type RDAII équipé d'un four à air pulsé (EAHP – Strasbourg) (Fig.4). On montre qu'il y a superposition des modules viscoélastiques à travers la zone de transition Isotrope-Nématique. Cette observation a déjà été notée par d'autres auteurs<sup>7,8</sup>. La viscoélasticité ne permet pas de mettre en évidence l'apparition de phases induites, qui sont, par définition, issues du régime non-linéaire. Par contre, la mesure viscoélastique montre que le temps terminal du polymère en phase isotrope est inférieur à  $\tau_{\text{terminal}} < 10^{-3}$ s. Cette faible valeur est incompatible avec les taux de cisaillement nécessaires à l'apparition de la phase induite. L'apparition de la phase induite ne semble pas couplée avec cette grandeur viscoélastique.

### 3. Conclusions

Ces expériences démontrent l'impact du cisaillement à l'échelle de la réorganisation moléculaire. Les paramètres déterminant l'émergence de cette phase induite sont par contre encore inconnus. L'existence d'un plateau de contrainte (non présenté ici) dans des systèmes aussi différents que les fondus de polymères cristaux liquides et les solutions de micelles géantes (ici la variable de température joue le rôle de la concentration dans les systèmes micellaires) pourrait illustrer le caractère universel des comportements induits par cisaillement.

*Remerciements :* Les auteurs souhaitent remercier R. Muller et V. Castelletto pour leur participation aux mesures viscoélastiques.

- [1] A. Onuki, K. Kawasaki, Ann. Phys. **121** (1979) 456, P.D. Olmsted, P. Goldbar, Phys. Rev. A **41** (1990) 4578 et Phys. Rev. A **46** (1992) 4966.
- [2] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, D. Roux, Langmuir **10** (1994) 955, J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, P. Linder, Europhys. Letters **25** (1994) 521.
- [3] C. Pujolle-Robic, L. Noirez, Nature **409** (2001) 167, C. Pujolle-Robic, P.D. Olmsted, L. Noirez, Europhys. Lett. **59** (2002) 364.
- [4] V. Castelletto, P. Vigoureux, L. Noirez, Europhys. **52** (2000) 392.
- [5] L. Noirez, P. Keller, J.P. Cotton, Liq. Cryst. **18** (1995) 129.
- [6] P.G. de Gennes & J. Prost, "The Physics of Liquid Crystals" 2<sup>nd</sup> edn, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [7] Rubin, S.F., Kannan, R. M., Kornfield, J. A. & Boeffel, C., Macromol. **28**, 3521- 3530 (1995)
- [8] Zentel, R. & Wu, J., Makromol. Chem. **187**, 1727-1736 (1986).