

A LYON DU 3 AU 5 NOVEMBRE 2010

<http://gfr2010.univ-lyon1.fr>



Livre des Résumés

Comité scientifique

Christian CARROT	Univ St-Etienne
Philippe CASSAGNAU	Univ Lyon 1
Bernard CATHALA	INRA/Nantes
Colette CAZENEUVE	L'Oréal
Guylaine DUCOURET	ESPCI
Nicolas DUFAURE	Arkema
Nadia EL KISSI	Univ Grenoble
Elisabeth GUAZZELLI	IUSTI/CNRS
Isabelle HENAUT	IFP
Camille MICHON	Agroparistech
Abderrahim MAAZOUZ	INSA/Lyon
René MULLER	ECPM/Strasbourg
Vincent PELISSIER	Michelin
Jean-François TASSIN	Univ Le Mans
Paul SOTTA	CNRS/Rhodia
Vincent VERNEY	Univ Clermont-Ferrand

Comité d'organisation

Philippe CASSAGNAU
René FULCHIRON
Olivier GAIN
Flavien MÉLIS
Claire BARRÈS
Abderrahim MAAZOUZ
Jean-Charles MAJESTÉ
Christian CARROT
Jannick DUCHET-RUMEAU



Organisation

Université Claude Bernard Lyon 1
Secrétariat : FOCAL
43, bd du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex
France

Tél: 04 72 43 10 11

Courriel : gfr2010@univ-lyon1.fr



Comité local d'organisation

Coordinateur : Philippe CASSAGNAU, Université Lyon 1



Membres du comité d'Organisation :



René FULCHIRON
Olivier GAIN
Flavien MELIS
Claire BARRES
Abderrahim MAAZOUZ
Jean-Charles MAJESTE
Christian CARROT
Jannick DUCHET-RUMEAU



Les membres du comité d'organisation appartiennent au laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), Unité mixte de recherche CNRS avec les établissements de l'INSA de Lyon, de l'Université Claude Bernard Lyon 1 et de l'Université Jean Monnet de Saint Etienne

Doctorants de l'IMP associés au Comité d'Organisation

Laura AUTIN
Aline GUIMONT
Florence AVRIL
Fabien TEYSSANDIER
Nicolas DARGERÉ
Brice FIORENTINO
Marie-Claire DIB
Julien BLANCKAERT
Cédric SAMUEL
Frédéric VINCENT
Maxime PRAS
Abdoulaye GUEYE
Anthony THEVENON



Comité Scientifique



Christian CARROT	Université St Etienne
Philippe CASSAGNAU	Université Lyon 1
Bernard CATHALA	INRA de Nantes
Colette CAZENEUVE	L'Oréal
Guylaine DUCOURET	ESPCI
Nicolas DUFAURE	ARKEMA
Nadia EL KISSI	CNRS
Elisabeth GUAZZELLI	IUSTI/CNRS
Isabelle HENAUT	IFP
Camille MICHON	AgroParisTech
Abderrahim MAAZOUZ	INSA de Lyon
René MULLER	ECPM/Strasbourg
Vincent PELISSIER	Michelin
Jean-François TASSIN	Université Le Mans
Paul SOTTA	CNRS/Rhodia
Vincent VERNEY	Université Clermont-Ferrand





Mercredi 3 novembre/Amphithéâtre la Rotonde

7h30-9h00	Accueil : Enregistrement/Salle Agora
9h00-9h15	Séance d'ouverture
9h20-10h05 Ph. Coussot	Conférence invitée Jean Louis Barrat : Rhéologie et plasticité de systèmes vitreux
10h05- 10h55 Ph. Coussot	<u>Conférences orales : Méthodes rhéologiques&Ecoulements</u>
	ORALE 1 : Elasticité de type gel dans des fondus de polymères formant des verres. O. Pozo, D. Collin, H. Finkelmann, D. Rogez et P. Martinoty
	ORALE 2: Magnéto-rhéologie de matériaux nanocomposites à base de bio-polymères. A. Ponton , C. Galindo-Gonzalez
10h55-11h15	Pause
11h15-12h30 B. Vergnes	<u>Conférences orales : Méthodes rhéologiques&Ecoulements</u>
	ORALE 3 : Caractérisation de la viscoélasticité linéaire hautes fréquences de fluides structurés faiblement visqueux. D.C Vadillo et MR Mackley
	ORALE 4 : "Drag Reduction" et viscosité élongationnelle, apport de la microfluidique. K. Hamdi , I. Hénaut et B. Herzhaft
	ORALE 5: Des fluides de Boger à la récupération assistée du pétrole. J. Avendaño , B. Herzhaft, P. Coussot, N. Pannacci et P. Gateau
12h30-13h45	Déjeuner
13h45-15h00 L. Benyahia	<u>Conférences orales : Méthodes rhéologiques&Ecoulements</u>
	ORALE 6 : Evaluation de lois de comportement viscoélastiques par rhéométrie et mesures de champs d'écoulements. R. Valette , G. Boukellal, A. Durin, J.-F. Agassant
	ORALE 7 : Rhéologie d'un polycondensat sous pression de vapeur d'eau et en présence de dioxyde de carbone supercritique. V. Girard , P. Marchal et L. Choplin
	ORALE 8 : Mesure des propriétés viscoélastiques de volume par une méthode alternative de rhéologie acoustique. M. Defontaine , H. Moreschi, G. Renaud et S. Callé
15h00-15h25	Présentation Affiches (G. Ducouret et A. Allal)
15h25-15h45	Pause/Session Affiches
15h45-17h00 D. Dupuis	<u>Conférences orales : Rhéologie et surfaces</u>
	ORALE 9 : Effet d'un superplastifiant à l'interface béton/coffrage. S. Bouharoun, Y. Vanhove , C. Djelal, I. Dubois
	ORALE 10 : Propriétés viscoélastiques de particules colloïdales à l'interface air/eau, L. de Viguerie , N. Vogel, C.O. Klein, U. Jonas, D. Vlassopoulos
	ORALE 11 : Paramètres rhéologiques et physico-chimiques gouvernant l'adhésion de produits viscoélastiques à des surfaces solides. R. Sam , V. Bosc, C. Michon
17h00-18h00	Assemblée générale du GFR
18h30	Réception à l'Université Lyon 1/ Wine and cheese

Jeudi 4 novembre (matin)/Amphithéâtre La Rotonde

8h15-9h00 A. Ponton	Conférence invitée B. Vergnes : Rhéologie des nanocomposites à matrice thermoplastique : de la caractérisation de la microstructure à la prédiction de son évolution temporelle
9h00-9h50 A. Ponton	<u>Conférences orales : Systèmes nano-chargés</u>
	ORALE 12 : Rhéométrie capillaire des suspensions magnétiques. P. Kuzhir , C. Magnet et G. Bossis ORALE 13 : Organisation microscopique de particules anisométriques d'argiles naturelles en écoulement cisailé. A. M. Philippe , C. Baravian et al.
9h50-10h15	Présentation Affiches (G. Ducouret, A. Allal)
10h15-11h15	Pause/Session Affiches
11h15- 12h30 L. Choplin	<u>Conférences orales : Systèmes nano-chargés</u>
	ORALE 14 : Rhéoépaississement et hétérogénéités dans les suspensions. A. Fall, A Lemaître, D. Bonn, G. Ovarlez ORALE 15 : Structure et thermo-rhéologie de solutions concentrées de copolymère tribloc thermosensible en présence de nanoparticules anisotropes d'argile. I Boucenna , A. Mourchid et L. Royon ORALE 16 : Elaboration et mise en forme de polymères nanocomposites pour batteries au lithium. F. Bossard , N. El Kissi, F. Alloin, A. Dufresne, J-Y. Sanchez, A. D'Apréa
12h30-13h50	Déjeuner
13h50-16h00 V. Pélissier	Amphithéâtre de la Médiathèque <u>Conférences orales : Systèmes nano-chargés</u>
	ORALE 17 : Modeling the rheological behavior of CNTs suspensions. C. Cruz , F. Chinesta, G. Regnier, M. Mackley ORALE 18 : Evolution des propriétés électriques d'un PA 12 renforcé de NTC dans un écoulement en cisaillement. S. Versavaud , G. Régnier et M. Vincent ORALE 19 : Impact de la synergie entre nanotubes de carbone et noir de carbone sur les propriétés rhéologiques et électriques d'un élastomère. M. Charman , F. Léonardi, C. Bissuel, C. Derail ORALE 20 : Polymérisation in situ de nanoparticules dans un mélangeur/réacteur à écoulement élongationnel : vers un nouveau procédé d'intensification en chimie macromoléculaire, I. Souilem, B. Paci, Y. Holl, M. Bouquey, C. A. Serra et R. Muller ORALE 21 : Contrôle de morphologies de mélanges compatibilisés Polyamide 6 /Polyéthylène Haute Densité. A. Fabre , P. Sotta, L. Trouillet-Fonti
16h00	Départ pour les visites
19h30	Banquet/Pavillon du Parc Parc de la Tête d'Or

Vendredi 5 novembre/ Amphithéâtre La Rotonde	
8h15-9h00 N. El Kissi	Conférence Prix Maurice COUETTE
9h00-10h15 T. Aubry	<u>Conférences orales : Mélanges polymère/nano-charges</u>
	ORALE 22: Nanoparticules de silices modifiées à l'interface des gouttes : les émulsions de Pickering entre rhéologie et tension interfaciale. M. Boufarguine et L. Benyahia
	ORALE 23 : Localisation des charges dans des mélanges de polymères. N. Dufaure, B. Brûlé et J.F. Tassin
	ORALE 24 : Contribution de l'interphase dans les mélanges de polymères immiscibles chargés de nanoparticules d'argile : de la structure à la rhéologie. J. Ville, J. Huitric, P. Médéric et T. Aubry
10h15-11h15	Pause/Session Affiches
11h15-12h00 N. El Kissi	Conférence invitée Jean Luc Morançais : Cosmétiques et Rhéologie
12h00-13h30	Déjeuner
13h30-16h00 R. Muller	<u>Conférences orales : hydrogels&biopolymères</u>
	ORALE 25 : Rhéophysique et vieillissement du beurre de cacao sous forme semi-solide. D. Habouzit et P. Snabre
	ORALE 26 : Rôle des complexes d'inclusion nanométrique dans le renforcement des propriétés rhéologiques des pâtes céréaliers. M. Wagner, G. Della Valle, J. Abecassis, A. Buleon, D. Lourdin, M.H. Morel, B. Cuq
	ORALE 27 : Ingénierie des nanostructures protéiques et propriétés rhéologiques des gels acides de lait. M. Morand, F. Guyomarc'h, et M.-H. Famelart
	ORALE 28 : Hydrogels nanocomposites pour applications biomédicales. F. Xie, P. Weiss, J.F. Tassin
	ORALE 29 : Caractérisation d'hydrogels à base de xyloglucanes A.K. Andriola Silva Brun-Graepi , C. Richard, O-W. Merten, T.Narita, G. Ducouret
	ORALE 30 : Propriétés rhéologiques de micelles géantes polymères. W. Moussa, C. Chassenieux, O. Colombani, L. Benyahia et T. Nicolai
16h00	Clôture du Colloque/Pot du Rhéologue !

45ème colloque du Groupe Français de Rhéologie
Lyon, 3-5 Novembre 2010





CONFÉRENCES PLÉNIÈRES

Rhéologie et plasticité de systèmes vitreux

Jean-Louis Barrat

Université Claude Bernard Lyon 1

Résumé : La déformation mécanique de systèmes vitreux pose des problèmes très différents de celle des cristaux, et permet de rapprocher des interrogations venant de la rhéologie (systèmes vitreux "mous") et de la plasticité (verres métalliques ou polymères). Je décrirai les approches théoriques et numériques actuellement développées [1] pour tenter de décrire les mécanismes microscopiques à l'origine de cette plasticité, leur interaction, ainsi que les phénomènes d'auto-organisation (localisation de la déformation) associés.

Mots-clé : Rhéologie, Verres, Plasticité

1. Introduction

Les matériaux amorphes sont omniprésents dans la vie quotidienne. Les « verres » nous entourent sous de nombreuses formes différentes, des silicates aux polymères amorphes qui constituent la plupart des "matières plastiques". Plus récemment, les verres métalliques massifs (BMG) sont apparus comme des matériaux prometteurs en termes de propriétés mécaniques. Ces systèmes amorphes peuvent être décrits comme formant un état de la matière qui présente des caractéristiques à la fois solides et liquides. Leurs propriétés mécaniques les font apparaître solides, mais leur structure est désordonnée, ou amorphe, semblable à celle des liquides. Une catégorie a priori différente de systèmes amorphes est formée par les verres « mous », c'est à dire par les fluides complexes présentent un comportement solide sous faible contrainte et s'écoulent quand une contrainte seuil est appliquée. Dentifrice, différentes sortes de pâtes et émulsions, mousses, sont des exemples de tels systèmes. Les usages des verres « durs » et « mous » sont bien sûr très différents, avec des propriétés mécaniques qui peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur. Les systèmes « mous » d'une part, sont généralement décrits en termes de leurs propriétés rhéologiques thixotropes, avec les applications correspondantes. Les amorphes « durs », d'autre part, sont généralement considérés comme des matériaux de structure, avec des propriétés et utilisations comparables à celles des solides cristallins. Pourtant, d'un point de vue conceptuel et de modélisation, les deux types de systèmes offrent des défis similaires.

Ils sont désordonnés à l'échelle de leurs constituants élémentaires, qui, dans le cas des verres mous, peuvent être des entités mésoscopiques tels que les particules colloïdales, des bulles ou des grains. Ils résistent à l'écoulement, mais seulement en dessous d'une certaine « contrainte seuil ». Un vocabulaire similaire (limite d'élasticité, courbe de débit, de la plasticité, adoucissement) peut être utilisés pour décrire leur comportement. Ils sont généralement métastables, et leur évolution implique un large éventail d'échelles de temps sans que des échelles de longueur évidentes puissent être identifiées dans la microstructure.

Ces deux derniers points sont à la base des difficultés que posent ces matériaux dans le cadre d'une approche multiéchelle. L'absence de microstructure bien définie ne permet pas d'identifier des entités à échelle intermédiaire, telles que les dislocations, et dont la dynamique pourrait être étudiée en ignorant largement les constituants microscopiques. En dépit de progrès récents, les mécanismes microscopiques qui gouvernent déformation, écoulement et rupture dans les matériaux amorphes restent mal caractérisés, et qu'on est loin de savoir les incorporer dans des modèles à plus grande échelle.

Dans cette contribution, j'essaierai de présenter une description de différents modèles statistiques et numériques qui sont actuellement étudiés pour essayer d'améliorer notre compréhension des écoulements dans de tels systèmes, en utilisant des descriptions qui vont au delà de simples équations constitutives.

2. Les modèles « champ moyen »

Le plus ancien des modèles décrivant la plasticité est sans nul doute celui d'Eyring. Dans les dernières années, plusieurs modèles incorporant la notion de variable interne en sus de celle de contrainte et de déformation ont été proposés pour décrire la rhéologie de systèmes amorphes. Il s'agit tout particulièrement du modèle « Soft Glassy Rheology » [2], proposé pour décrire les écoulements de systèmes mous, et du modèle des « Shear transformation zones » [3] proposé dans le contexte des verres métalliques. Ces modèles sont intrinsèquement « champ moyen », mais permettent cependant de décrire des comportements complexes dépendant de l'histoire du système.

3. Modèles élastoplastiques sur réseau

Les premiers travaux décrivant les mécanismes de base à l'oeuvre dans la déformation des amorphes sont sans doute ceux d'Argon, qui a compris que la déformation procédait par des sortes « d'avalanches » avec des zones plus faibles qui subissent un réarrangement localisé sous l'effet de la contrainte, et la contrainte supportée qui se reporte sur les régions environnantes par l'intermédiaire d'un propagateur élastique [4]. Cette description permet immédiatement d'envisager une description à une échelle mésoscopique, en décrivant le solide amorphe par un ensemble d'éléments élastoplastiques sur réseau [5]. Une telle description devrait permettre de capturer la physique de la déformation. Elle peut de plus se prêter à une analyse permettant une description en termes d'équations aux dérivées partielles [6]. Un grand nombre d'aspects (échelle des zones, distribution des seuils plastiques, critères locaux de plasticité) restent toutefois difficiles à relier à un niveau microscopique.

4. Simulations à l'échelle atomique

C'est à ce niveau plus microscopique que peuvent intervenir des simulations à l'échelle atomique, qui permettent de décrire précisément les réarrangements élémentaires qui se produisent lors de la déformation, leurs caractéristiques microscopiques et leurs interactions. Je présenterai différents travaux [7,8] qui permettent d'une part de confirmer les idées

physiques contenues dans les modèles élastoplastiques, d'autre part de discuter des paramétrisations de ces modèles. J'aborderai finalement, du point de vue atomique comme du point de vue des modèles sur réseau, la question de la localisation du cisaillement.

5. Conclusions

Bien que notre compréhension de la déformation et des écoulements dans les matériaux amorphes soit en nette progression, avec une forte contribution de la modélisation à l'échelle atomique, de nombreux défis sont encore ouverts pour relier les différentes échelles. Sur le plan microscopique, peu d'études impliquant une modélisation réaliste à l'échelle atomique ont été réalisées, alors que les mécanismes de rupture de la liaison et le réarrangement moléculaire sont de toute évidence pertinente ici. En allant au contraire vers les plus grandes échelles, une procédure de « coarse-graining » permettant de relier, au moins dans un sens statistique, les simulations à l'échelle atomique aux modèles mésoscopiques n'existe pas. Enfin, la majorité des études concerne uniquement des modèles simples à un ou quelques composants. Les nanocomposites, avec de nouvelles échelles de longueur et d'interaction, représentent une situation encore plus complexe.

[1] Barrat, J-L., de Pablo, J.J. Modeling deformation and flow of disordered materials *Bulletin of the Materials Research Society* **32**, 941 (2008)

[2] Sollich, P., Hébraud, P., Lequeux, F. Cates, M.E., Rheology of soft glassy materials, *Phys Rev. Letters*, **78** (1997) 2020

[3] Falk, ML, Langer JS, Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids *Phys. Rev. E* **57** (1998) 7192

[4] Argon, AS, Kuo HY,, *Mat. Science and Eng.*, **39** (1979) 101

[5] Picard, G., Ajdari, A., Lequeux, F., Bocquet, L., *Phys. Rev. E* **71** (2005) 010501

[6] Bocquet L, Colin A, Ajdari A Inetic Theory of Plastic Flow in Soft Glassy Materials, *Phys Rev Lett*. **103**, (2009) 036001

[7] Tanguy, A., Leonforte, F., Barrat, J-L., Plastic Response of a 2D Lennard-Jones amorphous solid: Detailed analysis of the local rearrangements at very slow strain-rate, *European Physical Journal E* **20**, 355 (2006) [

[8] Tsamados, M., Tanguy, A., Barrat, J-L., On the study of local stress rearrangements during quasistatic plastic shear of a model glass: do local stress components contain enough information? *Eur. Phys. Journal E* **26**, 282 (2008)

Rhéologie des nanocomposites à matrice thermoplastique : de la caractérisation de la microstructure à la prédiction de son évolution temporelle

B. Vergnes

MINES ParisTech, CEMEF, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex

Résumé : Les nanocomposites obtenus par dispersion à l'état fondu d'une charge de type argile lamellaire dans une matrice thermoplastique ont des propriétés d'emploi qui vont directement dépendre de leur état de dispersion et de la microstructure correspondante. Il est donc important de pouvoir caractériser et quantifier les niveaux d'intercalation et d'exfoliation de ces systèmes. Pour cela, la rhéométrie est un outil de choix. Nous montrerons comment on peut interpréter les résultats expérimentaux et les relier à la microstructure, et utiliser ces résultats pour optimiser les procédés de fabrication. Nous montrerons aussi comment des mesures transitoires permettent de suivre la dynamique en écoulement de ces matériaux et leurs mécanismes de restructuration, que l'on peut ensuite interpréter par des modèles rhéologiques appropriés.

Mots-clé : Nanocomposite, Microstructure, Caractérisation, Evolution temporelle

1. Introduction

La réalisation de nanocomposites à matrice thermoplastique obtenus par dispersion d'une charge lamellaire de type argile a connu un fort engouement depuis une quinzaine d'années [1, 2]. Initiées par les travaux de Toyota sur les nanocomposites polyamide/montmorillonite à la fin des années 80 [3, 4], ces recherches ont ensuite été étendues aux polyoléfines, pour lesquelles les problèmes de dispersion se sont avérés beaucoup plus délicats. La présence d'un compatibilisant est alors nécessaire pour obtenir les résultats escomptés. En effet, pour obtenir les propriétés recherchées (mécaniques, barrières, résistance au feu...), il est nécessaire d'exfolier au moins partiellement les feuillets d'argile. La plupart du temps, ces nanocomposites sont obtenus par mélange à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis. La microstructure résultant de ce compoundage (dispersion des agglomérats, niveau d'intercalation et d'exfoliation des tactoïdes) contrôlant les propriétés, il est important de la caractériser le plus précisément possible. La dispersion macroscopique peut aisément être quantifiée par microscopie à balayage (MEB) et analyse d'image. L'intercalation est quantifiable par la mesure de la distance interlamellaire par diffraction des rayons X (DRX). L'exfoliation reste plus délicate à estimer. Elle se manifeste principalement par sa signature rhéologique : la présence de feuillets individuels de plus en plus nombreux et la diminution des empilements au sein des tactoïdes conduisent à des interactions de plus en plus marquées entre ceux-ci, allant jusqu'à la formation de réseaux percolés [5]. Cela se traduit en

rhéométrie dynamique par le développement d'un plateau à basse fréquence sur le module de conservation G' , ainsi qu'à l'augmentation résultante de la viscosité complexe (Fig. 1).

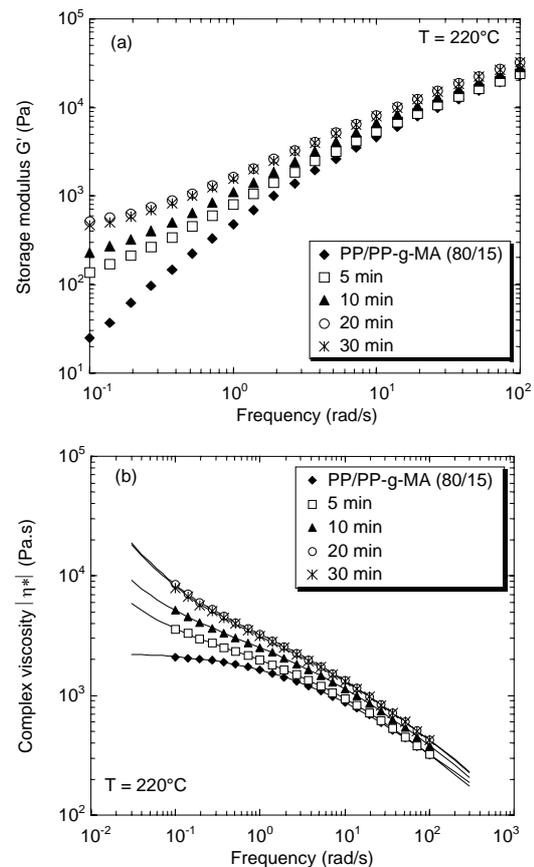


Fig. 1. Evolution du module de conservation (a) et de la viscosité complexe (b) avec le temps de mélange, correspondant à une exfoliation de plus en plus marquée; d'après [6].

On comprend donc qu'il doit être possible de relier ces données rhéologiques à un paramètre caractérisant le niveau d'exfoliation. Ce sera l'objet de la première partie de cet article. On verra ensuite, dans une deuxième partie, que les structures obtenues sont en fait relativement complexes et qu'elles peuvent évoluer en fonction du temps et des conditions d'écoulement.

2. Quantification de l'exfoliation

Le comportement décrit à la Figure 1 traduit clairement l'évolution de l'exfoliation, et donc des interactions particule-particule, avec les conditions de mélange. On trouve le même type de comportement si l'on modifie la formulation du composite, par exemple le taux d'argile (Fig. 2). Par contre, dans ce cas, l'évolution à basse fréquence est due à deux paramètres : l'augmentation de la fraction volumique de la charge, donnant lieu à plus d'interactions, et l'éventuelle modification du taux d'exfoliation. Il est bien sûr difficile de séparer ces deux effets et, dans la suite, on parlera simplement de niveau d'exfoliation en général pour qualifier le développement des plateaux à basse fréquence.

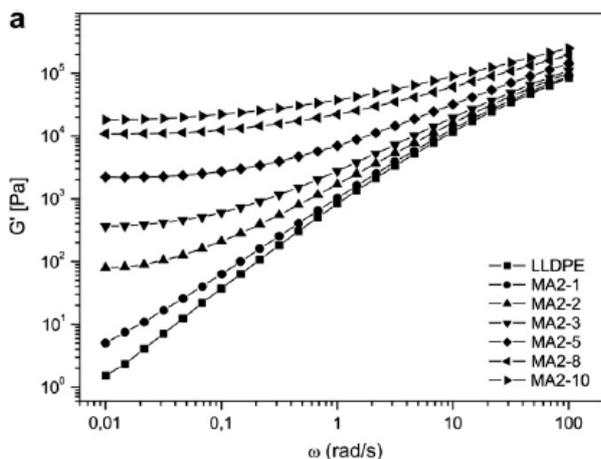


Fig. 2. Evolution du module de conservation avec le taux d'argile, de 1 à 10 % (matrice PE, compatibilisant PE greffé anhydride maléique); d'après [7].

La quantification de l'exfoliation peut se faire à travers la microscopie électronique en transmission (MET), en essayant de calculer le nombre et la taille des feuilletés dans les tactoïdes [8] ou en reconstruisant la morphologie par stéréographie 3D [9]. On peut aussi analyser les courbes de DRX [10], mais toutes ces techniques sont lourdes et parfois complexes. Nous nous limiterons donc ici aux mesures rhéologiques.

Comme l'exfoliation est liée au développement d'un plateau à basse fréquence, une des techniques les plus simples consiste à mesurer la pente n de

l'évolution de la viscosité complexe η^* dans cette région [7, 11-13] :

$$\eta^* = A \omega^n \quad (1)$$

Le problème est que cette mesure va dépendre de la fréquence à laquelle on la fait. De plus, la forme de l'évolution de η^* n'est pas toujours appropriée au lissage par une loi-puissance.

Pour cette raison et parce que l'évolution de la viscosité complexe avec la fréquence (Fig. 1) évoque le comportement d'un fluide à seuil, nous avons proposé d'utiliser une loi de type Carreau-Yasuda, à laquelle est ajouté un seuil d'écoulement [6] :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 \cdot \left[1 + (\lambda \cdot \omega)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (2)$$

où σ_0 est la contrainte seuil, η_0 la viscosité limite, λ un temps caractéristique, m l'indice de pseudoplasticité et a le paramètre de Yasuda. La contrainte seuil σ_0 permet de quantifier l'augmentation de la viscosité complexe aux basses fréquences. Nous supposons donc qu'elle quantifie le niveau d'exfoliation. Les lignes continues de la Figure 1b représentent le lissage des points expérimentaux par l'équation (2). On constate qu'elle permet une description parfaite des données.

Pour montrer l'intérêt de ce formalisme par rapport aux mesures de pente, nous avons tracé Figure 3 des courbes fictives correspondant à l'équation (2) avec des paramètres identiques ($\eta_0 = 1000$ Pa.s, $\lambda = 0,1$ s, $m = 0,3$ et $a = 2$) et des valeurs de seuil variant de 0 à 500 Pa. Nous allons maintenant mesurer les pentes n (Eq. (1)) à trois fréquences, 0,01, 0,1 et 1 rad/s, et les tracer en fonction du seuil (Fig. 4). On constate qu'il y a bien une relation directe entre la pente n et le seuil σ_0 . Mais l'on voit que les valeurs de n vont

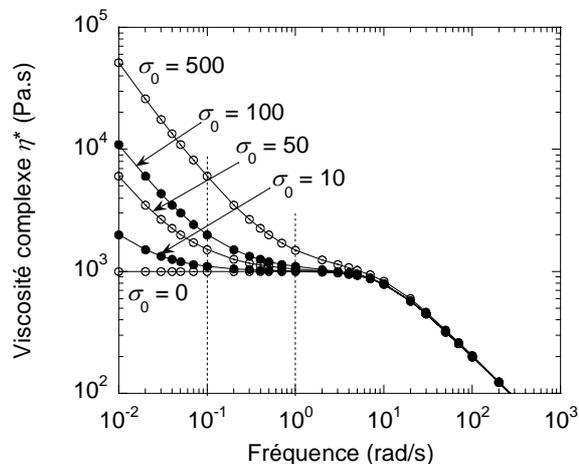


Fig. 3. Courbes de viscosité complexe obtenues par l'équation (2) pour différentes valeurs du seuil σ_0 .

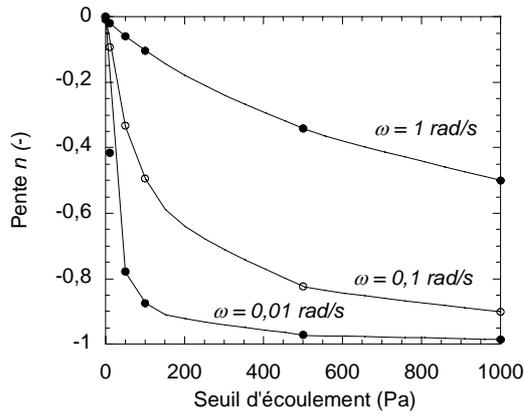


Fig. 4. Corrélations entre la pente n mesurée à différentes fréquences et le seuil d'écoulement σ_0 .

dépendre de la fréquence, alors que l'on a une valeur unique du seuil. De plus, n ne varie qu'entre 0 et -1, alors que le seuil peut avoir des valeurs dans une gamme beaucoup plus large. Enfin, quelle que soit la valeur du seuil, les courbes de la Figure 3 auront toutes une pente de -1 pour peu que l'on descende suffisamment bas en fréquence. Cette pente ne peut donc refléter directement un état de structuration, même s'il s'agit d'un paramètre très facile à mesurer.

Considérons maintenant la Figure 5, où nous avons tracé des courbes de viscosité fictives correspondant à trois nanocomposites de matrices différentes, avec des viscosités limite de 100, 500 et 800 Pa.s, les autres paramètres étant identiques. La mesure des pentes nous donne respectivement -0,71, -0,25 et -0,34, laissant supposer que le matériau de faible viscosité est le plus exfolié. Il n'en est pourtant rien, ces trois courbes ayant été obtenues avec un seuil identique de 50 Pa.

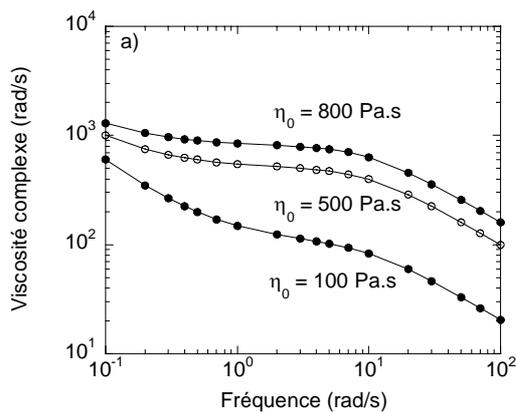


Fig. 5. Courbes de viscosité complexe obtenues par l'équation (2) pour différentes valeurs de la viscosité η_0 .

Ceci confirme le caractère inapproprié de la pente n pour décrire l'état structural des nanocomposites. Nous recommandons fortement d'utiliser la notion de seuil qui est beaucoup plus pertinente.

3. Evolution temporelle de la microstructure

Nous venons de voir une façon de quantifier le niveau d'exfoliation, plus précisément les interactions entre feuillets et tactoïdes, qui forment au sein de la matrice un réseau plus ou moins percolé et organisé. Une question importante est celle de la stabilité de cette structure et de son éventuelle évolution sous l'effet d'un écoulement. En effet, on peut imaginer que la structure est constituée par des tactoïdes et des feuillets exfoliés en interaction, de type « château de carte » (Fig. 6a). Sous l'effet d'un écoulement de cisaillement, on va pouvoir casser ces interactions (Fig. 6b) et orienter les entités (Fig. 6c). Pour étudier ce problème, nous allons effectuer deux types d'essais, en petites ou grandes déformations.

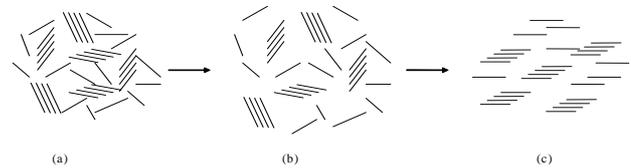


Fig. 6. Evolution de la microstructure d'un nanocomposite sous écoulement.

3.1 Cinétique de formation de la microstructure

L'essai est le suivant [14] : après préparation d'un nanocomposite PP/PP-g-MA/argile au mélangeur interne, des pastilles de diamètre 25 mm sont préparées par compression. L'échantillon est ensuite placé dans un rhéomètre Ares en configuration plan-plan, puis soumis à un cisaillement continu pendant 155 s à 1 s^{-1} , ceci afin d'obtenir un état initial « déstructuré ». On effectue alors une série de balayages en fréquence successifs, entre 0,03 et 100 rad/s, sur des durées pouvant aller jusqu'à 70 000 s (on a bien sûr au préalable vérifié la stabilité thermique de la matrice).

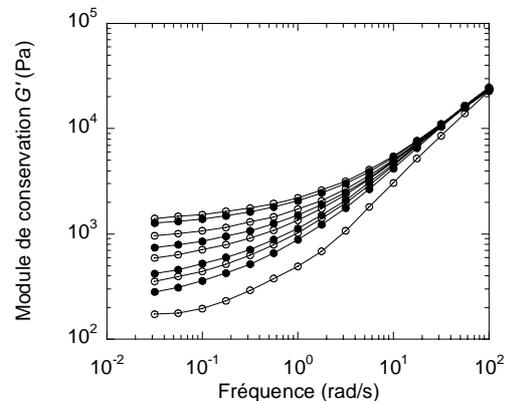


Fig. 7. Evolution du module de conservation avec le temps à 200 °C, après un cisaillement continu (de bas en haut, après 1116 s, 3143 s, 5848 s, 9041 s, 21354 s, 33552 s, 45771 s, 57265 s, 63039 s).

Comme on le voit à la Figure 7, on observe une augmentation régulière du module à basse fréquence, traduisant la réorganisation progressive de la structure. Cette restructuration se fait sur des temps très longs, puisqu'elle n'est pas encore terminée après 63 000 s. Les données de la Figure 7 peuvent être traduites en viscosité complexe et interprétées, comme expliqué au paragraphe précédent, en terme de seuil d'écoulement. Le tracé de ce seuil en fonction du temps va donc nous donner des informations sur la cinétique de formation de la microstructure. La Figure 8 nous montre des résultats a priori inattendus.

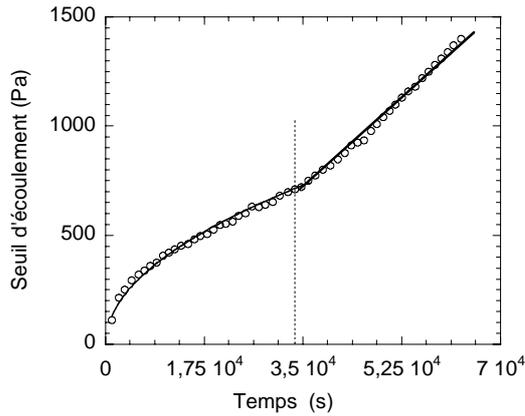


Fig. 8. Evolution du seuil d'écoulement avec le temps à 200 °C, après un cisaillement continu (les lignes continues sont les lissages en \sqrt{t} et t).

Il semble que la cinétique de restructuration se fasse en deux temps : jusqu'à environ 36 000 s, le seuil évolue avec une loi du type $\sigma_0 = A\sqrt{t}$. Au-delà, la restructuration est plus rapide, proportionnelle au temps. Il est étonnant de voir qu'il ne semble pas y avoir de limitation à cette évolution, au moins dans la fenêtre de temps explorée (jusqu'à 63 000 s). Pour valider ces résultats, nous avons répété l'expérience à 180 et 220°C. Nous avons obtenu le même type d'évolution, avec une double cinétique fonction d'un temps critique t_{crit} :

$$\sigma_0 = A\sqrt{t} \quad \text{si } t < t_{crit} \quad (3)$$

$$\sigma_0 = A\sqrt{t_{crit}} + B(t - t_{crit}) \quad \text{si } t > t_{crit} \quad (4)$$

Les paramètres t_{crit} , A et B dépendent de la température. Plus celle-ci est élevée, plus t_{crit} est court et plus les cinétiques sont rapides.

La restructuration d'un nanocomposite, déstructuré par un cisaillement préalable, est connue depuis les travaux de Ren et al. [15], qui avaient observé une évolution en loi-puissance du module de conservation G' sur des temps très long. Une cinétique en deux étapes est visible sur certains

résultats de Cassagnau et Méliès [16], même si cela n'a pas été signalée par les auteurs. A notre connaissance, Treece et Oberhauser [17, 18] sont les seuls à avoir fait état de ce type d'évolution, avec des temps de transition de l'ordre de 10 000 s. La première cinétique est attribuée à la désorientation des feuillets et tactoïdes, la seconde à leur agrégation sous l'effet de forces de Van der Waals. Ce comportement particulier pousse ces auteurs à classer les nanocomposites à base d'argile dans la catégorie des verres mous colloïdaux

3.2 Evolution sous écoulement

Ce type de test, initialement développé par Solomon et al. [19], est beaucoup plus classique [13, 18-22]. Il consiste à imposer au matériau un cisaillement continu pendant un temps donné, à arrêter, puis à reprendre le cisaillement en direction opposée après un certain temps de repos. La Figure 9 montre un résultat typique.

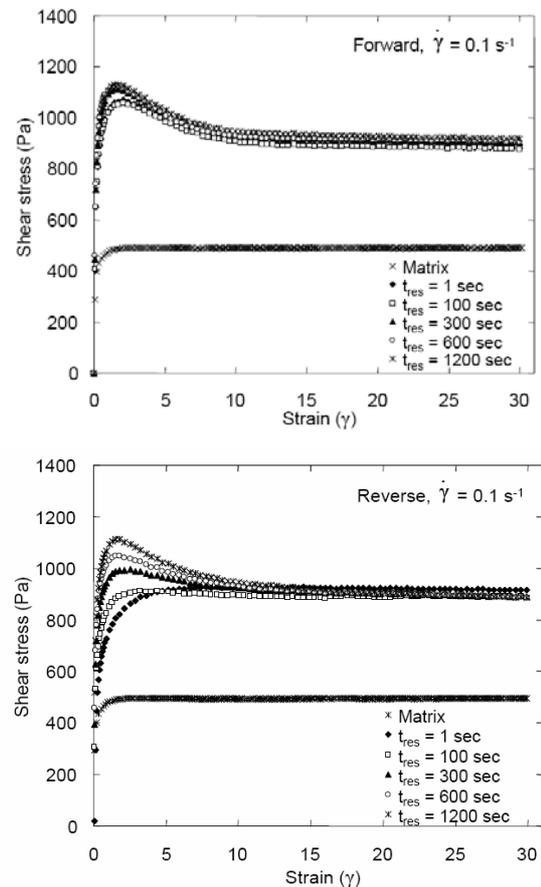


Fig. 9. Evolution de la contrainte en écoulement transitoire avec la déformation, en écoulement aller (a) et retour (b) après différents temps de retour; d'après [21].

Au début de l'écoulement, la contrainte présente un « overshoot », lié à la destruction de la structure initiale, suivi par un palier correspondant à l'orientation des tactoïdes et des feuillets

L'écoulement retour dépend lui du temps laissé au repos pour permettre au matériau de se restructurer. Aux temps courts, il n'y a pas d'« overshoot ». Celui-ci apparaît et se développe progressivement au bout de plusieurs minutes, pour retrouver les valeurs de l'écoulement direct après une vingtaine de minutes. Nous avons montré que des modèles initialement développés pour des suspensions colloïdales ou des suspensions de particules oblates pouvaient rendre compte, au moins qualitativement, des résultats présentés à la Figure 9 [21]. Il est intéressant de remarquer que les temps de restructuration mis en évidence dans ce type d'essai (de l'ordre de 1200 s) sont nettement plus courts que ceux évoqués précédemment. Il est donc possible que la restructuration au repos soit plus rapide que celle sous sollicitation harmonique, même à très faibles déformations.

4. Conclusion

Les résultats présentés ici montrent la grande complexité du comportement rhéologique des nanocomposites à base d'argile lamellaire. Nous avons montré que, parmi les différentes techniques de quantification de la microstructure, la détermination d'un seuil d'écoulement était sûrement parmi les plus simples et les plus pertinentes. Ce seuil traduit la présence d'interactions entre les nanocharges et est donc révélateur du niveau d'exfoliation. Ceci étant, cette microstructure n'est pas figée : soumise à des sollicitations mécaniques, elle pourra être détruite et les tactoïdes et feuillettes pourront s'orienter sous cisaillement continu. Au repos, les interactions pourront se reformer, avec néanmoins des temps caractéristiques très élevés. Ce comportement thixotrope, dont on ne maîtrise pas encore toutes les interprétations, impose de suivre des protocoles rigoureux pour les mesures rhéologiques, afin de s'affranchir au mieux des effets liés au temps.

Remerciements

Une partie des résultats présentés ici sont issus des travaux de thèse de Wiboon Lertwimolnun [22]. D'autres proviennent de travaux récents effectués au CEMEF par Riadh Zouari, Trystan Domenech et Edith Peuvrel-Disdier [14], dans le cadre du projet européen Nanotough-213436, financé par le 7^{ème} PCRD.

Références

[1] Alexandre, M., Dubois, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, 28, 1-63 (2000).

[2] Paul, D.R., Robeson, L.M., Polymer nanotechnology: nanocomposites, *Polymer*, 49, 3187-3204 (2008).

[3] Fukushima, Y., Inagaki, S., Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide, *J. Incl. Phenom.*, 5, 473-482 (1987).

[4] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.*, 8, 1185-1189 (1993)

[5] Cassagnau, P., Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites, *Polymer*, 49, 2183-2196 (2008).

[6] Lertwimolnun, W., Vergnes, B., Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer*, 46, 3462-3471 (2005).

[7] Durmus, A., Kasgoz, A., Macosko, C.M., Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology, *Polymer*, 48, 4492-44502 (2007).

[8] Fornes, T.D., Yoon, P.J., Keskkula, H., Paul, D.R., Nylon – nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, 42, 9929-9940 (2001).

[9] Basu, S.K., Fasulo, P.D., Rodgers, W.R., Stereology-based quantitative characterization of dispersion from TEM micrographs of polymer clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press (2010).

[10] Bandyopadhyay, J., Ray, S.S., The quantitative analysis of nano-clay dispersion in polymer nanocomposites by small angle X-ray scattering combined with electron microscopy, *Polymer*, 51, 1437-1449 (2010).

[11] Wagener, R., Reisinger, T.J.G., A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer*, 44, 7513-7518 (2003).

[12] Zhao, J., Morgan, A.B., Harris, J.D., Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion, *Polymer*, 46, 8641-8660 (2005).

[13] Costa, R.N., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Abdel Goad, M., Heinrich, G., Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide. Part II. Rheological characterization, *Polymer*, 47, 1649-1660 (2006).

[14] Zouari, R., Domenech, T., Vergnes, B., Peuvrel-Disdier, E., Time-evolution of the structure of organoclay/polypropylene nanocomposites and application of the time/temperature superposition principle, soumis à *J. Rheol.* (2010).

[15] Ren, J., Casanueva, B.F., Mitchell, C.A., Krishnamoorti, R., Disorientation kinetics of aligned polymer layered silicate nanocomposites, *Macromol.*, 36, 4188-4194 (2003).

- [16] Cassagnau, P., Mélis, F., Non-linear viscoelastic behavior and modulus recovery in silica filled polymers, *Polymer*, 44, 6607-6615 (2003).
- [17] Treece, M.A., Oberhauser, P., Soft glassy dynamics in polypropylene-clay nanocomposites, *Macromol.*, 40, 571-582 (2007).
- [18] Treece, M.A., Oberhauser, P., Ubiquity of soft glassy dynamics in polypropylene-clay nanocomposites, *Polymer*, 48, 1083-1095 (2007).
- [19] Solomon, M.J., Amulsalam, A.S., Seefeldt, K.F., Somwangthanaroj, A., Varadan, P., Rheology of polypropylene-clay hybrid materials, *Macromol.*, 34, 1864-1872 (2001).
- [20] Wu, D., Wu, L., Wu, L., Zhang, M., Rheology and thermal stability of polylactide/clay nanocomposites, *Polym. Deg. Stab.*, 6, 1-7 (2006).
- [21] Lertwimolnun, W., Vergnes, B., Ausias, G., Carreau, P.J., Stress overshoots of organoclay nanocomposites in transient shear flow, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 141, 167-179 (2007).
- [22] Vermant, J., Ceccia, S., Dolgovskij, M.K., Maffettone, P.L., Macosko, C.W., Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology, *J. Rheol.*, 51, 429-450 (2003).
- [23] Lertwimolnun, W., Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (2006).

Dynamics and Rheology of Soft Glasses

Michel Cloitre

*Matière Molle et Chimie, ESPCI-ParisTech (UMR 7167)
10, rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

Abstract: Concentrated suspensions of soft and deformable particles form soft glassy materials at high volume fractions. In spite of a huge diversity in composition and architecture, soft glasses share a common structure as well as generic flow properties intermediate between solid and liquid. Their dense amorphous microstructure combined with specific elastic interactions lie at the heart of their behaviour and set them apart from other jammed systems like hard-sphere glasses. Our approach, which connects properties at the particle scale to macroscopic behaviour, provides predictive tools for the rational design of tailored materials with specific rheological responses.

Keywords: Colloidal glasses, yielding properties, wall slip, soft glassy materials, non linear rheology, gelation.

1. Introduction

Concentrated suspensions of soft particles, also named soft glasses, encompass a broad class of dense amorphous materials such as emulsions, colloidal pastes, foams, slurries, biological tissues and geological fluids. All these materials are made of soft and deformable particles dispersed in a solvent at volume fractions well above close-packing. They exhibit both solid-like and liquid-like properties, with the solid-liquid transition taking a variety of forms. This behaviour is exploited industrially to formulate and process materials as diverse as food, personal care products, high performance coatings, and ceramics. At a fundamental level, understanding and predicting the dynamical properties and the rheology of soft glasses represent a great challenge for statistical and condensed matter physics.

Soft glasses are named in reference with hard sphere glasses, with which they present strong analogies. Hard-sphere suspensions form glasses, i.e. out-of-equilibrium materials where particles are kinetically trapped into a metastable, disordered configuration, when the volume fraction exceeds a value of about 0.58 [1]. The rheology of hard sphere glasses has stimulated a tremendous amount of work in the recent years and some recent approaches based on MCT models enjoy promising success in capturing the linear and non linear rheology of these materials [2].

Compared to hard-sphere glasses, soft glasses exhibit several new and important features. The particles interact through potentials that are much weaker than the excluded-volume potential in hard sphere glasses. A direct consequence is that soft particles can be arranged at volume fractions well above close-packing, due to their softness and deformability. Particles then adapt their

shapes to steric constraints by forming flat facets at contact, through which they exert repulsive forces. The solvent lubricates the contacts, which plays an important role in transmitting the elastic interactions through the glass. Macroscopic flow remains possible because the particles are able to change their shape by deforming elastically.

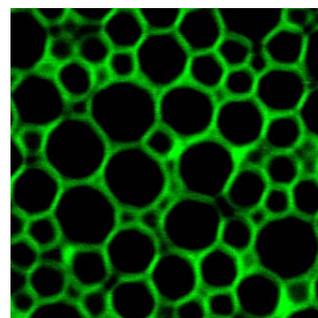


Figure 1. Scanning confocal microscope observation of a concentrated oil in water emulsion ($\phi = 0.85$). The liquid films between the particles are stained with a fluorescent water soluble dye and appear in bright. The average particle diameter is about $2 \mu\text{m}$.

In this lecture we will show how the rheology of soft glasses results from a subtle interplay between their dense, amorphous structure, the local elasticity and specific interactions associated with the presence of soft interfaces.

2. Soft glasses: architecture and interactions

Today it is possible to synthesize hybrid particles that share common features with polymers and colloids. Examples are microgel networks [3], multi-arm star polymers [4], colloidal particles covered with grafted or

adsorbed polymer chains, and block copolymer micelles [4]. In these systems, the particles are inherently soft and deformable because of their polymeric nature and, at the same time, they are partially impenetrable like colloids. It is useful to classify soft particles into two broad classes of systems: colloidal-like particles and hairy particles. Colloidal-like particles such as emulsion droplets and microgel particles are totally impenetrable and are strongly reminiscent of hard-spheres except for their elasticity. Hairy particles designate a large class of soft particles comprising a core and a polymeric corona. Block copolymer micelles and star polymers are two archetypical examples of hairy particles. The interaction potential, although purely repulsive is extremely soft [5] and, in addition to deformability, hairy particles partly interpenetrate at high concentration by forming effective entanglements between the outer blobs [6]. There is now clear evidence that this partial interpenetration plays an important role and distinguishes hairy particles from other colloidal-like systems.

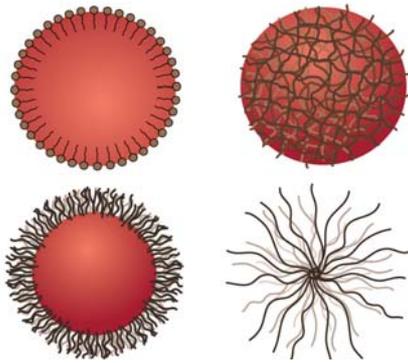


Figure 2. Schematic of colloidal-like particles (top: emulsion droplet and microgel particle, from left to right) and hairy particles (bottom: block copolymer micelle and star polymer).

3. Soft lubrication of deformable interfaces: when elasticity meets hydrodynamics

Soft glasses such as emulsions and microgel suspensions are prone to slip when sheared near smooth surfaces [7]. A striking manifestation of slip is that it can lead to apparent motion at low applied velocities corresponding to stresses below the yield stress. Controlling and curing the occurrence of wall-slip in particulate soft dispersions are two crucial objectives from both fundamental and technological perspectives, which require a clear perception of the parameters controlling the slip-stick transition. While slip is ubiquitous in soft materials, for a long time it has been inferred from macroscopic rheology only. Recently, various optical techniques have been developed leading to a much better characterization and

understanding of slip [8-13]. By directly imaging the flow of soft glasses at a particle scale resolution using fluorescence microscopy and particle-tracking velocimetry, we have found that slip is characterized by universal properties, which depend on solvent viscosity, bulk elasticity and particle size only, irrespective of the system [14] (Figure 3). Very often the slip velocity exhibits a quadratic dependence on the stress, which cannot be understood in terms of the conventional hydrodynamic slip observed in Newtonian liquids.

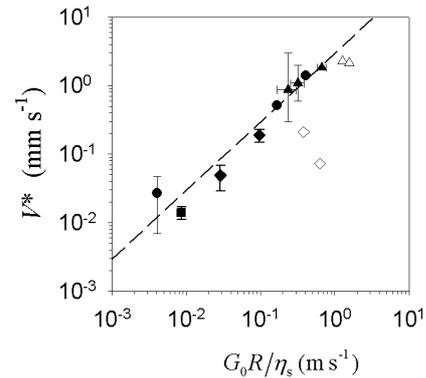


Figure 3. Scaling of the characteristic velocity V^* , which represents the slip velocity at the yield stress. Data for different microgel suspensions (full symbols) and emulsions (open symbols) collapse on a single curve when they are plotted against the variable G_0R/η_s (G_0 : low frequency storage modulus of the glass; R : particle radius; η_s : solvent viscosity).

This remarkable result can be understood in terms of soft lubrication between the particles and the shearing wall [9]. At rest, the osmotic pressure of the compressed suspension or emulsion forces the particle to come into contact with the bounding surfaces. If these contacts were to persist during flow, no-slip behaviour would be observed at any velocity. However, a thin layer of fluid between a soft particle and a smooth surface in relative motion can be maintained due to the non-linear coupling between the flow in the lubrication layer and the elastic deformation of the particle. Under motion, the particle deforms asymmetrically and the resulting pressure field creates a force pushing the particle away from the wall. This force balances the osmotic force due to the compressed suspension or emulsion acting on the particle to maintain the lubricated layer. This determines the thickness of the lubricated gap, and ultimately the drag between the deformable particle and the smooth surface.

The nature of the short range forces between the particles and the wall is another crucial parameter [15]. The soft lubrication slip regime described above is found when the particle-wall interactions are weakly attractive. When the surface chemistry results in net repulsion, the

shearing surfaces are always wetted by a film of solvent and the usual hydrodynamic slip behaviour is recovered.

4. Bulk rheology: caged dynamics and soft lubrication

Soft glasses exhibit a highly non linear shear rheology. They are yield-stress fluids that respond either like an elastic solid when the applied stress is smaller than the so-called yield stress σ_y , or like a viscoelastic liquid when it is larger than σ_y . This behaviour is documented at length in the literature for the case of concentrated emulsions, microgel suspensions, and multilamellar vesicles [16]. Experimentally, the linear rheology and the flow properties of soft glasses are extremely sensitive to the physicochemistry of the formulations (concentration, ionic strength, particle softness...). However, we have found that both the linear and non linear rheological properties exhibit remarkable universal properties as illustrated in Figure 4. The variable η_s/G_0 represents a structural relaxation time arising from the combined action of local frictional forces and elastic forces [17]. At high frequencies, the storage modulus characterizing viscoelastic dissipation follows the remarkable variation $G'' \sim \omega^{0.5}$ over more than 6 decades of frequencies. The universal flow curve is well described by an equation of the Herschel-Bulkley form: $\sigma/\sigma_y = 1+k(\dot{\gamma}\tau_\beta)^{0.5}$. It is interesting to note the similarity between the high-frequency variation of the loss moduli and the behaviour of the stress at high shear-rates.

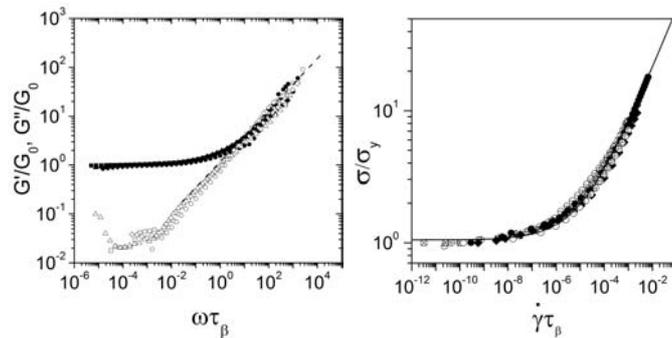


Figure 4. Universal variations of the linear viscoelastic moduli (G' : full symbols; G'' : open symbols) versus frequency (left) and of the flow curves (right) of microgel glasses at different concentrations and solvent viscosities. Both moduli are normalized by the low-frequency plateau modulus G_0 and the stress σ by the yield stress σ_y . ω and $\dot{\gamma}$ are scaled by the β -relaxation time τ_β , which is proportional to the ratio η_s/G_0 . The viscoelastic moduli are measured by Diffusive Wave Spectroscopy microrheology and the flow curves are obtained using macroscopic rheology.

These results establish a link between the dynamics at the particle scale and the macroscopic rheology. They

constitute the essence of a micromechanical model which considers that the motion of particles in bulk is driven by soft lubrication forces [18]. As discussed above, soft glasses are strongly jammed materials. Particles cannot escape their cage and move over long distances unless they change their shape by deforming and slipping one against the others. This is possible since particles are soft and deformable and contacts are lubricated by thin films of solvent. Generalizing the elasto-hydrodynamic slip mechanism described in the previous section, we consider that the relative motion between particles creates a high pressure field, which causes an additional elastic deformation of the particles and ultimately makes particle motion possible. This model yields predictions for the bulk rheology of soft glasses which are in agreement with experiments. The existence of solvent-mediated elasto-hydrodynamic interactions at the contacts between particles is thus central to the behaviour of soft glasses.

5. Short-range attractive interactions brings new physics

The existence of short-range attractive interactions between particles leads to novel and important phenomena. We have investigated this problem for model block copolymer micelles with tuneable interactions. The micelles are formed by the self-assembly in a selective apolar solvent of acrylic AB and ABA block copolymers that are synthesized by controlled radical polymerization [19]. At high temperature, interactions between micelles are purely repulsive while at room temperature micelles experience short-range dipole-dipole attractions. Dilute solutions have a purely viscous behaviour while highly concentrated solutions exhibit all the hallmarks of glassy behaviour, i.e. aging, slow dynamics and yielding properties. The new and interesting result is that at room temperature where short-range attractions play a role, the liquid state and the glass state are separated by a large domain of concentration where the micellar solutions have the viscoelastic behaviour of weak gels. Systematic rheological and small X-ray scattering investigations of this intermediate phase have revealed that it is associated with the attractive interactions between micelles. Our findings are in agreement with recent theoretical predictions concerning attractive glasses [20].

In the intermediate regime, the viscoelastic solutions become strong gels when they are sheared under the appropriate conditions. On flow cessation the gel-like properties persist over extremely long periods of time exceeding weeks. Upon heating they relax back to liquid state very quickly. We have studied this intriguing phenomenon using rheology and a combination of experimental tools that probe simultaneously the structure of the micellar solutions and inter particle interactions

(DLS, SAXS, and microscopy). The kinetics of gelation under oscillatory and steady shear flows and the properties of the resulting gels are characterized by remarkable scaling laws. This shear-induced gelation phenomenon is entirely different from the conventional shear-thickening of non-Brownian suspensions [21], which is reversible upon flow cessation, or from gelation in shake-gels, which involves two component mixtures [22]. It can be understood in terms of a shear-activated mechanism [23] which considers that particles can cross repulsive barriers in the energy landscape and hop into minima. Heating suppresses the attractive interactions and modifies the energy landscape which becomes that of a repulsive glass.

Acknowledgments

This work would not have been possible without the contribution of many collaborators. I am particularly indebted to R. T. Bonnecaze (University of Texas at Austin) and D. Vlassopoulos (FORTH, Heraklion).

- [1] Pusey, P. N. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 494202 (2008).
- [2] Fuchs, M. In *High Solid Dispersions* (M. Cloitre, Ed.), *Adv. Polym. Sci.*, 236, 55-116 (2010).
- [3] *Microgel based-materials* (H. Wyss, A. Fernandez de Las Nieves, J. Mattson, D.A. Weitz Eds, Wiley-VCH, 2011).
- [4] Vlassopoulos D., Fytas G. In *High Solid Dispersions* (M. Cloitre, Ed.) *Adv. Polym. Sci.*, 236, 1-54 (2010).
- [5] Likos, C. N., Löwen, H., Watzlawek, M., Abbas, B., Jucknischke, O., Allgaier, J., Richter, D. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 4450-4454 (1998).
- [6] Semenov, A. N., Vlassopoulos, D., Fytas, G., Vlachos, G., Fleischer, G., Roovers, J. *Langmuir* 15, 358-368 (1999).
- [7] Barnes, H. A. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 56, 221-251 (1995)
- [8] Salmon, J.-B., Bécu, L., Manneville, S., Colin, A. *Eur. Phys. J. E*, 10, 209-221 (2003).
- [9] Meeker, S. P., Bonnecaze, R. T., Cloitre, M. *J. Rheol.*, 48, 1295-1320 (2004).
- [10] Manneville, S., Bécu, L., Colin, A. *Eur. Phys. J. E*, 28, 361-373 (2004).
- [11] Ballesta, P., Besseling, R., Isa, L., Petekidis, G., Poon, W. C. K. *Phys. Rev. Lett.*, 101, 258301 (2008).
- [12] Degré, G., Joseph, P., Tabeling, P., Lerouge, S., Cloitre, M., Ajdari, A. *Appl. Phys. Lett.* 89, 024104 (2006).
- [13] Bertola, V., Bertrand, F., Tabuteau, H., Bonn, D., Coussot, P. *J. Rheol.* 47, 1211-1226 (2003).
- [14] Meeker, S. P., Bonnecaze, R. T., Cloitre, M. *Phys. Rev. Lett.* 92, 198302 (2004).
- [15] Seth, J., Cloitre, M., Bonnecaze, R. T. *J. Rheol.*, 52, 1241-1268 (2008).
- [16] Barnes, H. A. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 81, 133-178 (1999).
- [17] Cloitre, M., Borrega, R., Monti, F., Leibler, L. *Phys. Rev. Lett.* 90, 068303 (2003).
- [18] Bonnecaze, R. T., Cloitre, M. In *High Solid Dispersions*, (M. Cloitre, Ed.), *Adv. Polym. Sci.*, 236, 117-162 (2010).
- [19] Merlet-Lacroix, N., Di Cola, E., Cloitre, M. *Soft Matter*, 6, 984-993 (2010).
- [20] Pham, K. N., Puertas, A. M., Bergenholtz, J., Egelhaff, S. U., Moussaid, A., Pusey, P. N., Schofield, A. B., Cates, M. E., Fuchs, M., Poon, W. C. K. *Science*, 296,104-106 (2002).
- [21] Brown, E., Forman, N. A., Orellana, C. S., Zhang, H., Maynor, B. W., Betts, D. E., DeSimone, J. M., Jaeger, H. M. *Nat. Mater.* 9, 220-224 (2010).
- [22] Shibayama, M., Kawada, H., Kume, T., Sano, T., Matsunaga, T., Osaka, N., Miyazaki, S., Okabe, S., Endo, H. *J. Chem. Phys.* 127, 144507 (2007).
- [23] Evans, E., Ritchie, K. *Biophys. J.*, 76, 2439-2447 (1999).

Cosmétiques et Rhéologie

J-L. Morançais

LATP, Département Chimie Analytique, L'Oréal Recherche et Innovation, 93601 Aulnay-Sous-Bois

Résumé : La rhéologie constitue un apport incontournable à la conception, au développement et au succès d'un produit cosmétique. Nous essayons ici de montrer comment cette science aide le cosmétologue à tisser le fil d'Ariane qui le guide chaque jour vers le meilleur compromis entre stabilité, performances et agrément d'utilisation de ses formules.

Mots-clés : Rhéologie, cosmétiques

1. Introduction

Depuis la plus haute antiquité, la cosmétique (du grec « Kosmêtikos ») contribue à la qualité de la parure de l'être humain et au bon ordre des choses (« Kosmos »). Dans la mythologie égyptienne le dieu Horus venge la mort de son père (Osiris) en tuant son assassin (Seth) mais perd un œil au cours de son combat....

La cosmétique venait de naître et l'un de ses premiers produits : « Le fard à paupières » se voyait doté d'un triple rôle symbolique : Esthétique (embellir le visage meurtri d'Horus), thérapeutique (permettre à Horus de recouvrer la vue) et religieux (aider Horus à maintenir l'ordre cosmique). En écho à ce mythe, femmes et hommes de l'ancienne Egypte (3500-30 Av. JC) utilisent tous des fards à paupières qui servent à la fois au maquillage des yeux et à la protection des infections oculaires.

Officiant au sein du laboratoire du temple le cosmétologue antique est déjà rhéologue et il prend soin d'apporter à ses fards la couleur et la consistance requise en formulant ses pigments à base de sels de plomb (PbS, PbCO₃...) à l'aide de divers ingrédients : graisse d'oie, eau, bois, calamine, suc de baumier.....

L'industrie cosmétique dispose aujourd'hui d'une riche palette d'ingrédients qui alimente un large éventail de produits pour lesquels viennent s'ajouter aux exigences toujours prioritaires de sécurité, d'efficacité et d'agrément d'utilisation, de nouveaux objectifs qui dynamisent les efforts de recherche et d'innovation : Respect de l'environnement, développement durable et sélection d'ingrédients d'origine végétale ou minérale.

Dans ce contexte exigeant, la rhéologie est indispensable au développement des cosmétiques [1,2] et nous évoquerons ici deux domaines de recherche essentiels :

Rhéologie et caractérisation des cosmétiques, rhéologie et qualités d'usage des cosmétiques.

2. Rhéologie et caractérisation des cosmétiques

Les ingrédients de base de la cosmétique peuvent être répartis en plusieurs grandes catégories : solvants (eau, huiles), amphiphiles (tensioactifs..), corps gras (cires..), polymères, colorants, pigments, parfums et actifs divers (filtres UV, huiles essentielles, vitamines..).

Du fait d'un nombre élevé de constituants de natures différentes, les cosmétiques sont généralement des systèmes polyphasés (dispersions, émulsions, mousses) hors d'équilibre thermodynamique, dont la structure dépend donc à la fois de la composition et du procédé de fabrication.

Au niveau de la fabrication, la rhéologie va aider à définir le procédé, les outils et le mode de conditionnement (coulage, extrusion...) du cosmétique. Sur le plan de la caractérisation, l'étude du comportement rhéologique qui sera couplée ou complétée par d'autres approches structurales (microscopies, DSC, DRX, ...) va permettre de statuer sur la conformité du produit et de suivre sa stabilité dans le temps.

2.1 Rhéométrie des cosmétiques

Dans la mesure du possible, les produits seront étudiés sur la base d'essais en cisaillement simple ou en écoulement de Poiseuille à l'aide des viscosimètres et rhéomètres usuels. Par commodité, d'autres instruments sont largement répandus en cosmétique, par exemple : Le viscosimètre Brookfield équipé de différents mobiles et la coupe Ford qui mesure le temps d'écoulement d'une masse donnée au travers d'un entonnoir.

Les cosmétiques les plus difficiles à étudier sont ceux qui contiennent de fortes teneurs en particules solides (mascaras, dentifrices) ou semi-solides (sticks) et/ou présentent une réticulation étendue (gels). Sous cisaillement ces produits donnent fréquemment lieu à des phénomènes de glissements aux parois ou de fracturation [3] qui facilitent leur application mais compliquent leur caractérisation rhéologique. Pour limiter ces effets, on a recours à des corps de mesure rugueux (sablage, striures) ou spécialement conçus (Vane test) [4]. L'utilisation d'analyseurs de texture (pénétrromètres) fournit également des informations robustes sur ces produits difficiles.

2.2 Rhéologie, stabilité, conformité des cosmétiques

L'approche la plus immédiate pour juger de la conformité et de la stabilité d'un produit cosmétique consiste à établir une signature rhéologique de ce dernier, si possible dans le domaine viscoélastique linéaire, et à suivre l'évolution de cette signature d'une production à l'autre et au cours du temps en vue de satisfaire un cahier des charges assez sévère : Stabilité en conservation sur environ 3 ans dans des conditions ambiantes et sur plusieurs mois pour des températures allant généralement de -20°C à 45°C.

Les cosmétiques sont le siège de diverses évolutions qui convergent vers la séparation des différentes phases via des processus impliquant les particules elles-mêmes (sédimentation ou crémage, agglomération, coalescence des gouttes d'émulsions.. [5]) ou leurs constituants dont les potentiels chimiques au sein des différentes phases vont tendre à s'égaliser (mûrissement d'Ostwald, dissolution, cristallisation...).

A ces évolutions physico-chimiques peuvent s'ajouter des réactions chimiques entre constituants (hydrolyse des esters..) ou avec le milieu extérieur (oxydation) que l'on peut prévenir par le choix d'ingrédients stables et indifférents entre eux et de milieux adaptés (pH, polarité...). Lorsque l'utilisation de produits oxydables ou fragiles est nécessaire (vitamines, colorants d'oxydation..) on a recours à des antioxydants ou, de préférence, à l'inertage des formules, au choix de conditionnements adaptés et à la protection des actifs par solubilisation ou encapsulation dans une phase appropriée (huiles, matrices polymériques, liposomes).

La déstabilisation physico-chimique peut être heureusement freinée par un ajustement de la rhéologie du système grâce à l'adsorption d'amphiphiles (tensioactifs) ou de polymères aux interfaces qui va d'une part abaisser les tensions de surface entre les différentes phases et d'autre part ralentir les vitesses de diffusion et

limiter l'agglomération en induisant des interactions répulsives (électrostatiques ou stériques) entre les particules.

Cette contribution se traduit généralement par un « épaissement » de la formule lié à une augmentation de fraction volumique effective (Φ_{eff}) des phases dispersées : $\Phi_{eff} = \Phi \cdot (1 + \Delta / r)^3$ où Φ est la fraction volumique des particules, r leur rayon moyen et Δ l'épaisseur de la barrière électrostatique et/ou stérique autour des particules.

La stabilisation rhéologique peut également être obtenue grâce à l'épaissement des phases liquides (aqueuses ou huileuses) par des « agents de texture » qui vont structurer ces phases en immobilisant une fraction de ces dernières et / ou en les réticulant par l'intermédiaire de divers types de réseaux : Liaisons hydrogène, interactions hydrophobes entre chaînes hydrocarbonées, interactions $\pi - \pi$ entre cycles aromatiques.

Parmi les agents de texture les plus utilisés en cosmétique figurent les microgels d'acide polyacrylique partiellement réticulé (carbopols ©) qui permettent d'obtenir des gels aqueux et des émulsions directes à la fois stables et faciles à prélever ou à étaler du fait d'un comportement élastoviscoplastique particulier [6].

De petites molécules telles que les esters de glycerol (glycérylstéarate) et les éthers de polyéthylènes glycol à longues chaînes hydrocarbonées qui s'auto-associent en présence d'eau pour former des phases para-cristallines de type lamellaire-gel sont également très utilisées comme agents de texture dans les crèmes de soin pour le visage et les mains (« cold creams », [2]). Les charges minérales (argiles) éventuellement traitées en surface sont quant à elles particulièrement appréciées pour leur aptitude à conduire à des milieux aqueux ou organiques thixotropes.

3. Rhéologie et qualités d'usage des cosmétiques

Les qualités d'usage d'un cosmétique recouvrent à la fois les performances techniques du produit (détergence et abondance de mousse d'un shampoing, tenue et non transfert d'un rouge à lèvres...) et son agrément d'utilisation (perception sensorielle).

3.1 Rhéologie et performances

Les performances cosmétiques sont souvent évaluées, en première intention, au travers de tests au moins en partie instrumentés et automatisés qui permettent de sélectionner des ingrédients ou des produits prometteurs

qui seront ensuite soumis à des tests d'usage plus élaborés intégrant la gestuelle des utilisateurs.

Ces performances ne sont pas uniquement fonction des caractéristiques rhéologiques du produit mais ces dernières sont très souvent impliquées dans la vie du produit et le cosmétologue doit prendre en compte à la fois la rhéologie du produit en l'état et son mode d'utilisation qui varient sensiblement d'un cosmétique à l'autre.

Ainsi certains produits sont appliqués directement sur leurs supports (crèmes, sticks de rouges à lèvres...) et c'est, dans ce cas, leur comportement rhéologique propre qui est en lien avec le résultat de l'application, tandis que d'autres produits sont utilisés après transformation et avec un applicateur, c'est le cas par exemple des teintures pour cheveux qui sont appliquées à l'aide d'un pinceau et après mélange de deux composants (base colorante et solution oxydante). Dans ce dernier cas l'approche rhéologique doit intégrer les différentes phases de transformation du produit.

On notera par ailleurs que dans les conditions d'utilisation pratiques, tous les cosmétiques seront soumis à des sollicitations mécaniques, à des gradients thermiques plus ou moins importants (différence de température entre le corps et l'air ambiant) et qu'ils subiront également des changements de composition (évaporation ou migration de certains constituants). Tous ces phénomènes interviennent simultanément ou en séquence et se couplent entre eux ce qui ne simplifie pas l'établissement des liens entre structure / performances et agrément d'utilisation.

3.2 Rhéologie et agrément d'utilisation

L'agrément d'utilisation est une composante essentielle dans l'appréciation d'un cosmétique et le comportement rhéologique de ce dernier va essentiellement contribuer à cet agrément au cours des différentes étapes de manipulation : Prélèvement, dépôt, étalement, toucher final....

L'évaluation et l'optimisation de cet agrément qui sont aussi beaucoup travaillées dans l'industrie agro-alimentaire [7] restent des objectifs difficiles à atteindre pour plusieurs raisons :

a) La perception d'un cosmétique varie sensiblement d'un individu à l'autre et dépend de nombreux facteurs personnels tels que : Le sexe, l'âge, la typologie de la peau ou des cheveux, la culture, l'histoire individuelle etl'humeur du jour.

b) L'expression verbale d'une perception sensorielle, qui est nécessaire à l'évaluation d'un cosmétique, s'effectue spontanément en utilisant un vocabulaire qui n'est pas toujours clair ni partagé par tous.

c) Une perception sensorielle résulte de nombreux stimuli qui ne sont pas tous liés au comportement rhéologique du produit (parfum, couleur...) qui lui-même va évoluer au cours de l'application et influencer ainsi la gestuelle de l'utilisatrice (effets de feed-back). De fait, la simple perception d'une crème à l'étalement semble reliée à des paramètres rhéologiques mesurés à différents temps et niveaux de sollicitations et dépendre notamment du type de formulation [9, 10].

Sur la base de ces remarques, on comprend que La conception de produits universels est assez délicate et que l'établissement de règles générales sur les relations entre comportement rhéologique, physico-chimie et agrément d'utilisation des cosmétiques ne soit pas immédiat.

Dans ce contexte une démarche raisonnable consiste à essayer d'optimiser un cosmétique pour un groupe d'utilisateurs homogène et ciblé, en s'appuyant sur une démarche rationnelle basée, par exemple, sur une planification expérimentale [11] et une évaluation sensorielle assurée par un panel d'évaluateurs « experts » formé à la pratique d'une gestuelle, d'un vocabulaire et d'un système de notation communs, dans un environnement banalisé propice à limiter les stimuli parasites. Cette pratique est assez lourde et certains travaux, notamment en IRM fonctionnelle [8], laissent penser qu'il sera un jour possible de « mesurer » directement une réponse sensorielle tactile ou olfactive sans avoir recours au langage.

Les résultats d'évaluation, les mesures rhéologiques et physico-chimiques issus de ce protocole seront ensuite exploités par des méthodes statistiques de type ACP (analyse en composantes principales) qui permettront (peut-être...) d'établir des liens pertinents entre compositions / caractéristiques et agrément d'utilisation.

Remerciements : Je tiens à remercier ici mes collègues, en particulier Mireille Arnaud-Roux et Pierre Soulier pour leur contribution à cette présentation et les membres du conseil du GFR pour leur expertise et leur amitié.

Références

- [1] Coussot, P. et Grossiord, J-L., Comprendre la Rhéologie : De la circulation du sang à la prise de béton. (EDP Sciences, Paris, 2002).
- [2] Brummer, R., Rheology essentials of cosmetic and food emulsions. (Springer Laboratory, 2006).
- [3] Coussot, P. et Ancey, C., Rheophysique des pâtes et des suspensions, (EDP Sciences, Paris, 1999).
- [4] Alderman, N.J., Meeten G.H., Sherwood J. D., J. Non-newtonian fluid Mech., 39, 291-310 (1991).
- [5] Sherman, P., Emulsion science, (Academic press - London and New-York, 1968).
- [6] Piau, J-M., J. Non-newtonian fluid Mech., 144, 1-29 (2007).
- [7] Rao, M.A., Rheology of fluid and semisolid foods : Principles and applications, (Springer, 2nd edition, 2007).
- [8] Brummer, R., Godersky, S., Colloids and Surfaces A, 152, (1-2), 89-94 (1999).
- [9] Moraçais, J-L., Communication Orale, 14^{ième} Congrès IFSCC, Barcelone, (1986).
- [10] Claeys-Bruno, M., Lamant, J., Blasco, L., Phan-Tan-Luu, R., Sergent, M., Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 96, 101-107 (2009). Brummer, R., Godersky, S., Colloids and Surfaces A, 152, (1-2), 89-94 (1999).
- [11] Querleux, B., Gazano, G., Mohen-Domenech, O., Jacquin, J., Burnod, Y., Gaudion, P., Bittoun, J., Benali, H., Int. J. Cosmet. Sci., 21, 107-118 (1999)



COMMUNICATIONS
Présentations Orales

Elasticité de type gel dans des fondus de polymères formant des verres

O. Pozo^{1,3}, D. Collin¹, H. Finkelmann², D. Rogez¹ et P. Martinoty¹

1. Institut Charles Sadron, UPR 22 CNRS, 23 rue du Loess BP 84047, 67034 Strasbourg, Cedex France

2. Institut für Makromolekulare Chemie, Stefan-Meier-Str. 31, 79104 Freiburg Germany

3. Present address: IPC-Institute for Polymers and Composites University of Minho, Campus de Azurem, Guimaraes, Portugal 4800-058

Résumé : Nous présentons des mesures du module de cisaillement complexe effectuées avec un rhéomètre piézoélectrique sur des polymères fondus de type classique ou cristal liquide, suggérant l'existence de fluctuations de densité associées à la transition vitreuses, qui sont cinétiquement gelées et qui conduisent à un comportement de type gel lorsque la transition vitreuse est approchée en abaissant la température.

Mots-clé : Rhéologie, polymères fondus, transition vitreuse, hétérogénéités dynamiques

1. Introduction

De nombreux liquides, qu'ils soient constitués de petites molécules ou de chaînes polymères, ne cristallisent pas lorsqu'ils sont refroidis, mais deviennent des verres à une température dite de transition vitreuse. Comprendre la transition vitreuse est d'un intérêt primordial pour différents domaines de la physique, tels que la matière molle, les sciences des matériaux et la biophysique par exemple. Toutefois, malgré un demi-siècle de recherche intensive, la transition vitreuse n'est toujours pas comprise et reste l'une des grandes énigmes de la physique actuelle [1].

Au cours de ces dernières années, il est apparu que la formation d'un verre fait appel à des effets coopératifs donnant naissance à des hétérogénéités spatiales s'étendant au-delà de l'échelle moléculaire [2]. C'est ainsi que les expériences du groupe de Fischer effectuées sur des polymères fondus et sur des liquides de bas poids moléculaire formant des verres ont mis en évidence des hétérogénéités qui peuvent s'étendre sur des distances de l'ordre de 0.2 μm [3]. Plus récemment, nous avons observé sur un certain nombre de polymères fondus de type classique ou cristal liquide un phénomène inattendu montrant que le comportement d'écoulement des polymères est remplacé, lorsque la température diminue et se rapproche de la transition vitreuse, par un comportement élastique basse fréquence de type gel [4-6]. Le but de cette présentation est de résumer les différentes observations que nous avons faites et de montrer que ce comportement de type gel peut s'expliquer par une percolation d'amas pré-vitreux.

2. Matériaux et Méthode

2.1 Matériaux

Les matériaux que nous avons étudiés sont deux polymères flexibles classiques et deux polymères cristaux liquides à chaînes latérales.

Le premier polymère flexible est un polystyrène atactique de faible poids moléculaire ($M_w = 4000$ g/mole) et de faible indice de polydispersité (~ 1.1) appelé par la suite PS4000. Sa température de transition vitreuse est $T_G \sim 70^\circ\text{C}$. Le deuxième polymère flexible est un Poly(*n*-butylacrylate) appelé par la suite PBuA. Son poids moléculaire est de 25700 g/mol, sa polydispersité de ~ 1.08 et sa température de transition vitreuse de $\sim -64^\circ\text{C}$.

Le premier polymère cristal liquide est un polyacrylate sur lequel des groupes cyanobiphényles ont été greffés. Ce composé appelé LCP105 provient de chez Merck. Son poids moléculaire est de 11680 g/mol et son indice de polydispersité de ~ 1.8 . Il présente une phase nématique ($T_{NI} \sim 120^\circ\text{C}$) et un état vitreux en dessous de $T_G \sim 38^\circ\text{C}$. Le deuxième polymère cristal liquide, appelé par la suite PAOCH₃, est un polymère polyacrylate sur lequel des groupes méthoxy-phénylebenzoates ont été greffés. Il a été synthétisé à l'Institut de Chimie Macromoléculaire de Freiburg, son poids moléculaire est de 24000 g/mol et son indice de polydispersité de ~ 1.7 . Il présente une phase nématique ($T_{NI} \sim 116^\circ\text{C}$), une phase smectique A ($T_{N-SmA} \sim 92^\circ\text{C}$) et un état vitreux en dessous de $T_G \sim 22^\circ\text{C}$.

2.2 Méthode

Les mesures du module de cisaillement complexe G ont été prises avec le rhéomètre piézoélectrique que nous avons développé ces dernières années [4-10]. Ce dispositif est un rhéomètre plan-plan qui utilise des céramiques vibrant en cisaillement pour imposer une

déformation ε à l'échantillon et pour mesurer la contrainte transmise σ sur l'autre face de l'échantillon. G est donné par le rapport σ/ε .

Dans la présente étude, des déformations de quelques 10^{-5} (régime de réponse linéaire) à quelques 10^{-3} (régime de réponse non linéaire) ont été appliquées à l'échantillon, la température de la cellule était réglée à quelques 10^{-2} près et le dispositif calibré avec des systèmes présentant des propriétés rhéologiques connues. Les lames de silice de la cellule piézoélectrique ont été traitées par irradiation UV sous flux d'oxygène pour former des groupes silanols et éviter tout glissement des échantillons sur ces lames.

3. Résultats

3.1 Comportement de G en fonction de la température et de la fréquence

Tous les polymères étudiés ont été introduits dans la cellule du piézorhéomètre à des températures élevées, pour lesquelles les mesures de G montrent que la réponse du polymère est de type liquide ($G' \sim f$, $G'' \sim f^2$). Les expériences effectuées en diminuant la température montrent qu'il existe une température T_0 en dessous de laquelle la réponse en f^2 de G' est spontanément remplacée par un plateau élastique ($G' = \text{constante}$) dénoté par la suite G_{PL} . Contrairement à G' , le comportement de G'' ne présente pas d'anomalie au voisinage de T_0 . Le polymère se comporte par suite comme un gel. Les figures 1 et 2 associées au PS4000 illustrent ce changement de comportement. La Figure 1 montre que la variation avec la température de G_{PL} est celle d'un gel en formation présentant une température de gélification T_0 au-dessus de laquelle la réponse basse fréquence du polymère est de type liquide, et au-dessous de laquelle elle est de type gel.

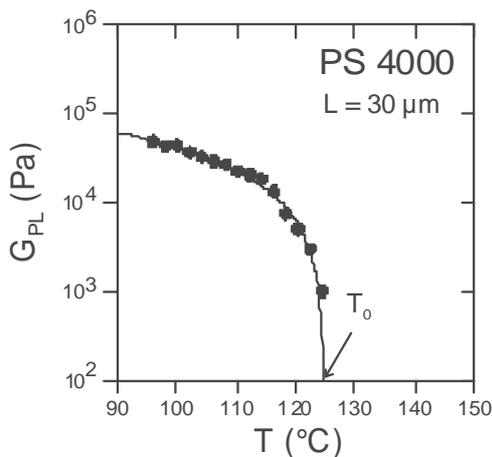


Fig. 1: Variation du plateau élastique en fonction de la température

Ce comportement de gel est illustré par la figure 2.

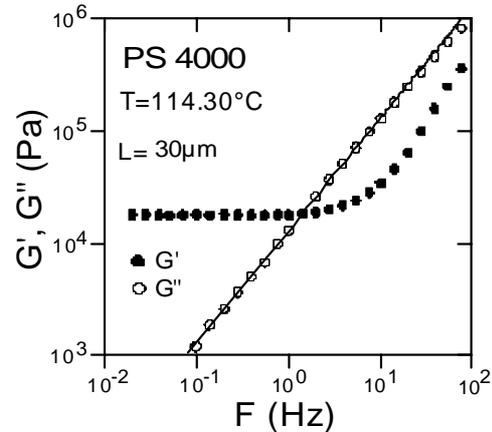


Fig. 2: Variation de G' et de G'' en fonction de la fréquence

Ces effets ont également été observés sur les autres polymères de type flexible (PBuA) ou de type cristallin (LCP 105, PAOCH₃). L'ensemble de ces observations suggère que le comportement de type gel pourrait être une caractéristique générale des polymères fondus présentant une transition vitreuse. Des expériences sur d'autres polymères sont toutefois nécessaires pour apporter une réponse définitive à cette question.

Pour expliquer ces résultats, nous avons proposé l'existence d'amas dynamiques qui seraient les précurseurs de l'état vitreux. Comme pour les « amas de Fischer », ces amas seraient dus à des fluctuations de densité à longue distance, cinétiquement gelées aux fréquences de mesure en raison de leurs temps de relaxation extrêmement longs. Lorsque la température diminue, le nombre et la taille de ces amas augmentent de sorte qu'ils peuvent percoler dans la cellule de mesure à une température T_0 , donnant ainsi naissance à une réponse élastique basse fréquence ($G' \sim \text{constante}$, $G'' \sim 0$) qui s'ajoute à la réponse d'écoulement du polymère ($G' \sim f^2$, $G'' \sim f$).

De très faibles déformations appliquées, et de fortes interactions entre l'échantillon et le substrat constituent les conditions requises pour observer la réponse élastique de l'échantillon. A titre d'exemple, la figure 3 relative au PBuA montre l'influence du traitement des lames sur la réponse basse fréquence du polymère. Celle-ci est de type liquide lorsque le substrat n'a pas été traité (situation de glissement) et de type gel lorsque le substrat a été traité (situation de non-glissement). Le traitement des lames a donc pour effet de révéler la présence des amas pré-vitreux.

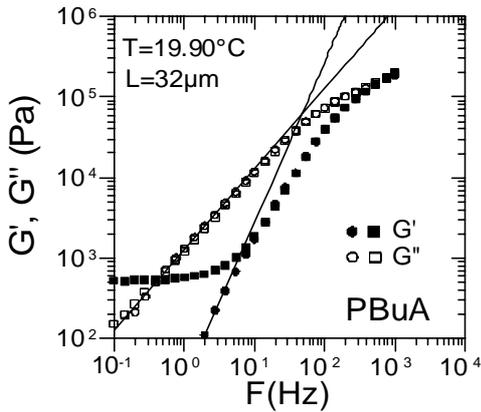


Fig. 3: Influence du traitement des lames porte-échantillon sur la réponse du polymère. Ronds: lames non traitées ; Carrés: lames traitées.

3.2 Influence d'une compression statique appliquée à l'échantillon lorsque $T < T_0$

En rapprochant doucement les deux lames porte-échantillon (c.à.d. en réduisant l'épaisseur de l'échantillon), on observe une augmentation progressive de la valeur du plateau élastique, sans modification du comportement de G'' . Ce renforcement du réseau est illustré par la figure 4. Il peut être expliqué par une agrégation des amas pré-vitreux provoquée par la compression de l'échantillon.

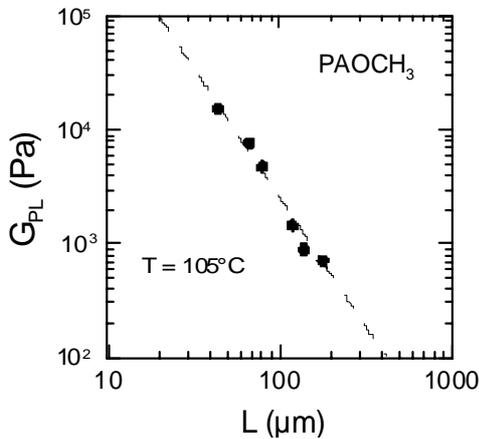


Fig. 4: Augmentation du plateau élastique sous l'action d'une compression statique

Lorsque la compression de l'échantillon devient plus importante, le comportement de type gel ($G' \sim \text{constante}$, $G'' \sim f$) est transformé en un comportement élastique anormal ($G' \sim \text{constante}$, $G'' \sim \text{constante}$), qui traduit le passage d'un gel non contraint ou peu contraint vers un gel très contraint résultant d'un confinement forcé. Ce

comportement élastique anormal n'est pas la signature d'un solide présentant un nouveau type d'élasticité [11]; il traduit simplement l'influence d'une trop forte compression de l'échantillon.

Si l'hypothèse des amas pré-vitreux permet d'expliquer les résultats obtenus en comprimant l'échantillon, il devrait être possible de reproduire la variation du plateau élastique en fonction de l'épaisseur de l'échantillon avec un polymère fondu situé loin de T_G et chargé par des particules solides, celles-ci jouant le rôle des amas pré-vitreux. La figure 5, obtenue avec un polydiméthylsiloxane ($M_w = 170\,250$ g/mol) et des particules de silice, à la concentration de 6% en masse, montre que c'est effectivement le cas.

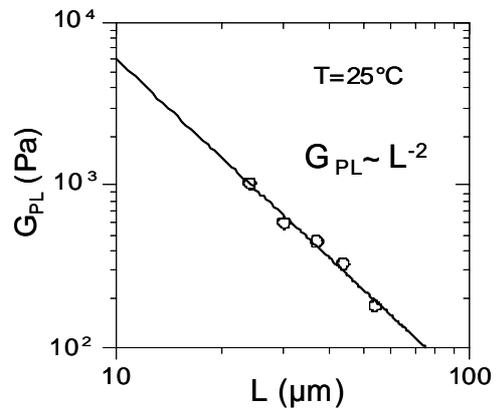


Fig. 5: Renforcement d'un gel de PDMS chargé par des particules de silice, sous l'action d'une compression statique

3.3 Influence d'une contrainte dynamique appliquée à l'échantillon à une température $T < T_0$: effet Payne

La figure 6 montre les variations de G' et de G'' en fonction de la déformation appliquée à l'échantillon à la fréquence de 0.5 Hz.

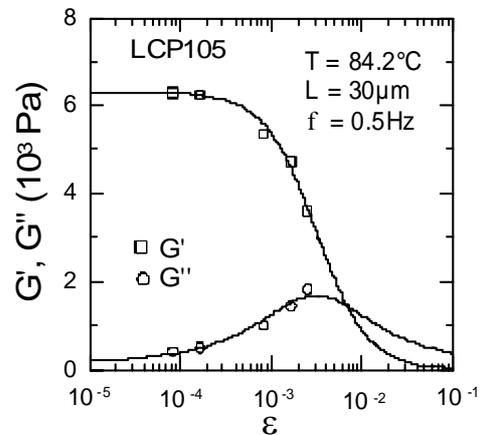


Fig. 6: Variations de G' et de G'' en fonction de la déformation appliquée à l'échantillon

La diminution de G' et l'accroissement simultané de G'' sont réminiscent du comportement connu sous le nom d'effet Payne. Cet effet se réfère à l'influence de l'amplitude de la déformation appliquée sur les propriétés dynamiques d'une matrice polymère chargée par des particules solides.

En assimilant les amas pré-vitreux à des particules solides, nous avons analysé les résultats de la figure 5 avec les expressions de G' et de G'' données par ce modèle [12]. Le bon accord entre les ajustements effectués (en trait plein) et les données expérimentales constitue un autre argument en faveur des amas pré-vitreux.

4. Conclusion

Toutes les expériences que nous avons effectuées vont dans le sens d'une percolation d'amas pré-vitreux, conduisant à un comportement de type gel. Ce comportement semble être intrinsèque à la transition vitreuse. Il devrait donc pouvoir être observé sur des liquides composés de petites molécules formant des verres. A cet égard, des expériences récentes effectuées sur des systèmes de ce type suggèrent l'existence d'une réponse élastique basse fréquence [13,14].

Au plan théorique, la présence des amas pré-vitreux suggèrent l'introduction dans les théories d'un mode ultra-lent associé à la transition vitreuse. Notons enfin que ces amas invalident l'hypothèse largement acceptée de l'ergodicité dans l'état surfondu.

4. Références

- [1] Donth, E. *The Glass Transition*, (Springer-Verlag GmbH 2001).
- [2] Sillescu, H. Heterogeneity at the glass transition: a review, *J. Non-Cryst. Solids*, 243, 81-108, 1999.
- [3] Fischer, E.W. Light scattering and dielectric studies on glass forming liquids, *Physica A*, 201, 183-206, 1993.
- [4] Collin, D. Martinoty, P. Dynamic macroscopic heterogeneities in a flexible linear polymer melt *Physica A*, 320, 235-248, 2003.
- [5] Collin, D. Martinoty, P. Commentary on 'Solid-like rheological response of non-entangled polymers in the molten state', *Eur. Phys. J. E*, 19, 87-98, 2006.
- [6] Pozo, O. Collin, D. Finkelmann, H. Rogez, D. Martinoty, P. *Phys. Rev. E* 80, 031801, 2009.
- [7] Rogez, D. Brandt, H. Finkelmann, H. Martinoty, P. Shear mechanical properties of main chain liquid crystalline elastomers, *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 735-745, 2006.
- [8] Rogez, D. Francius, G. Finkelmann, H. Martinoty P. Shear mechanical anisotropy of side chain liquid-crystal elastomers: Influence of sample preparation, *Eur. Phys. J. E.*, 20, 369-378, 2006.
- [9] Collin, D. Auernhammer, G. Gavata, O. Martinoty, P. Brand, H. Frozen-in magnetic order in uniaxial magnetic gels: Preparation and physical properties, *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 737-741, 2003.
- [10] Auernhammer, G. Collin, D. Martinoty, P. Viscoelasticity of suspensions of magnetic particles in a polymer: Effect of confinement and external field, *J. Chem. Phys.*, 124, 204907, 2006.
- [11] Mendil, H. Baroni, P. Noirez, L. Grillo, I. The frozen state in the liquid phase of side-chain liquid crystal polymers, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 077801, 2006.
- [12] Kraus. G. *Journal of App. Polym. Science: App. Polym. Symp.*, Mechanical losses in carbon-black-filled rubbers, 39, 75-92, 1984.
- [13] Zondervan, R. Xia, T. Van der Meer, H. Storm, C. Kulzer, F. Van Saarloos, W. Orriit. M. Soft glassy rheology of supercooled molecular liquids, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105, 4993-4998, 2008.
- [14] Chushkin, Y. Caronna, C. Madsen. A. Low-frequency elastic behaviour of a supercooled liquid, *EPL*, 83, 36001, 2008.

Magnéto-rhéologie de matériaux nanocomposites à base de biopolymères

A. Ponton, C. Galindo Gonzalez

Laboratoire Matière et Systèmes Complexes (MSC), UMR 7057 CNRS et Université Paris Diderot-Paris7

Résumé : Nous présentons une étude rhéologique sous champ magnétique de nouveaux matériaux nanostructurés à base de biopolymères magnéto-stimulables. Ces matériaux sont élaborés par introduction de nanoparticules magnétiques de maghémite fonctionnalisées dans des solutions aqueuses d'alginate de sodium, polysaccharide extrait d'algues brunes marines. Nous avons développé une cellule expérimentale de magnéto-rhéologie constituée de deux bobines magnétiques, montées en configuration de Helmholtz et refroidies par circulation de fluide, et d'une géométrie cône plan. Nous avons mis en évidence un effet magnéto-viscoélastique qui se manifeste par une augmentation de la viscosité à faible vitesse de cisaillement et des modules viscoélastiques linéaires en fonction de la valeur du champ magnétique. Cet effet est associé à la formation d'agrégats de nanoparticules magnétiques sous forme de gouttelettes microniques.

Mots-clé : biopolymère, alginate, nanoparticules magnétiques, magnéto-rhéologie

1. Introduction

Les matériaux à base de polymères seuls présentent des propriétés ajustables en fonction de la température [1], du pH [2], de la nature du solvant, de la composition [3] ou d'un champ électrique [4]. Cependant le développement de ces matériaux "intelligents" est rendu difficile par le fait que les changements de structure sont limités sur le plan cinétique par la diffusion de molécules dans ou hors le réseau de polymères. Le taux de gonflement ou de dégonflement est ainsi faible et dépend de façon importante de la géométrie et de la taille du réseau.

Pour induire des changements de structure plus importants l'utilisation de réseaux de polymères magnéto-stimulables a été proposée. Des travaux récents ont ainsi porté sur la synthèse de mélanges de solutions de polyvinyle alcool réticulées et de fluides magnétiques [5], de gels magnétiques de polyacrylamide [6] et de poly(N-isopropylacrylamide) [7] obtenus par polymérisation tridimensionnelle en présence de fluides magnétiques.

L'introduction de nanoparticules de magnétite dans des solutions de polyvinyle alcool réticulé avec du glutaraldéhyde et des réseaux de poly(diméthyl siloxane) a permis de réaliser des ferrogels avec une distribution homogène de nanoparticules [8] qui présentent des structures induites par étirement uniaxial de module élastique plus élevé que celui d'une distribution aléatoire de particules.

Dans tous les exemples ci-dessus, l'utilisation de polymères synthétiques et/ou d'agent chimique de réticulation limite le champ d'application en particulier biomédical. De plus les nanoparticules utilisées sont des produits commerciaux souvent mal contrôlés.

C'est la raison pour laquelle nous proposons d'étudier de nouveaux matériaux nanocomposites à base de biopolymères magnéto-stimulables composés à partir de solutions aqueuses d'un polysaccharide extrait d'algues brunes marines (l'alginate de sodium de charge négative en milieu de pH neutre ou basique) dans lesquelles sont introduites des nanoparticules magnétiques de maghémite fonctionnalisées par adsorption d'ions citrate.

Lors d'une étude précédente [9], nous avons mis en évidence la formation de gouttes de démixtion microniques, reliées à une modification de la force ionique du milieu. L'analyse de l'élongation de ces gouttes de démixtion observées à l'échelle locale en présence d'un champ magnétique contrôlé et uniforme de l'ordre de quelques mT avait permis de déterminer leur tension interfaciale et leur susceptibilité magnétique. Nous avons ensuite calculé la viscosité locale à partir des temps de relaxation après coupure du champ magnétique. Dans cet article nous présentons une première étude des propriétés rhéologiques à l'échelle macroscopique pour laquelle nous avons développé une cellule de magnéto-rhéologie.

2. Matériel et méthodes expérimentales

2.1 Alginate de sodium

La matrice de polymère est constituée d'un polysaccharide extrait d'algues brunes marines, l'alginate de sodium qui est un copolymère linéaire contenant des séquences d'unités β -1,4-D-mannuronate (M) et α -1,4-L-gulonate (G) de proportions variables.

Avec un groupement carboxylate (forme ionisée COO^-) sur chaque unité M ou G, l'alginate est un polyélectrolyte

de charge négative en milieu de pH neutre ou basique. L'alginate est un biopolymère très utilisé dans les industries agro-alimentaire et pharmaceutique en particulier.

2.2 Ferrofluides

Le ferrofluide utilisé est une solution aqueuse de nanoparticules ferromagnétiques de maghémite (γ - Fe_2O_3), de diamètre ≈ 7 nm et synthétisé au Laboratoire Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques (PECSA, UMR 7195 CNRS et Université Pierre et Marie Curie). La stabilité des suspensions dans un milieu de pH neutre est obtenue par des ions citrate de charge négative adsorbés à la surface des nanoparticules. L'électro-neutralité est assurée par des ions Na^+ .

2.3 Préparation des échantillons

Une solution mère d'alginate de concentration 50g/L est d'abord préparée en mélangeant l'alginate de sodium sous forme de poudre dans de l'eau distillée sous agitation mécanique à une vitesse de 400 tr/min pendant 18 heures. Les solutions d'alginate de 18g/L et 30 g/L sont obtenues par dilution avec de l'eau distillée. La suspension de ferrofluides est ensuite ajoutée et l'agitation est maintenue pendant 30 min.

2.4 Cellule de magnéto-rhéologie

Nous avons conçu au laboratoire une cellule de magnéto-rhéologie permettant de réaliser des mesures de rhéologie sous champ magnétique (figure 1). La partie mécanique est composée d'un cône commercial de la société ThermoFischer (diamètre de 60 mm et d'angle 1°) et d'un plan en matériau amagnétique avec usinage au micron sur lequel est posé l'échantillon à étudier. La température est contrôlée par une première circulation externe d'eau d'un bain thermostaté.

La partie magnétique comprend deux bobines constituées par des supports cylindriques sur lesquels sont enroulés du fil de cuivre. Ces deux bobines sont déplaçables de façon indépendante l'une de l'autre et séparables par un espace bien défini permettant en particulier l'accès à l'échantillon et le montage/démontage du cône supérieur. La direction du champ magnétique est parallèle à l'axe de rotation et ainsi perpendiculaire au plan de cisaillement. Une alimentation externe continue et linéaire permet le contrôle du champ magnétique pour lequel nous avons réalisé une courbe d'étalonnage du courant électrique en fonction du champ magnétique.

La puissance dissipée par effet Joule a été estimée à environ 1000 W maximum. Nous avons donc réalisé un dispositif de refroidissement externe des bobines par une deuxième circulation d'eau comprenant un ensemble de pompes et de débitmètres avec une sécurité de contrôle de courant.

Les dimensions des bobines actuelles permettent de produire un champ magnétique homogène variant de 0 à 50mT au centre du dispositif.



Figure 1 : Dispositif de magnéto-rhéologie. Les deux bobines indépendantes l'une de l'autre sont placées de part et d'autre de la géométrie cône/plan.

2.4 Mesures rhéologiques

Nous avons effectué des mesures en écoulement stationnaire des solutions concentrées en alginate de sodium avec ferrofluide citraté (fraction volumique en ferrofluide citraté $\Phi_{\text{FF}} = 1\%$) par paliers croissants successifs de vitesse de cisaillement entre 10^{-3} s^{-1} et 2000 s^{-1} . Le temps maximum d'attente sur chaque palier varie de 60 s à 600 s selon la valeur de la vitesse de cisaillement de façon à obtenir des valeurs de contraintes stationnaires. Nous avons ensuite mesuré les modules viscoélastiques à une fréquence fixe de 1 Hz par balayage en amplitude de déformation comprise entre 10^{-4} et 100.

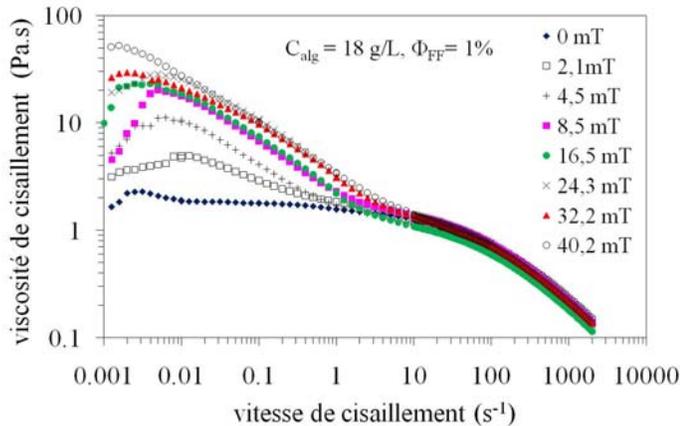
Nous avons fait varier la valeur du champ magnétique entre 0 et 40,2 mT compte tenu des conditions expérimentales des échantillons étudiés. Toutes les mesures sont faites à $20 \pm 0,3$ °C.

3. Résultats

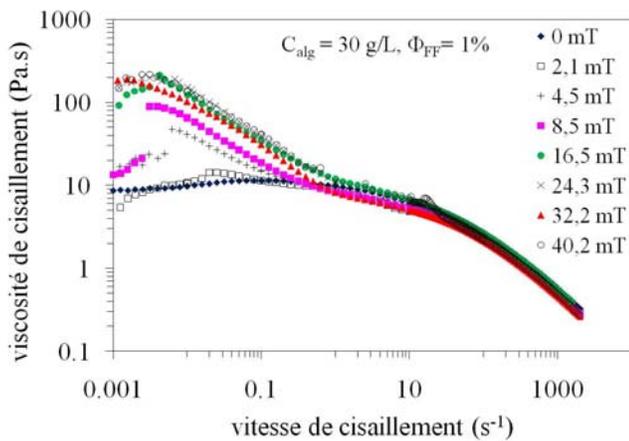
3.1 Mesures en écoulement

La variation de la viscosité de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour deux solutions d'alginate de concentration 18g/L et 30g/L avec nanoparticules magnétiques (fraction volumique $\Phi_{\text{FF}} = 1\%$) montre clairement une augmentation de la viscosité à faibles vitesses de cisaillement (valeurs comprises entre $0,001 \text{ s}^{-1}$ et 1 s^{-1}) en fonction du champ magnétique tandis que toutes les courbes sont superposées à partir d'une vitesse de cisaillement de l'ordre de 10 s^{-1} (figures 2). Une analyse plus détaillée (figures 3) permet de mettre en évidence une augmentation régulière de la viscosité jusqu'à une valeur de champ magnétique de l'ordre de 20 mT puis une tendance à une saturation de la viscosité pour

les trois plus faibles vitesses de cisaillement. Ce comportement s'atténue de façon importante pour des vitesses de cisaillement supérieures à 1 s^{-1} .

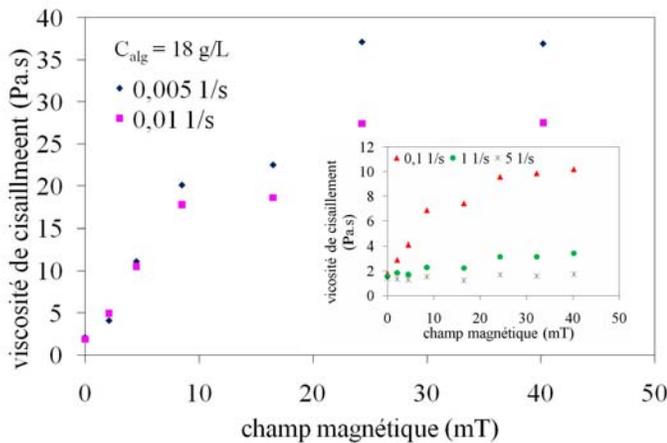


[a]

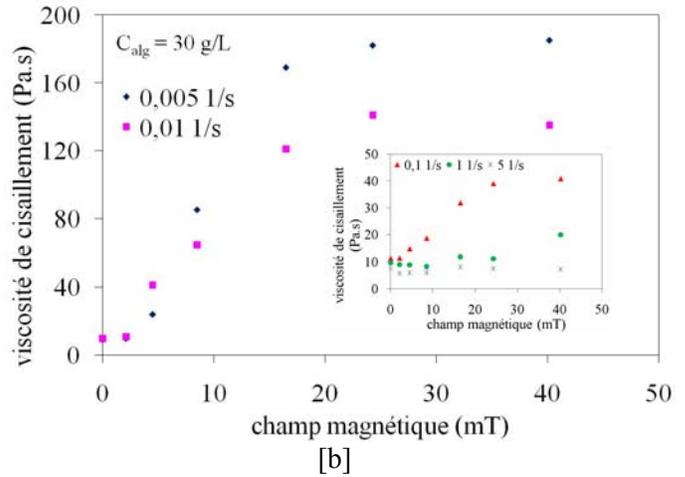


[b]

Figures 2 : Viscosité de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de deux solutions d'alginate ([a] $C_{alg} = 18\text{ g/L}$ et [b] $C_{alg} = 30\text{ g/L}$) avec nanoparticules magnétiques (fraction volumique $\Phi_{FF} = 1\%$) pour différentes valeurs du champ magnétique.



[a]



[b]

Figures 3 : Variation de la viscosité à vitesses de cisaillement fixes ($0,005\text{ s}^{-1}$ et $0,01\text{ s}^{-1}$) en fonction du champ magnétique de deux solutions d'alginate ([a] $C_{alg} = 18\text{ g/L}$ et [b] $C_{alg} = 30\text{ g/L}$) avec nanoparticules magnétiques (fraction volumique $\Phi_{FF} = 1\%$). Les résultats pour trois vitesses de cisaillement supplémentaires ($0,1\text{ s}^{-1}$, 1 s^{-1} et 5 s^{-1}) sont présentés en encart.

Dans le cas de fluides magnétiques simples, cette augmentation de viscosité à faibles vitesses de cisaillement a été expliquée par la formation réversible d'agrégats hétérogènes sous champ magnétique à cause des interactions dipolaires entre les particules magnétiques. Cet effet magnéto-viscoélastique a été observé expérimentalement dans des ferrofluids commerciaux [10], des mélanges aqueux de ferrofluids et de particules sphériques de latex [11], des particules nanocomposites superparamagnétiques constituées d'une matrice de silice amorphe contenant des nanoparticules d'oxyde de fer [12]. Un modèle théorique prenant en compte la polydispersité et les interactions entre particules magnétiques à l'origine de la formation d'agrégats hétérogènes sous formes de chaînes a été proposé [13].

Dans le cas des réseaux de biopolymères d'alginate avec nanoparticules de maghémite citratées étudiées dans ce travail, nous avons clairement montré [9] la formation réversible de gouttelettes microniques initialement sphériques qui se déforment sous un champ magnétique de faible amplitude ($\sim 4\text{ mT}$). On peut donc supposer que ces gouttelettes jouent un rôle important à faibles vitesses de cisaillement tandis qu'elles sont fortement cisillées avec par conséquent un effet moindre voire annulé à vitesses de cisaillement élevées de façon comparable aux agrégats de chaînes de particules observés dans les ferrofluids simples.

3.1 Mesures en oscillation

Comme l'illustre l'augmentation du module élastique G' en fonction de la valeur du champ magnétique (figure 4) pour la solution d'alginate de 18 g/L avec nanoparticules magnétiques (fraction volumique $\Phi_{FF} = 1\%$), on observe

aussi un effet magnéto-viscoélastique dans le domaine viscoélastique linéaire. Un comportement analogue est obtenu pour le module visqueux (résultats non présentés).

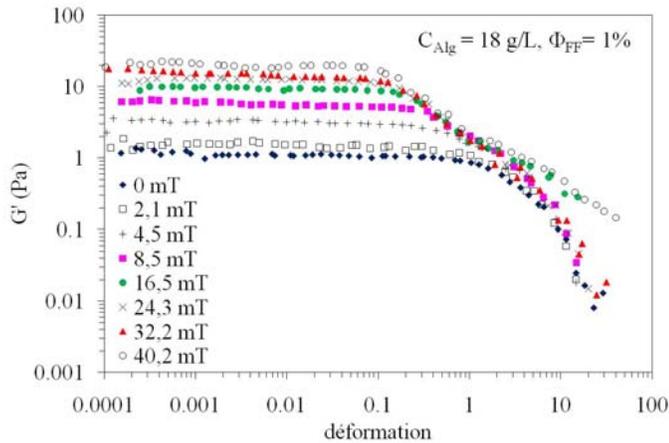


Figure 4 : Module élastique en fonction de l'amplitude de déformation à une fréquence fixe de 1 Hz pour une solution d'alginate ($C_{alg} = 18$ g/L) avec nanoparticules magnétiques (fraction volumique $\Phi_{FF} = 1\%$).

La variation des valeurs moyennes dans le domaine viscoélastique linéaire des modules élastique et visqueux en fonction des valeurs du champ magnétique met clairement en évidence le passage d'un comportement visqueux ($G'' > G'$) à un comportement élastique ($G' > G''$) pour une valeur de champ magnétique d'environ 20 mT en cohérence avec les résultats obtenus en écoulement (figure 3a).

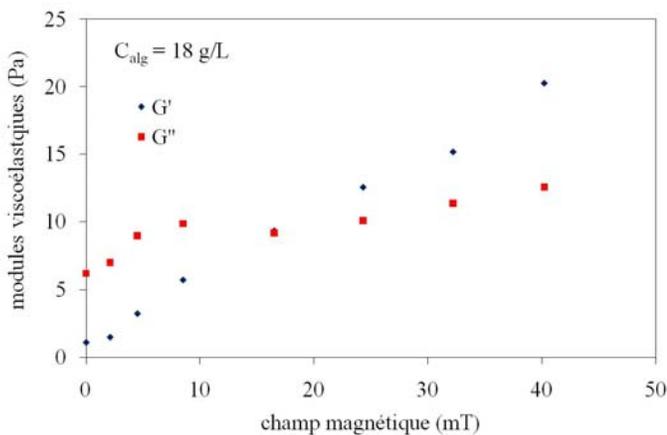


Figure 5 : Variation des valeurs moyennes dans le domaine viscoélastique linéaire des modules élastique et visqueux en fonction du champ magnétique pour une solution d'alginate ($C_{alg} = 18$ g/L) avec nanoparticules magnétiques (fraction volumique $\Phi_{FF} = 1\%$).

5. Conclusion

Nous avons présenté une première étude des propriétés rhéologiques sous champ magnétique de nouveaux matériaux nanocomposites à base de biopolymères magnéto-stimulables composés de solutions aqueuses

concentrées d'alginate de sodium dans lesquelles sont introduites des nanoparticules magnétiques de maghémite fonctionnalisées par adsorption d'ions citrate.

Cette étude a nécessité le développement d'une cellule de magnéto-rhéologie qui permet de réaliser des mesures en écoulement et en oscillation à température contrôlée avec des valeurs de champ magnétique continu de valeur maximale 50 mT dans la configuration actuelle.

Nous avons clairement mis en évidence pour la première fois à notre connaissance un effet magnéto-viscoélastique dans des réseaux de biopolymères qui se manifeste par une augmentation de la viscosité à faible cisaillement et une augmentation des modules viscoélastiques linéaires.

6. Références

- [1] Aoki T., et al. Temperature-responsive interpenetrating polymer networks constructed with poly(acrylic acid) and poly(N,N-dimethylacrylamide). *Macromolecules*, 27, 947-952 (1994)
- [2] Sigel, R. A., Firestone B. A., pH-dependent equilibrium swelling properties of hydrophobic polyelectrolyte copolymer gels. *Macromolecules*, 21, 3254-3259 (1988)
- [3] T. Tanaka, Les gels dans *Pour la Science* mars 1981
- [4] Filipcsei G., Feher J., Zrinyi M. Electric field sensitive neutral polymer gels. *Journal of Molecular Structure*, 554, 109-117 (2000)
- [5] Zrinyi M., Barsi L., Büki A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields. *Journal of Chemical Physics*, 104, 8750- 8756 (1996)
- [6] Galicia J. A., et al. Designing magnetic composite materials using aqueous magnetic fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, S1379-S1402 (2003)
- [7] Zrinyi M., Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields. *Colloid & Polymer Science*, 278, 98-103 (2000)
- [8] Varga Z., Filipcsei G., Zrinyi M., Smart composites with controlled anisotropy, *Polymer*, 46, 7779-7787 (2005)
- [9] Sang Y., Ponton A., J.-M. Di Meglio. Rhéophysique de nanocomposites à base de biopolymères magnéto-stimulables. *Actes de Colloque GFR*, 125-128 (2009)
- [10] Zubarev A. Y., Odenbach S., Fleischer J. Rheological properties of dense ferrofluids. Effect of chain-like aggregates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252, 241-243 (2002)
- [11] Islam M. F., Lin K. H., Lacoste D., Lubensky T. C., Yodh A. G. Field-induced structures in miscible ferrofluid suspensions with and without latex spheres. *Physical Review E*, 67, 021402-1-021402-8 (2003)
- [12] Kroell M. Pridoehl M., Zimmermann G., Pop L., Odenbach S., A. Hartwig. Magnetic and rheological characterization of novel ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289, 21-24 (2005)
- [13] Zubarev A. Y., Fleischer J., Odenbach S. Towards a theory of dynamical properties of polydisperse magnetic fluids: effect of chain-like aggregates. *Physica A*, 358, 475-491(2005)

Caractérisation de la viscoélasticité linéaire hautes fréquences de fluides structurés faiblement visqueux

D.C. Vadillo and M.R. Mackley

Department of Chemical Engineering and Biotechnology, University of Cambridge

Résumé : Des solutions de polymère et de suspensions faiblement concentrées de particules solides, de faible viscosité ($<0.1\text{Pa}$) sont étudiées. La caractérisation expérimentale de la viscoélasticité linéaire est effectuée à partir du Piezo Axial Vibrator (PAV), du Torsion Resonator (TR) et du Diffusive Wave Spectroscopy (DWS), permettant ainsi de couvrir une gamme de fréquences comprise entre 0.1 Hz et 10^5 Hz . Les résultats obtenus montrent que la présence de particules et de polymères induit un comportement viscoélastique mais dont l'origine est différente.

Mots-clés : Viscoélasticité linéaire, hautes fréquences, viscosité faible, interactions particulières, polymère.

1. Introduction

La réponse viscoélastique d'un fluide dans le régime de déformation linéaire est généralement au cœur de nombreux procédés. Par le passé, les mesures de viscoélasticité linéaire (LVE) de ces fluides ont été effectuées grâce à des rhéomètres basés sur les oscillations générées par un moteur mécanique. Ce type de mesures a généralement bien fonctionné pour les mélanges de polymères fondus dont la viscosité est suffisamment importante ($> 1\text{Pa}$) et dont les modes de relaxation sont typiquement de l'ordre de grandeur de la fréquence angulaire d'oscillation de rhéomètres mécaniques, i.e. $0.01\text{--}100\text{ rad/s}$. La limite des basses fréquences est principalement due au faible signal de contraintes sur bruit alors que la limite des hautes fréquences est due aux limites mécaniques du moteur et/ou à l'inertie [1]. Le régime de fréquences peut être généralement étendu par l'utilisation de la méthode de superposition Temps – Température (TTS) [2,3] qui, cependant, nécessite des fluides acceptant une importante gamme de variation de température.

Il existe toutefois dans la nature de nombreux fluides sensibles de viscosité faible ($<0.1\text{ Pa}$) et qui présentent un comportement viscoélastique. Ces fluides peuvent être des solutions, plus ou moins diluées, de polymères, de protéines ou encore des suspensions d'objets solides (pigments, particules) ou déformables (micro-algues, globules rouges du sang, particules molles). Les modes de relaxation de ces fluides appartiennent généralement au domaine de la milliseconde ou inférieur, domaine que la TTS ne permet généralement pas d'atteindre. Il est alors nécessaire d'utiliser d'autres types de rhéomètres pour caractériser ces fluides.

Dans ce travail, nous démontrons qu'il est expérimentalement possible de caractériser la LVE de ce

type de fluides. Deux rhéomètres récemment développés et basés sur une technologie piézoélectrique, le Piezo Axial Vibrator (PAV) [4,5] et le Torsion Resonator (TR) [6], ainsi qu'un rhéomètre utilisant une technique de diffusion de la lumière, le Diffusive Wave Spectrometer (DWS) [7] sont utilisés. Ces appareils permettent de sonder les interactions inter et intra particules sur une gamme de fréquences jusqu'à lors inaccessible et comprise entre 10 et 10^5 Hz . Des solutions modèles de polymères et des suspensions de particules sont testées et nous démontrons expérimentalement que la réponse rhéologique obtenue est différente en fonction qu'elle provienne des particules ou du polymère.

2. Matériels

2.1 Fluides tests

Deux séries de fluides ont été testées. La première est une série de Polystyrène mono disperse de masse moléculaire 110 kg/mol (PS110) dissout, à différentes concentrations (0.5% , 1% et 5% en masse), dans du Diethyl Phthalate (DEP). La viscosité de ces échantillons est de $11.7\text{mPa}\cdot\text{s}$, $14.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ et $67\text{mPa}\cdot\text{s}$ respectivement. La tension de surface a été mesurée à 37mN/m et la densité du DEP est de 1120 kg/m^3 . La seconde série est constituée de particules organiques solides de Phthalocyanine (diamètre moyen : $\sim 100\text{nm}$) dispersées dans un poly-acrylate poly-disperse (masse moléculaire $\sim 20\text{kg/mol}$) et diluées à différentes concentrations (2% , 4% , 6% et 8% en masse) dans une matrice Newtonienne de monomère d'acrylate. Pour cette série, la viscosité des solutions a été maintenue à $32\text{mPa}\cdot\text{s}$ à 25°C en utilisant des solutions de monomères d'acrylate de longueurs de chaîne différentes. Un dernier échantillon de particules organiques solides de Phthalocyanine diluées dans une matrice Newtonienne de monomère d'acrylate de viscosité de base $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ a été

réalisé. La tension de surface et la densité de ces solutions sont de 32mN/m et 1050 kg/m³ respectivement.

2.2 Dispositifs expérimentaux

La viscoélasticité linéaire des fluides a été caractérisée à partir du PAV et du TR dont une description schématique est présentée ci-dessous en Fig. 1(a) et 1(b).

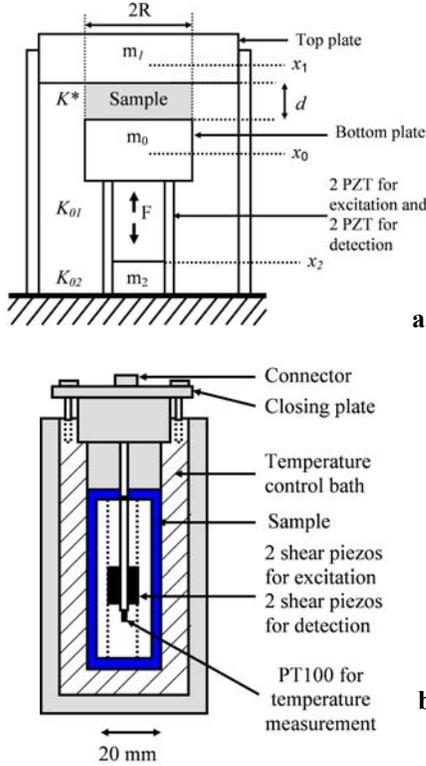


Figure 1 : représentation schématique du (a) PAV et du (b) TR

Dans le cas du PAV, une épaisseur de fluide ($d < 200\mu\text{m}$) est emprisonnée entre deux plaques rigides. La plaque inférieure effectue un mouvement oscillatoire vertical d'une amplitude d'environ 5nm sur une gamme de fréquence comprise entre 10^{-1} et 10^5Hz . sous l'action de céramiques piézoélectriques. A partir de la mesure de la constante élastique K^* de l'appareil avec et sans fluide, le PAV détermine le module de cisaillement $G^* = G' + iG''$ et par suite la viscosité complexe $\eta^* = G^*/i\omega$ (avec ω en rad/s) [4, 5, 8]. Dans le cas du TR fonctionne, la cellule de mesure est immergée dans le fluide étudié et opère un mouvement de torsion. Les fréquences mécaniques de résonance et l'amortissement sont déterminés avec et sans fluide ce qui conduit à la détermination de G' et G'' à 25000Hz et 77000Hz [6]. Pour nos tests, la température a été maintenue constante à 25°C.

Des tests préliminaires ont également été effectués avec un troisième rhéomètre, le DWS, afin de valider les résultats. Un schéma de principe de cet appareil est présenté en Fig. 2. Le DWS consiste à mesurer la LVE d'un fluide, en transmission ou en réflexion, via la mesure du déplacement Brownien moyen $\langle r^2(t) \rangle$ de traceurs placés dans l'échantillon.

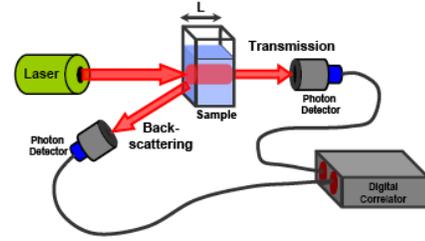


Figure 2: Schéma de principe du DWS

Pour ce faire, le DWS mesure l'intensité de la fonction de corrélation $g_2(\tau)$ d'un laser ayant été dévié ou réfléchi par lesdits traceurs. $g_2(\tau)$ et $\langle r^2(\tau) \rangle$ sont corrélés via l'expression suivante :

$$g_2(\tau) - 1 = \left[\int_0^\infty ds P(s) \exp(-s/l^*) k^2 \langle \Delta r^2(\tau) \rangle \right]^2 \quad (1)$$

où $k = 2\pi \eta_{\text{solvant}}/\lambda$ est le nombre d'onde de la lumière dans le milieu d'index n , $P(s)$ est la distribution de la trajectoire des photons et l^* est le chemin libre moyen des photons [7]. Le DWS permet ainsi d'accéder la LVE pour des fréquences comprises entre 1Hz et 10^6Hz .

3. Résultats et discussion

La Fig. 3 présente les résultats expérimentaux obtenus avec le PAV et le DWS pour les mélanges de DEP et PS110. Les résultats obtenus avec les différents dispositifs expérimentaux sont en très bon accord (Fig. 3). Comme attendu, le module visqueux G'' est déplacé vers des valeurs supérieures avec l'ajout de polymère mais conserve une évolution linéaire sur la gamme de fréquences d'étude (Fig. 3(a)). Une légère déviation à ce comportement est notée pour le cas DEP+5wt%PS110 à partir de 2.10^3Hz . Le DEP a été étudié avec le PAV et a montré un comportement purement Newtonien [8]. Avec l'ajout de polymère, un module élastique G' de faible amplitude a pu être détecté (Fig. 3(b)). G' augmente avec la fréquence et se déplace progressivement vers les basses fréquences avec l'ajout de polymère. Les pentes observées expérimentalement tendent à suivre un gradient de 2 en particulier aux plus basses fréquences ($\lambda.\omega \ll 1$). Ce comportement est consistant avec les modèles de la littérature de type Maxwell or Zimm (éq. 2) en considérant une relaxation mono mode.

$$G' = \frac{cN_A k_B T}{M_w} \sum_{i=1}^{N_m} \left\{ \frac{(\lambda_z \omega)^2}{i^{2(2+\bar{\sigma})} + (\lambda_z \omega)^2} \right\} \quad (2)$$

$$G'' = \eta_s \omega + \frac{cN_A k_B T}{M_w} \sum_{i=1}^{N_m} \left\{ \frac{(\lambda_z \omega) i^{(2+\bar{\sigma})}}{i^{2(2+\bar{\sigma})} + (\lambda_z \omega)^2} \right\}$$

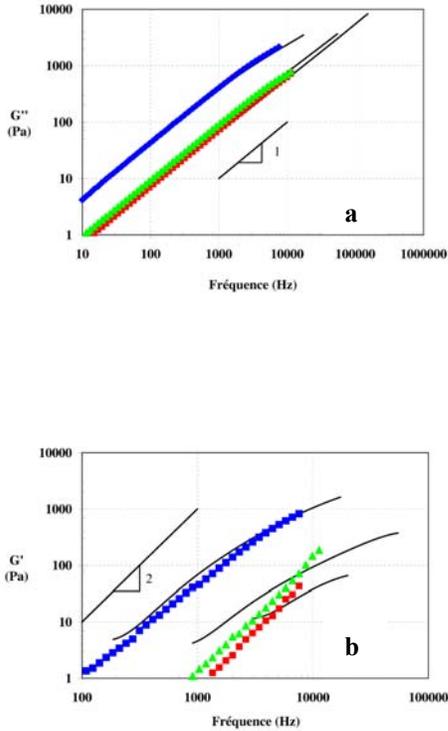


Figure 3 : évolution expérimentale du (a) module visqueux G'' et (b) du module élastique G' pour les dilutions de polymère (■) 0.5wt%, (▲) 1wt% et (■) 5wt%). Les symboles représentent les mesures obtenues à partir du PAV et les traits pleins représentent les données provenant du DWS.

où η_s est la viscosité du solvant en Pa.s, $\tilde{\sigma}$ est un coefficient dépendant de la qualité du solvant pour le polymère. λ_z est le temps de relaxation en s, c est la concentration en g/cm^3 , N_A est le nombre d'Avogadro en mol^{-1} , k_B est la constante de Boltzmann en J/K, T est la température °K, M_w est la masse moléculaire en g/mol et ω est la fréquence exprimée en rad/s. L'ajustement du modèle mono mode de Zimm sur les données expérimentales présentées sur la Fig. 3 permet de déterminer des temps de relaxations de 14 μ s, 19 μ s et 32 μ s pour les solutions de DEP + 0.5wt% PS110, DEP + 1wt% PS110 et DEP + 5wt% PS110 respectivement. Ces résultats sont consistants avec des travaux réalisés pour des solutions de PS de masse moléculaire de quelques millions dissout dans du DEP [9].

La Fig. 4 présente les résultats obtenus avec le PAV et le TR sur la seconde série d'échantillons. Comme précédemment avec les solutions de polymère, les fluides ont un comportement principalement visqueux. De plus, l'ensemble des données de G'' se superposent, prouvant que les échantillons ont des viscosités similaires. Dans le cas des suspensions de particules solides, G'' évolue de

manière linéaire jusqu'à la fréquence de 77000 Hz. Un excellent alignement est obtenu entre les données provenant des deux différents rhéomètres. L'utilisation de suspensions de particules de même viscosité permet de distinguer uniquement l'effet des interactions particulaires sur la rhéologie et plus précisément sur le développement de G' . Les résultats expérimentaux sont présentés sur la Fig. 4(b) où un développement de G' avec, à la fois, la fréquence et la concentration en particule est observé. Comme précédemment, les modules élastiques enregistrés sont de faibles amplitudes et n'apparaissent qu'à hautes fréquences, ici aux alentours de 500Hz. Comme pour G'' , les données obtenues avec le TR s'alignent de manière consistante avec les résultats provenant du PAV. Les pentes de G' observées expérimentalement tendent à suivre un gradient proche de 1.2, ce qui contraste avec le gradient de 2 observé dans le cas des échantillons de polymère.

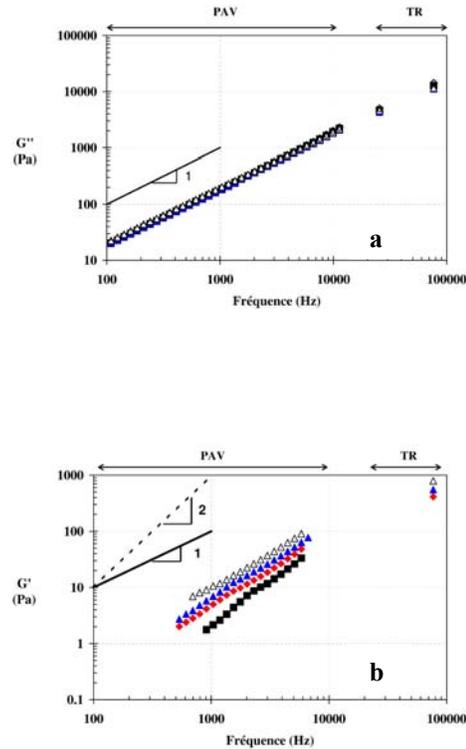


Figure 4 : évolution expérimentale du (a) module visqueux G'' et (b) du module élastique G' pour les suspensions de particules à (■) 2wt%, (♦) 4wt%, (▲) 6wt% et (△) 8wt%.

Ce type de comportement a été préalablement reporté pour des suspensions plus concentrées de particules dans une matrice visqueuse [10, 11]. Bien qu'il soit possible de construire un gradient de 1 pour G' en utilisant une approche multi-mode, il semble plus naturel d'attribuer cette pente à un mécanisme différent de celui des polymères. Dans ce cas précis, les interactions inter

particulaires sont anticipées comme étant le mécanisme prédominant qui engendre l'apparition d'un module élastique. Enfin, il est important de noter que les courbes de G' évoluent parallèlement les unes aux autres. Cela indique notamment que la pente ne dépend pas de la concentration en particule pour les niveaux de concentrations étudiés.

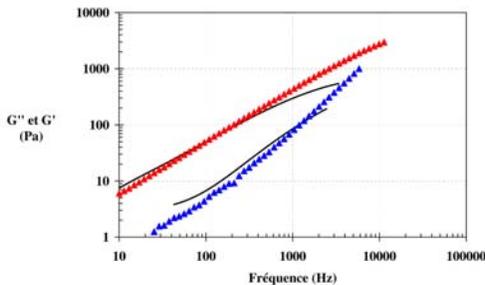


Figure 5 : évolution expérimentale du G'' et G' pour la suspension de particules à 4wt% dans la matrice Newtonienne de viscosité 20mPa.s. Les symboles représentent les mesures obtenues à partir du PAV avec (\blacktriangle) G'' et (\blacktriangleleft) G' et les traits pleins représentent les données provenant du DWS.

Finalement, la Fig. 5 présente des mesures réalisées avec le PAV et le DWS en mode réflexion sur une suspension de particules à 4wt%. Comme précédemment, bien que les mesures effectuées avec le DWS soient préliminaires, un très bon accord a pu être obtenu entre les deux appareils. Cela confirme les valeurs des pentes observées avec les rhéomètres à activation piézoélectrique.

3. Résultats et discussion

La caractérisation de la LVE de solutions modèles de polymère dilué et de suspensions de particules solides ayant des viscosités inférieures à 70 mPa.s a été effectuée à l'aide de trois rhéomètres hautes fréquences. Les résultats expérimentaux obtenus à partir de ces différents appareils sont consistants et montrent la présence d'un module élastique qui augmente avec la concentration de polymère ou particule. Les pentes observées pour G' sont conformes aux prédictions théoriques pour le polymère avec une valeur expérimentale de l'ordre de 2. En revanche, des pentes très différentes et de l'ordre de 1 ont été observées dans le cas des suspensions peu concentrées. Dans ce cas, le développement de G' est attribué aux interactions inter particulaires, contrairement au cas du polymère où le module élastique provient de

l'élasticité entropique de l'enroulement de polymère. Les résultats présentés ici démontrent la capacité des rhéomètres utilisés à quantifier la LVE de fluides de faible viscosité sur une large gamme de fréquences. Cela signifie que les interactions inter particules et intra particules peuvent être sondées sur des échelles de temps jusqu'à lors inaccessibles. Cette nouvelle capacité expérimentale signifie que des mécanismes rapides ayant lieu dans des fluides complexes et sur des échelles de temps très courtes peuvent être capturés. Cela va servir de support à la caractérisation et la compréhension des mécanismes qui apparaissent dans des solutions diluées et des suspensions contenant, par exemple, du polymère, des particules, des émulsions, protéines, du sang ou autres espèces biologiques.

Références

- [1] Macosko C.W. *Rheology - Principles, Measurements and Applications*, VCH VCH Publishers, ISBN 1-56081-579-5 (1994)
- [2] Ferry, J. D., *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons, New York, (1980)
- [3] Auhl *et al.*, *Linear and nonlinear shear flow behaviour of monodisperse polyisoprene melts with a large range of molecular weights*, J. Rheol. 52, 801-835 (2008).
- [4] Groß *et al.*, *Piezo Axial Vibrator (PAV) – A new oscillating squeeze flow rheometer*, Proc. Eurheo, Erlangen (2002)
- [5] Crassous *et al.*, *Characterisation of the viscoelastic behaviour of complex fluids using the piezoelastic axial vibrator*, J. Rheol., 49, 851-863 (2005)
- [6] Fritz *et al.*, *Characterizing complex fluids with high frequency rheology using torsional resonators at multiple frequencies*, J. Rheol., 47, 303-319 (2003)
- [7] Scheffold F., *Particle sizing with Diffusive Wave Spectroscopy*, J. Disp Sc. Tech., 23(5), 591-599 (2002)
- [8] Vadillo *et al.*, *The rheological characterisation of linear viscoelasticity for ink jet fluids using Piezo Axial Vibrator (PAV) and Torsion Resonator (TR) rheometers*, J. Rheol., 54, 781-79 (2010)
- [9] Anna *et al.*, *An interlaboratory comparison of measurements from filament-stretching rheometers using common test fluids*, J. Rheol., 45(1), 83-114 (2001)
- [10] Aoki *et al.*, *Rheology of carbon black suspensions. I. Three types of viscoelastic behavior*, Rheol. Acta, 42, 209-216 (2003)
- [11] Aoki Y., *Rheological characterization of carbon black/varnish suspensions*, Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 308, 79-86 (2007)

"Drag Reduction" et viscosité élongationnelle, apport de la microfluidique.

K. Hamdi, I. Hénaut et B. Herzhaft

IFP Energies Nouvelles, Département Physico-chimie des Matériaux et fluides complexes,

Résumé : Une étude originale, alliant rhéologie et microfluidique, a été entreprise sur des solutions modèles de POEs de différentes masses moléculaires afin de mieux comprendre le phénomène de Drag Reduction. Les essais rhéologiques, menés dans différentes géométries Couette, confirment deux conditions nécessaires au déclenchement de ce phénomène, à savoir la fin du régime laminaire et l'imposition d'une contrainte suffisante. Des mesures élongationnelles utilisant une cellule microfluidique ont par ailleurs mis en évidence une corrélation entre efficacité en Drag Reduction des polymères et leurs propriétés élongationnelles.

Mots-clé : Drag Reduction, polymères, viscosité élongationnelle, microfluidique, temps de relaxation

1. Introduction

Le phénomène de Drag Reduction (DR) correspond à une diminution des pertes de charges subies par un fluide en écoulement turbulent. Ce phénomène, découvert par Toms en 1949, résulte de l'ajout d'infimes quantités (quelques ppm) d'additifs à des solutions aqueuses ou organiques [1]. Ces composés, appelés Drag Reducing Agents (DRAs), peuvent être de différentes natures (polymères, surfactants (micelles), fibres, copeaux de bois, etc.). L'efficacité des polymères couplée aux faibles quantités mises en jeu (i.e. non altération de la qualité des fluides et faible coût), font que cette solution a été mise à profit dans divers domaines industriels : pétrolier, médical, transport, etc. La production d'un champ offshore de Chevron Texaco a ainsi été augmentée de 26% par simple injection continue de 24 ppm de DRAs dans les pipelines [2]. Malgré ces nombreuses applications et d'importantes études expérimentales ainsi que numériques réalisées ces dernières décennies, certains aspects du mécanisme de Drag Reduction restent encore peu compris. L'objectif de ce travail est d'étudier l'hypothèse selon laquelle la Drag Reduction est liée aux propriétés élongationnelles des polymères [3]. Un des mécanismes proposés repose, en effet, sur l'étirement dynamique des macromolécules initié par l'écoulement turbulent. L'apparition de tourbillons est alors limité ainsi que les pertes de charges qui leur sont associées.

Notre démarche expérimentale a consisté à évaluer dans un premier temps les efficacités DR de solutions modèles de POEs de différentes masses moléculaires, via une étude rhéologique. Des mesures élongationnelles, utilisant une cellule microfluidique, ont ensuite été réalisées, et ont mis en évidence une corrélation entre efficacité en Drag Reduction des polymères et leurs propriétés élongationnelles (temps de relaxation, viscosité élongationnelle, etc.). Enfin l'efficacité d'un DRA étant sensible au régime

d'écoulement, une discussion autour des conditions de déclenchement de ce phénomène est présentée.

2. Matériels et méthodes

2.1 Produits chimiques

Dans le cadre de cette étude, les DRAs utilisés sont des polyoxydes d'éthylène (POEs), de masse molaire comprise entre 10 000 g/mol et 8.10⁶ g/mol. Des solutions de 100 ppm de polymères dans de l'eau distillée (ou un mélange glycérine/eau distillée 50-50% en masse) ont été préparées sous agitation magnétique modérée afin de limiter la dégradation mécanique du polymère. Par ailleurs, des essais complémentaires ont été réalisés sur un DRA macromoléculaire commercial.

2.2 Rhéomètre AR2000

L'efficacité DR a été déterminée via un rhéomètre à contrainte imposée, l'AR2000 de TA Instruments, avec des systèmes "Couette" de différentes dimensions [4]. La mesure consiste à imposer au rotor une vitesse angulaire et à mesurer le couple requis, et cela pour un balayage linéaire en 3 minutes, de 2 à 300 rad/s à 20°C.

L'efficacité DR est alors définie comme suit:

$$\% DR = \left[\frac{C_0 - C_{DRA}}{C_0} \times 100 \right]_{\Omega_{cst}} \quad (1)$$

C_0 : Couple mesuré avec solvant à 0 ppm de POE,
 C_{DRA} : Couple mesuré avec solvant à 100 ppm de POE,
 Ω : Vitesse angulaire fixe.

2.3 Puce élongationnelle de Rheosense

Les propriétés élongationnelles ont été étudiées avec la puce EVROC[®] développée par Rheosense. Il s'agit d'une

cellule microfluidique présentant une contraction suivie d'une expansion hyperbolique et instrumentée par quatre capteurs de pressions, situés de part et d'autre de la restriction.

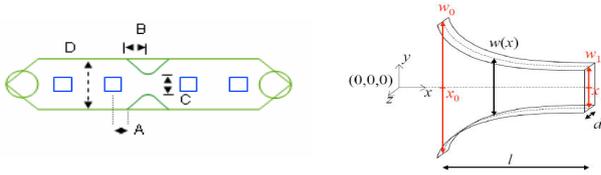


Figure 1 : Représentation de la puce EVROC® de Rheosense

Pour un débit donné, les pertes de charges au passage de la contraction correspondent à la somme d'une composante liée à la déformation élongationnelle et d'une seconde composante relative aux déformations de cisaillement. Cette dernière retranchée, on en déduit la viscosité élongationnelle d'une solution, i.e. l'aptitude d'une chaîne de polymère à s'étirer. Avec ce dispositif, la transition de pelote statique à la conformation étirée (Coil Stretch Transition) de solutions flexibles peut être étudiée en balayant plusieurs débits.

2.4 Puce canal droit de Rheosense

Des mesures complémentaires d'efficacités DR ont été réalisées sur une puce VROC® de Rheosense. La géométrie de cette cellule microfluidique (canal droit avec un fort rapport d'aspect; cf. Figure 2) autorise des taux de cisaillement particulièrement élevés tout en restant dans un régime laminaire. La mesure des pressions le long du canal permet de déduire l'efficacité DR des solutions en utilisant l'équation (1) et en raisonnant directement en pertes de charges.

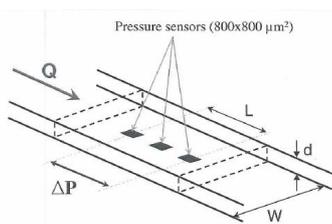


Figure 2 : Caractéristiques de la cellule microfluidique VROC® de Rheosense

3. Résultats expérimentaux et discussions

3.1 Efficacité et propriétés élongationnelles des solutions DRAs

Une première série d'essais d'efficacité DR a été réalisée sur des solutions d'eau distillée auxquelles on a ajouté

100 ppm de POEs de différentes masses molaires. Les concentrations de polymères étant faibles, l'ensemble des solutions présente une viscosité de cisaillement de 1 cP. Cette viscosité commune se traduit sur la Figure 3, par la superposition des réponses sur l'intervalle [0;50rad/s], correspondant au régime laminaire.

Par ailleurs les essais rhéométriques mettent en évidence deux groupes de solutions : celles affichant un effet DR, à savoir les POEs de masse molaire (M_w) supérieure à 10^6 g/mol et celles dont l'effet est inexistant, i.e. POEs de M_w inférieure à 10^6 g/mol. Ce résultat confirme le fait que de faibles quantités de DRAs suffisent et introduit la notion de masse molaire critique dans le phénomène de Drag Reduction.

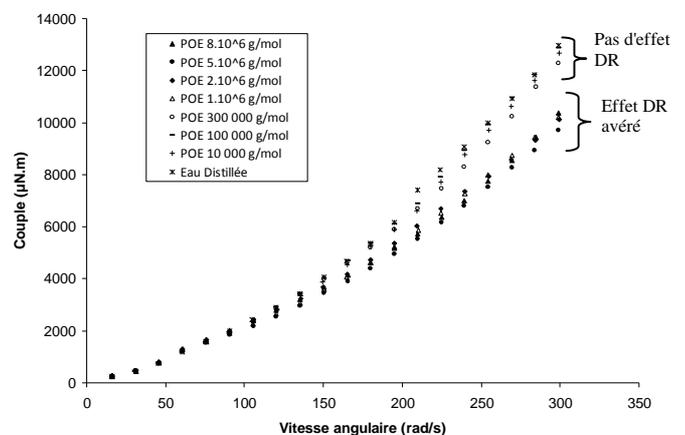


Figure 3 : Efficacités DR des solutions de 100 ppm de POEs dans de l'eau distillée à 20°C, rhéomètre AR2000.

Cette idée d'une longueur minimale de chaîne pour obtenir un effet DR a déjà été observée sur des polyacrylamides en milieu aqueux [5].

Cependant une macromolécule de forte masse moléculaire n'est pas pour autant forcément un DRA efficace. Il faut que le polymère en question soit également flexible dans le solvant dans lequel il a été solubilisé [3]. Les essais sur la puce EVROC® confirment ce lien entre les propriétés élongationnelles et l'efficacité DR. On retrouve en effet sur la Figure 4, les deux groupes de solutions : les POEs de $M_w < 10^6$ g/mol présentent une réponse newtonienne (pertes de charges proportionnelles au taux d'élongation) superposée à celle de l'eau distillée pure. Ces DRAs développent une viscosité élongationnelle constante de $4\eta_0$, η_0 étant la viscosité de cisaillement et 4 le rapport de Trouton dans le cas d'une élongation planaire [6]. En revanche, les POEs de $M_w > 10^6$ g/mol, affichent une Coil Stretch Transition (CST): il existe un taux d'élongation critique $\dot{\epsilon}_c$ à partir duquel, ils ne sont plus newtoniens et leurs viscosités élongationnelles croissent de manière exponentielle.

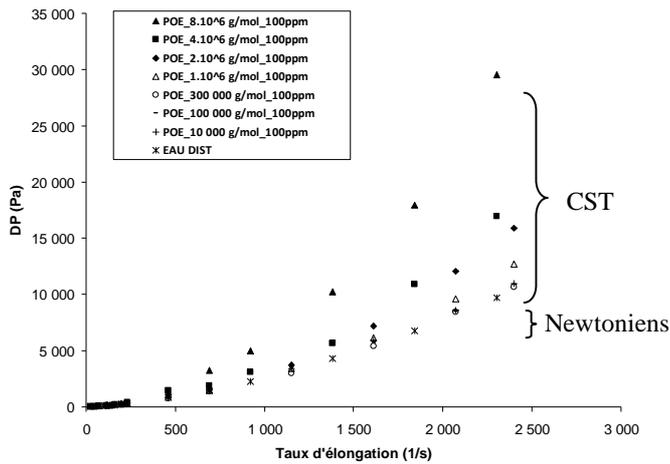


Figure 4 : Caractérisation du comportement viscoélastique des couples polymères-solvant pour des solutions de 100ppm de POEs dans eau distillée, à 20°C.

Une proportionnalité apparaît entre efficacité DR et temps de relaxation dominant des solutions, λ , défini comme

$$\lambda = \frac{1}{2 \times \dot{\epsilon}_c} \text{ (cf. Figure 5).}$$

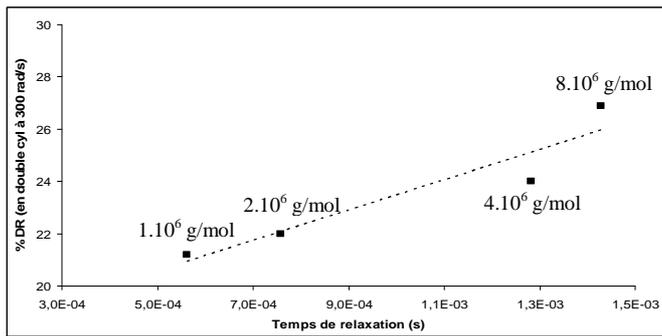


Figure 5: Efficacité DR en fonction du temps de relaxation de solutions de 100 ppm de POEs dans de l'eau distillée, à 20°C.

La sensibilité des capteurs de pressions de la puce EVROC[®] étant limitée, des mesures similaires d'efficacité DR et de propriétés élongationnelles ont été menées sur des solutions à 100 ppm de POEs solubilisés dans un mélange en masse 50% glycérine - 50% eau distillée. Les résultats sont présentés dans les Figures 6 et 7. On retrouve bien la corrélation efficacité DR et propriétés élongationnelles des chaînes polymères.

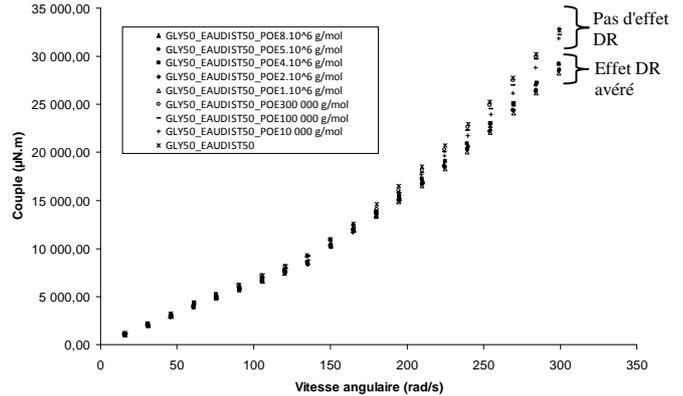


Figure 6: Efficacités DR des solutions de 100 ppm de POEs dans mélange 50% glycérine – 50% eau distillée à 20°C, rhéomètre AR2000.

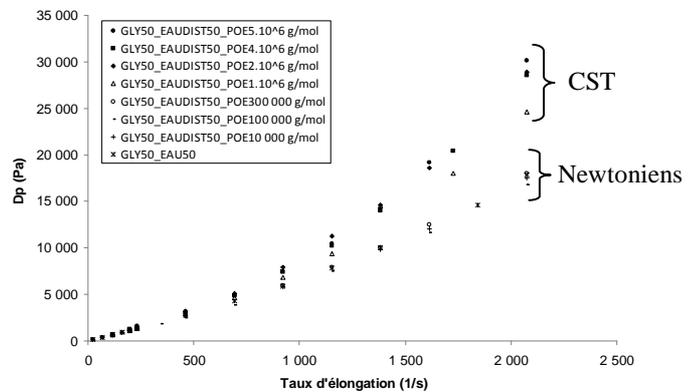


Figure 7 : Caractérisation du comportement viscoélastique des couples polymères-solvant pour des solutions de 100ppm dans un mélange en masse 50% glycérine – 50% eau distillée, 20°C.

Cette relation a finalement été vérifiée sur un DRA commercial aqueux. Les résultats de ces essais sont résumés dans les Figures 8 et 9. Deux concentrations de polymères ont été étudiées dans une solution 50% glycérine–50% NaCl en masse: 25 ppm (pas d'effet DR et comportement newtonien) et 50 ppm (effet DR et CST).

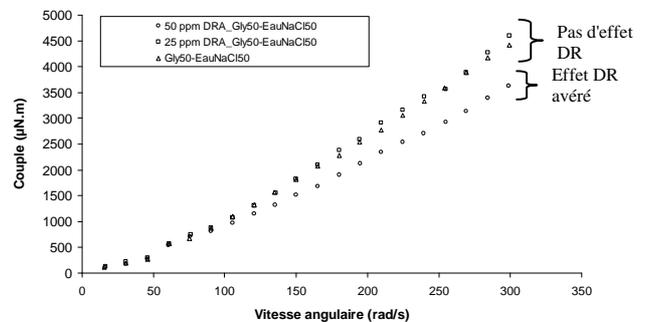


Figure 8: Efficacités d'un DRA commercial à 25 et 50 ppm dans un mélange 50% glycérine – 50% NaCl à 20°C, rhéomètre AR2000.

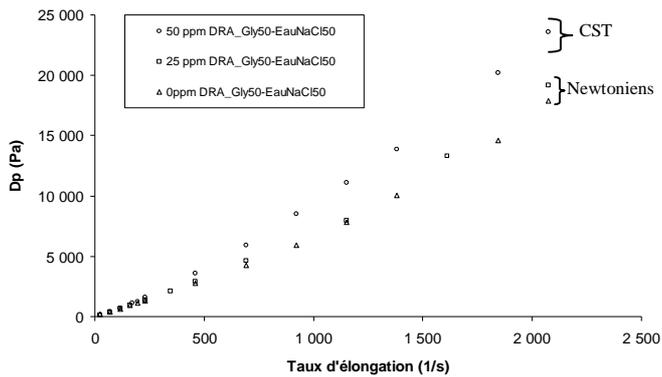


Figure 9: Caractérisation du comportement viscoélastique d'un DRA commercial dans un mélange en masse 50% glycérine – 50% NaCl à 25 et 50 ppm, à 20°C.

3.2 Efficacité et contraintes d'écoulement

Outre les propriétés élongationnelles du couple polymère-solvant, un DRA n'est efficace que dans des conditions d'écoulement particulières.

L'utilisation du canal droit VROC[®] a permis dans un premier temps de démontrer l'importance de la turbulence dans l'apparition de la Drag Reduction. Ainsi les effets DR de deux solutions (100 ppm POEs 2.10⁶ g/mol et 4.10⁶ g/mol dans l'eau distillée), préalablement analysées au rhéomètre ont été évalués à travers la cellule microfluidique. Le rapport d'aspect de cette dernière étant élevé, elle offre un Reynolds critique $Re_c > 1000$ [7], autorisant des écoulements à forts débits et taux de cisaillement élevés tout en restant en régime laminaire. Aussi, comme on peut le noter dans le tableau 1, pour des taux de cisaillement semblables, on perd la totalité de l'efficacité DR dans le cas d'un écoulement laminaire par rapport à un régime turbulent.

Par ailleurs l'apparition de la turbulence (ou zone de transition avec instabilités de Taylor) n'est pas l'unique moteur de la Drag Reduction. Il existe une contrainte de cisaillement seuil, intrinsèque au couple polymère-solvant (polymère initialement en configuration "pelote" dans le solvant), à partir de laquelle les chaînes sont suffisamment étirées pour exercer un effet DR. Des essais sur rhéomètre, utilisant trois géométries Couette et variant uniquement par la taille de l'entrefer stator-rotor (petit, moyen et grand cylindre), corroborent l'hypothèse de P.S. Virk [8]. Les résultats regroupés dans la Figure 10, décrivent un "onset" de contrainte τ_w commun aux trois géométries, et compris entre 2 et 3 Pa.

Cette valeur commune explique l'ordre d'apparition d'effet DR suivant Re/Re_c : pour une même vitesse moyenne, le petit cylindre, du fait de son plus faible entrefer, exerce en effet les contraintes les plus élevées, d'où une activation de la Drag Reduction plus tôt.

		Conditions	Taux de cisaillement équivalent	Effet DR au point de référence
100 ppm POE 2MDa dans eau distillée	Essai rhéomètre Double Cylindre	$Re > Rec$ =>turbulence	15 900 (1/s)	22 %
	Essai puce VROC [®]	$Q = 6000 \mu L/min$, $Re = 65 \ll Rec$ => Laminaire	16 900 (1/s)	≈ 0 %
100 ppm POE 4MDa dans eau distillée	Essai rhéomètre Double Cylindre	$Re > Rec$ =>turbulence	15 900 (1/s)	24 %
	Essai puce VROC [®]	$Q = 6000 \mu L/min$, $Re = 65 \ll Rec$ => Laminaire	16 900 (1/s)	≈ 0 %

Tableau 1: Influence de la turbulence sur l'efficacité DR

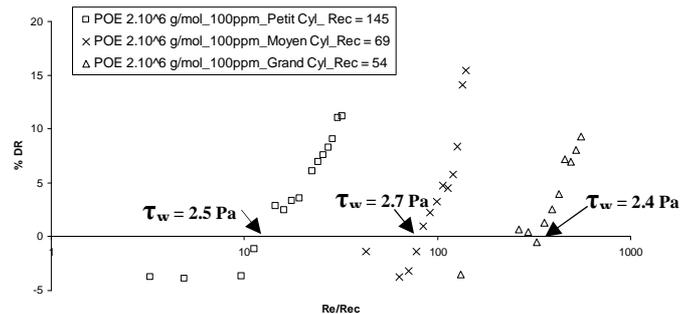


Figure 10 : Comparaison des efficacités DR de 100ppm de POE 2 MDa dans eau distillée pour trois géométries, à 20°C

4. Conclusions

Les DRAs se sont avérés être ces dernières décennies une solution efficace de réduction de trainée dans des domaines aussi variés que stratégiques : aéronautique, médical, pétrolier etc. Utilisés jusqu'à présent de façon empirique, une meilleure compréhension des mécanismes de Drag Reduction aboutirait à une optimisation de leur usage. La combinaison d'études rhéologiques et microfluidiques menées dans cet article permet de confirmer le lien entre l'efficacité DR et les propriétés élongationnelles du DRA. Ainsi, il a été démontré que pour qu'un DRA fonctionne, il faut que:

- le couple polymère-solvant développe une forte viscosité élongationnelle,
- l'on se situe au delà du régime laminaire,
- et qu'on développe une contrainte suffisante pour étirer les polymères.

[1] B.A. Toms, J. Colloid Sci., 4, 5, pp511-21, 1949
 [2] J.U. Ibrahim, L.A Braimoh, 29th ATCE, Abuja, Nigeria, August 1-3, SPE paper 98819, 2005
 [3] C. Wagner *et al.* Europhys. Lett., 64 (6), pp 823-829, 2003
 [4] I. Henaut *et al.* SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 121544, 2009
 [5] M.S. Figueiredo *et al.* Macromol. Symp, 245-246, pp260-265, 2006
 [6] K. Walters, 1975 Rheometry Chapman and Hall, London
 [7] V.C Patel and M.R. Head, J. Fluid Mech., 38, part 1 (1969)
 [8] P.S. Virk, AIChE Journal, vol21 N°4, 625-656, 1975

Des fluides de Boger à la récupération assistée du pétrole

J. AVENDANO¹, B. HERZHAFT¹, P. COUSSOT², P. GATEAU¹ et N. PANNACCI¹

¹ : IFP Énergies Nouvelles

² : Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil

Résumé : Pour augmenter le taux de récupération du pétrole, les méthodes de récupération assistée visent à diminuer la saturation de l'huile dans la roche et/ou à améliorer son déplacement. Une des méthodes de récupération assistée consiste à injecter une solution de polymères agissant comme un viscosifiant. Compte-tenu de l'augmentation de viscosité, l'impact des effets non-newtoniens sur le procédé est en général négligé. Dans le but de préciser ces effets nous avons réalisé, avec des fluides de Boger bien contrôlés, des expériences d'écoulement dans une géométrie simple mais reproduisant certaines caractéristiques cruciales des géométries complexes réelles. Nous avons formulé et caractérisé des fluides de Boger pour lesquels la viscosité reste pratiquement constante sur une gamme étendue de vitesse alors que les contraintes normales augmentent considérablement à partir d'un gradient de vitesse critique. Nous avons réalisé des expériences consistant à injecter ces formulations à l'amont d'une géométrie de Hele-Shaw initialement remplie d'un fluide immiscible. Le déplacement et la forme des profils de l'interface entre les deux liquides sont observés au cours du temps ; on remarque des différences sensibles de forme de cette interface selon que le fluide poussant est newtonien ou viscoélastique. A partir de ces profils on propose un paramètre adimensionnel caractérisant l'efficacité du déplacement de fluide moins visqueux.

Mots-clé : Rhéologie, Fluides de Boger, Contraintes normales, Récupération assistée du pétrole

1. Introduction

La production d'un gisement pétrolier se déroule généralement en trois étapes. Les deux premières permettent de récupérer en moyenne 30% des réserves d'hydrocarbures [1], la troisième étape, dénommée récupération assistée du pétrole vise à augmenter ce taux, mais ces procédés sont généralement complexes, voire coûteux et ne sont économiquement viables que dans le cas d'un prix du pétrole relativement élevé, comme c'est le cas aujourd'hui.

Parmi les méthodes de récupération assistée, l'injection dans la formation de solutions aqueuses contenant un additif permet d'augmenter le rapport de mobilité entre le fluide injecté et le pétrole piégé dans la roche [2]. Ce processus, connu sous le nom "polymer flooding" ou imbibition avec des polymères est communément caractérisé par la viscosité du fluide injecté, mais ces solutions de polymères possèdent aussi des propriétés élastiques et peuvent développer des contraintes normales lors de l'écoulement.

Notre objectif est d'étudier l'effet, s'il y en a un, de la viscoélasticité de ces fluides et des fluides viscoélastiques en général sur les phénomènes physiques liés à la récupération améliorée du pétrole. Les études menées antérieurement montrent notamment que l'efficacité du processus de récupération augmente lorsque les fluides utilisés développent des forces normales accrues [3,4].

Dans ces études, des solutions de Polyacrylamide sont utilisées et pour celles-ci quand la concentration est augmentée pour amplifier les forces normales, une augmentation de la viscosité est aussi constatée.

Nous sommes amenés à chercher un système pour lequel les effets élastiques et visqueux puissent être variés d'une façon systématique. Les fluides de Boger [5] ont été retenus comme des fluides appropriés pour ces essais grâce à leur capacité de se comporter comme des liquides presque newtoniens tout en développant des forces normales importantes, et ce sur un large domaine de gradients de vitesse. Ils sont constitués d'un polymère de haute masse moléculaire dissout dans un solvant newtonien visqueux [6]. L'utilisation de ces fluides permettra d'étudier l'influence des forces normales sur le déplacement d'un fluide immiscible et moins visqueux, et ce indépendamment des effets de viscosité.

Dans cette étude, des fluides de Boger en phase aqueuse ont été préparés. Leurs propriétés rhéologiques ainsi que la tension interfaciale entre les différentes formulations et l'huile silicone ont été déterminées. Le déplacement de fluides newtoniens (huiles de silicone) par différents fluides de Boger a été étudié dans une cellule de Hele-Shaw. La forme du profil de l'interface entre les deux phases a été comparée à la forme du profil dans un cas de référence newtonien/newtonien.

2. Matériels et produits

Trois systèmes ont été examinés : Deux avec une polyacrylamide partiellement hydrolysé (Fluka, $M_w=5.10^6-6.10^6$ g/mol, 6% hydrolysé) dissout dans un sirop (Canadou®) [5], contenant aussi 2000ppm de NaCl pour stabiliser les interactions électrostatiques du Polyacrylamide [7,8] et 500ppm de NaN_3 comme bactéricide ; et Polyoxyde d'éthylène (Aldrich, $M_v=8.10^6$ g/mol) dans du Polyéthylène Glycol (Aldrich, $M_w=6000$ g/mol) [9].

Les caractérisations rhéologiques sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre commercial TA Instruments AR2000 à contrainte imposée. La géométrie utilisée est un cône-plan de diamètre $\phi=4$ cm et d'angle $\theta=2^\circ$. Le rhéomètre est équipé d'un capteur de force situé sous le plan et permet de mesurer les contraintes normales. La détermination de la tension interfaciale a été faite avec un tensiomètre à plaque TK100 KRUSS.

Une cellule en verre de Hele-Shaw de dimensions $400 \times 20 \times 2$ mm a été utilisée pour étudier le déplacement d'un fluide newtonien par un fluide de Boger. Le profil de l'interface est enregistré et analysé a posteriori par traitement d'images.

3. Procédé Expérimental

Les différents systèmes ont été préparés suivant une procédure normalisée et présentée dans la bibliographie [5, 8, 9]. L'importance de la caractérisation rhéologique réside à la fois dans la vérification de l'apparition des contraintes normales dans un régime Newtonien et dans la définition d'une gamme de gradient de vitesse ou chaque système présente ce comportement inhérent aux fluides de Boger.

Pour chaque mesure, un pré-cisaillement est imposé pendant 30s à un gradient de vitesse de $2000s^{-1}$, ceci afin d'effacer le passé mécanique de l'échantillon. Celui-ci est ensuite laissé au repos jusqu'à la stabilisation de la contrainte normale, soit typiquement entre 2 et 3 heures selon le fluide. Après la remise à zéro du capteur de force normale, une courbe d'écoulement est acquise avec un balayage du gradient de vitesse entre $0,01s^{-1}$ et $2000s^{-1}$. Les éventuels effets d'un comportement thixotrope ont été écartés en vérifiant au travers d'un cycle de mesure (augmentation puis diminution du gradient de vitesse entre $1s^{-1}$ et $2000s^{-1}$) que les courbes d'écoulement se superposent.

Chaque point de la courbe d'écoulement est acquis en régime stationnaire avec un temps maximum par point de 3min et un temps d'acquisition de 30s (jusqu'à 6 acquisitions maximales par point). Les points consécutifs avec une tolérance $< 3\%$ sont enregistrés. La courbe d'écoulement et la première différence de contrainte normale sont tracées pour analyser le comportement.

La tension interfaciale est mesurée sur des intervalles de 60s et la valeur est enregistrée aux conditions d'équilibre, correspondant à 10 acquisitions consécutives avec une tolérance $< 1\%$. Dans la cellule, le fluide déplaçant est rempli jusqu'à une hauteur déterminée pour éliminer des effets associés à l'injection du produit, cette distance ou longueur d'entrée (l_e) représente la distance parcourue par un fluide depuis l'entrée de la cellule pour atteindre le développement du profil stationnaire. L'huile silicone est ensuite introduite soigneusement par-dessus et puis on laisse au système le temps d'atteindre l'équilibre. Une pompe est ensuite actionnée pour pousser le fluide déplaçant à débit constant et une caméra est employée pour suivre complètement l'évolution du profil de l'interface. Un traitement d'image est effectué pour extraire le profil de l'interface et l'étudier.

4. Résultats et Discussion

Nous constatons dans la Figure 1 que les formulations Polyacrylamide (PMA) - Canadou (CAN) présentent un plateau newtonien à taux de cisaillement faible, puis il apparaît un léger comportement rhéofluidifiant avec un indice de rhéofluidification (n) de l'ordre de 0,8. L'apparition des contraintes normales se fait juste après le premier plateau de viscosité newtonien ou viscosité à gradient de vitesse nul et suit une loi de la puissance avec un exposant $\beta=1,2$.

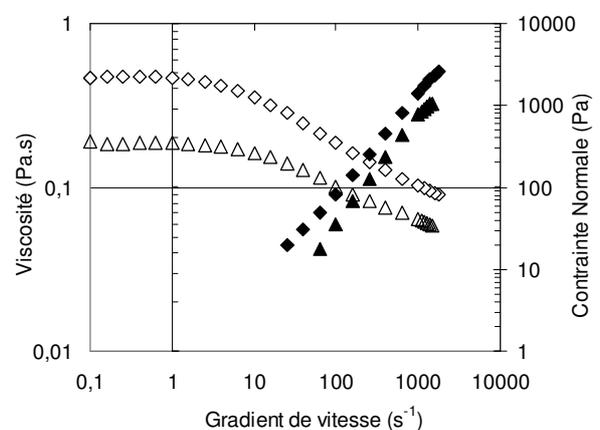


Fig. 1 : Caractéristiques en régime stationnaire. Formulation 1 : 6000 ppm PMA, Sol. Aqueuse 80% Canadou® (Viscosité ◇ ; Contrainte Normale◆). Formulation 2 : 4000 ppm PMA, Sol. Aqueuse 80% Canadou® (Viscosité △ ; Contrainte Normale▲)

Le système Polyéthylène Oxyde (PEO) dans du Polyéthylène Glycol (PEG) de la Figure 2, étudié sur une plus grande gamme de gradients de vitesse, présente deux plateaux de viscosité constante. Le système se comporte ici comme un fluide de Boger quand le deuxième plateau de viscosité ou viscosité à gradient de vitesse infini est atteint car les contraintes normales sont développées dans cette zone. Cette caractéristique, souvent non mentionnée

dans de précédentes études [9,10], mérite d'être considérée sérieusement car au-dessous d'un gradient de vitesse de $1s^{-1}$ la rhéofluidification du système est considérable avec un indice de rhéofluidification $n=0,13$. Les contraintes normales de ce fluide suivent une loi de puissance avec un exposant égal à 1.

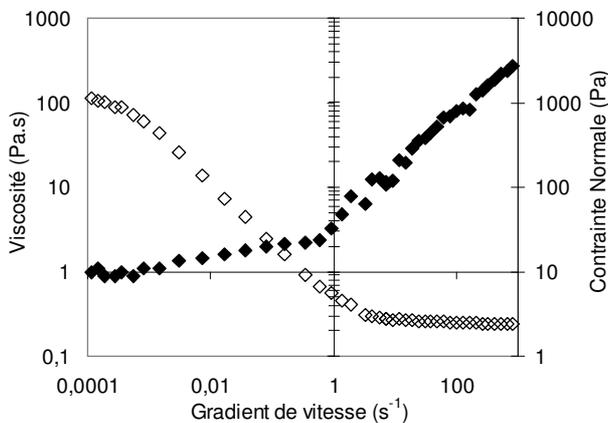


Fig. 2 : Caractéristiques en régime stationnaire. Formulation PEG-PEO. 800 ppm PEO Mw=8.10⁶g/mol, Solution aqueuse 50% PEG (Viscosité ◇ ; Contrainte Normale ◆).

En général le régime de "Fluide de Boger" est obtenu dans un domaine réduit de taux de cisaillement. Les valeurs de la tension interfaciale des différents systèmes sont situées entre 22mN/m et 34mN/m .

Lors des essais d'écoulement dans la cellule de Helle Shaw, la forme de l'interface a été choisie comme un moyen de comparaison car le niveau de "pénétration" du fluide visqueux/viscoélastique dans l'huile nous donne une idée de sa capacité de déplacement en fonction de ses propriétés rhéologiques.

Cette interface est déformée au fur et mesure que le fluide déplaçant avance dans la cellule et sa forme dans le plan xy devient constante à partir d'un certain temps (t_s) et une distance (h_s) parcourue, cela nous indique le régime stationnaire de chaque profil. Une fois que la stationnarité est constatée, plusieurs profils d'interface sont enregistrés à différentes hauteurs dans la cellule. La superposition et la moyenne des profils stationnaires nous donnent un profil caractéristique par débit et par fluide. Nous disposons des données pour établir des tendances et nous pouvons également mesurer les différences entre divers systèmes a travers un critère que nous appellerons dans la suite "taux de surface déplacé" ou efficacité de déplacement (T_{Sr}).

$$T_{Sr} = \frac{S_d(Formulation) - S_d(Newtonien)}{S_d(Newtonien)} \Big|_Q$$

T_{Sr} représente la surface apparente additionnelle d'huile déplacée pour un fluide quelconque par rapport à la surface apparente déplacée pour un fluide newtonien au

même débit. Dans la figure 3 les profils de l'interface pour le fluide newtonien de référence sont présentés.

Dans les figures 4 et 5 nous représentons les profils développés pour une des formulations de polyacrylamide (PMA6000-CAN) et pour le système PEG-PEO. Le résultat le plus marquant est que la forme de l'interface entre les fluides viscoélastiques et l'huile déplacé reste inchangée a partir d'une certain débit seuil ($0,2cm^3/s$ pour le PMA6000-CAN et $1cm^3/s$ pour le PEG-PEO), par contre, pour le fluide newtonien la forme du profil change de façon drastique et continue au fur et mesure que le débit augmente, sa capacité a déplacer l'autre fluide étant ainsi diminuée.

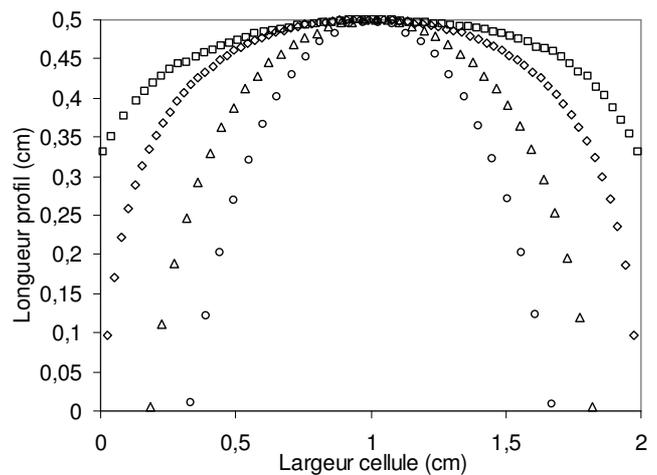


Fig. 3 : Profil de l'interface aqueux/huile pour un fluide newtonien a différents débits. ($0,04cm^3/s$ □, $0,2cm^3/s$ ◇, $2cm^3/s$ △, $3cm^3/s$ ○).

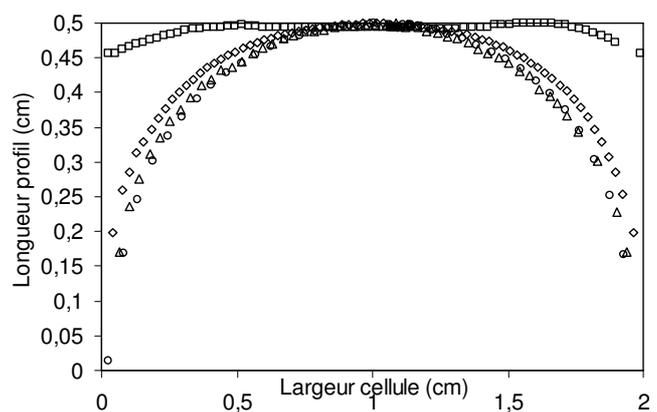


Fig. 4 : Profil de l'interface aqueux/huile pour la formulation 1 de Polyacrylamide dans du Canadou® a différents débits. ($0,04cm^3/s$ □, $0,2cm^3/s$ ◇, $2cm^3/s$ △, $3cm^3/s$ ○).

En fait, la comparaison de T_{Sr} nous donne à $1cm^3/s$ une augmentation du taux de surface déplacé de 20,4% pour le système PMA6000-CAN et de 23,1% pour le PEG-PEO. Cette différence est accompagnée de l'apparition des contraintes normales significatives, soit 130Pa pour le fluide PMA6000-CAN et 790Pa pour le PEG-PEO ce qui

nous amène à considérer l'hypothèse que la différence des profils est directement reliée aux caractéristiques rhéologiques du fluide. Pour renforcer cette hypothèse, nous prenons le débit de $0,2\text{cm}^3/\text{s}$ pour comparer les profils. Alors que le système PMA4000-CAN (avec des contraintes normales négligeables) ne montre pas une augmentation de l'efficacité de déplacement, l'efficacité pour le PMA6000-CAN est autour 4% (contrainte normale de 15Pa) et plus encore pour le PEG-PEO, avec une valeur autour de 10% (contraintes normales de 140Pa).

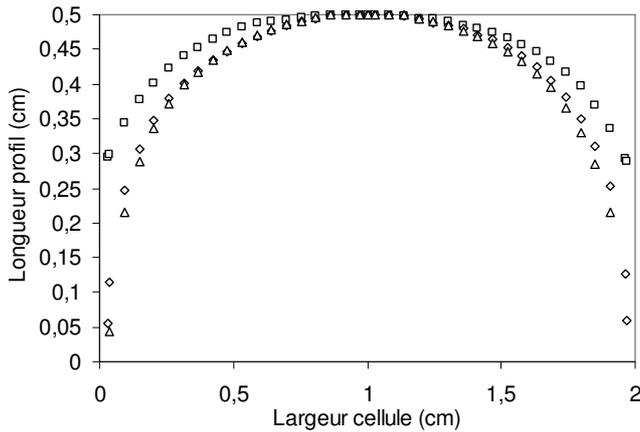


Fig. 5 : Profil de l'interface aqueux/huile pour la formulation de Polyoxyde d'éthylène dans du Polyéthylène Glycol 50% à différents débits. ($0,2\text{cm}^3/\text{s}$ □, $1\text{cm}^3/\text{s}$ ◇, $1,6\text{cm}^3/\text{s}$ △).

Fluide Déplaçant	Débit (cm^3/s)	Gradient Vitesse à la paroi (s^{-1})	η (Pa.s)	Contrainte Normale (Pa)	% T_{Sr}
PMA6000	0,1	14,7	0,26	11	3,1
PMA6000	0,2	29,5	0,22	15	4,4
PMA6000	1	147,3	0,13	130	20,4
PMA6000	3	441,9	0,10	490	64,6
PMA4000	0,2	29,5	0,07	1,4	-1,4
PMA4000	1	147,3	0,10	70	21,7
PEGPEO	0,2	29,5	0,25	140	10,3
PEGPEO	1	147,3	0,24	790	23,1

Tableau 1 : Taux de surface déplacé pour différents expériences d'écoulement dans la cellule.

Pour étudier un possible effet de la rheofluidification indépendamment des contraintes normales, nous avons réalisé des expériences de déplacement dans la cellule avec une solution de Xhantane, fluide rheofluidifiant sans contraintes normales ($n=0,4$). Les profils enregistrés sont identiques à ceux obtenus pour le fluide newtonien, c'est-à-dire, la forme du profil varie continument avec le débit et la valeur de T_{Sr} reste $\approx 0\%$ pour chaque expérience.

5. Conclusions et Perspectives

Deux résultats marquants mettent en évidence l'interaction entre les fluides développant des contraintes

normales et le fluide immiscible qu'ils déplacent. Les expériences réalisées montrent que quand le fluide Boger est dans un régime de cisaillement où les contraintes normales sont non négligeables, le profil de l'interface Fluide de Boger/Huile de silicone reste constant vis-à-vis du débit, contrairement au cas Newtonien. L'efficacité de déplacement est ainsi bien supérieure pour les fluides de Boger si on les compare au fluide Newtonien au même débit, et augmente avec une augmentation des contraintes normales. Dans le cadre opérationnel de la récupération assistée ces deux caractéristiques (stabilité d'écoulement et efficacité pour déplacer l'huile) vont dans le sens d'un procédé plus efficace.

L'étude approfondie des propriétés viscoélastiques des fluides de Boger, la consolidation des tendances observées avec des fluides de Boger d'origine organique et l'utilisation de géométries plus complexes, voire plus représentatives du phénomène à l'échelle physique sont les voies actuellement explorées dans le cadre de ce travail.

6. Références

- [1] THOMAS, S. *Enhanced Oil Recovery – An Overview*. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 63, No. 1, pp. 9-19 (2008)
- [2] TERRY, R. . *Enhanced Oil recovery*. Encyclopaedia of Physical Science and Technology, pp. 503-518 (2004)
- [3] YING, H. WANG, D. *Study on flow behavior of Viscoelastic polymer solution in micro pore dead ends*. Society of petroleum engineers (2006)
- [4] WANG, D. WANG, G. *The Influence of Viscoelasticity on Displacement Efficiency*. Society of petroleum engineers (2007)
- [5] BOGER, D. *A highly elastic constant-viscosity fluid*. Journal of Non-Newtonian fluids mechanics. No. 3, pp. 87-91. (1977)
- [6] BOGER, D. BINNINGTON, R. *Remarks on Non-Shear Thinning elastic fluids*. Polymer Engineering and Science. Vol 26, No. 2. (1986)
- [7] AIT-KADI, A. CHAUVETEAU, G. *Rheological properties of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions*. Journal of Rheology, 31(7), pp. 537-561 (1987)
- [8] TAM, K. MOUSSA, T. TIU, C. *Ideal elastic fluids of different viscosity and elasticity levels*. Rheologica Acta 28: pp. 112-120 (1989)
- [9] KOELLING, K. *Extensional rheology of concentrated poly(ethylene oxide) solutions*. Rheologica Acta 36: pp. 555-567 (1997)
- [10] QUINTELLA, E. SOUZA, P. CARVALHO, M. *Displacement flows of dilute polymer solutions in capillaires*. Journal of Non-Newtonian fluid mechanics: 147 pp. 117-128 (2007)

Evaluation de lois de comportement viscoélastiques par rhéométrie et mesures de champs d'écoulements

R. Valette, G. Boukellal, A. Durin, J.-F. Agassant

Centre de Mise en Forme des Matériaux, Mines-ParisTech, UMR CNRS 7635, rue Claude Daunesse, 06904 SOPHIA ANTIPOLIS

Résumé : On étudie la pertinence de lois de comportement de polymères enchevêtrés. Une première loi, destinée aux polymères linéaires enchevêtrés polymoléculaires est proposée. Cette loi [Dhole et al., J. Non-Newt. Fluid Mech. 160, 2009], basée sur la théorie de la reptation et le modèle du tube, prend en compte les phénomènes de «constraint release» (thermique et convectif), rétraction partielle, extensibilité finie et effets de pression inter-chaînes [Marrucci et Ianniruberto, Macromol. 37, 2004]. Cette loi est appliquée au cas d'un polystyrène en exploitant des mesures de rhéométrie «classique» (rhéométrie dans le domaine linéaire, rhéométrie capillaire, rhéométrie élongationnelle) et des mesures de champs de vitesses par vélocimétrie Laser-Doppler et de biréfringence d'écoulement dans une contraction douce. Une seconde loi de type «pom-pom» [Verbeeten et al., J. Rheol. 45, 2001] est évaluée de la même manière, mais pour l'écoulement d'un polyéthylène basse densité dans une contraction bursque. On montre que l'identification par rhéométrie «classique» nécessite d'être complétée par des mesures dans une gamme de taux de déformations proches de ceux rencontrés dans les procédés.

Mots-clé : Lois de comportement moléculaires, théorie du tube, rhéométrie, mesures de champ

1. Introduction

Les théories moléculaires [1] du comportement viscoélastique de polymères enchevêtrés ont connu récemment de fortes avancées et permettent aujourd'hui de décrire quantitativement les écoulements à taux de déformation modérés (c'est-à-dire entre l'inverse du temps de reptation et l'inverse du temps de rétraction) à l'aide de modèles macroscopiques «moléculaires» dont les paramètres sont en nombre réduit. Dans le cas d'écoulement «forts» (déformation grandes et rapides) ces modèles ne sont en revanche pas prédictifs pour tous les modes de sollicitation (cisaillement, élongation uniaxiale, plane et equibiaxiale). L'objectif de ces travaux est de vérifier si de tels modèles peuvent prédire des phénomènes observés en élongation sous la contrainte de prédire la réponse observée en cisaillement, qui est le mode de d'écoulement majoritaire dans les procédés.

2. Modèles de comportement

Dans ces travaux on considèrera une extension multimode de deux types de modèles de la littérature : le modèle de Dhole et al. [2] pour les polymères linéaires, et le modèle *Double eXtended Pom Pom* [3] pour les polymères branchés.

3.1 Modèle moléculaire de Dhole et al. [2]

Le modèle de Dhole et al. propose une expression «classique» du tenseur des contraintes de la forme :

$$\sigma = -pI + 3fG \left(C - \frac{1}{3}I \right), \quad (1)$$

$$f = \frac{b-1}{b - \text{tr}(C)}, \quad (2)$$

où p est la pression, $G = 4\rho RT/5M_e$ est le module élastique (ρ et M_e sont la densité et la masse molaire entre enchevêtrements du matériau), b le coefficient d'extensibilité finie (qu'on suppose égal au nombre de segments de Kuhn entre enchevêtrements) et C le tenseur des conformations. L'équation d'évolution du tenseur des conformations est donnée par :

$$\begin{aligned} \dot{C} = \nabla \vec{V} \cdot C + C \cdot \nabla \vec{V}^T - \frac{1}{\Theta} \left(fC - \frac{1}{3}I \right) \\ - \frac{2}{\theta_p} \left(f^2 \text{tr}C^3 - \text{tr}C^{3/2} \right) \frac{C}{\text{tr}C} - \frac{1}{\theta_R} (f \text{tr}C - 1) \frac{C}{\text{tr}C}, \quad (3) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\theta} + \frac{2\beta}{\theta_p} \left(f^2 \text{tr}C^3 - \text{tr}C^{3/2} \right) + \frac{\beta}{\theta_R} (f \text{tr}(C) - 1), \quad (4)$$

où θ est le temps de reptation, θ_R le temps de Rouse, θ_p le temps de relaxation de la pression inter-chaînes et β le paramètre de «convective constraint release».

3.2 Modèle *Double eXtended Pom Pom* [3]

Le modèle DXPP propose une partition du tenseur des conformations en une partie orientation, caractérisée par un tenseur S et une partie étirement (équivalent de la trace de C dans le modèle précédent), caractérisée par un scalaire λ .

Le tenseur des contraintes est de la forme :

$$\sigma = -pI + 3\lambda^2 G \left(S - \frac{1}{3} I \right). \quad (5)$$

Les équations d'évolution pour l'orientation et l'étirement sont respectivement :

$$\dot{S} = \nabla \vec{V} \cdot S + S \cdot \nabla \vec{V}^T - 2(\nabla \vec{V} : S)S - \frac{1}{\theta} \left(S - \frac{1}{3} I \right) \quad (6)$$

$$\dot{\lambda} = (\nabla \vec{V} : S)\lambda - \frac{1}{\theta_R e^{-2(\lambda-1)/q}} (\lambda - 1) \text{ si } \lambda < q,$$

$$\lambda = q \text{ sinon,} \quad (7)$$

où θ , θ_R et q sont respectivement le temps reptation du squelette de la chaîne, le temps d'étirement et le nombre de branches de la chaîne.

3. Matériaux et identification

3.1 Polystyrène Dow648 (PS)

Le premier matériau étudié est un polystyrène (linéaire) commercial, de masse moléculaire moyenne (en masse) $M_w = 295.6$ kg/mol et d'indice de polymolécularité $I_p = 2.17$.

Le spectre de relaxation du matériau a été identifié dans le domaine linéaire et des mesures complémentaires de rhéométrie capillaire et élongationnelle ont été effectuées. La figure 1 montre la courbe de viscosité extensionnelle uniaxiale transitoire à 180°C obtenue par un rhéomètre de type Meissner, pour différents taux d'élongation de 0.1 s⁻¹ à 1 s⁻¹. On remarque un durcissement transitoire par rapport à la prédiction linéaire pour tous les taux d'élongations imposés, ainsi que l'amorce d'un état stationnaire.

L'identification des paramètres non-linéaires du modèle de Dhole et al. a été effectuée en utilisant à la fois les mesures en rhéométrie capillaire (principalement sensibles à la valeur du paramètre β) et élongationnelle (principalement sensibles aux temps de Rouse et pression inter-chaîne). La figure 1 montre la qualité de la prédiction du modèle pour les paramètres retenus.

3.2 Polyéthylène basse densité Basell1840H (PEBD)

Le second matériau étudié est un polyéthylène basse densité (branché) commercial, de masse moléculaire moyenne (en masse) $M_w = 245$ kg/mol et d'indice de polymolécularité $I_p = 7.2$.

La figure 2 montre la courbe de viscosité extensionnelle uniaxiale transitoire à 150°C obtenue par [4] à l'aide d'un rhéomètre de type Muenstedt Type Rheometer. Le durcissement est nettement supérieur à celui du PS.

De la même manière que précédemment, l'identification des paramètres non-linéaires du modèle DXPP a été effectuée. Les mesures en rhéométrie capillaire n'ont montré que très peu de sensibilité au choix des paramètres non-linéaires, alors que les mesures en élongation, très sensibles, ont permis à la fois une très bonne identification et une bonne prédiction.

4. Ecoulements prototypes industriels et mesures de champs

Une mesure complémentaire du comportement rhéologique a été menée au moyen de mesures de champ dans un écoulement généré par une extrudeuse dans une filière transparente de géométrie à convergent doux [5] pour le polystyrène et une contraction plane [6] pour le polyéthylène. Les techniques de mesures par vélocimétrie laser Doppler et biréfringence d'écoulement [5] permettent d'acquérir sur l'axe de symétrie de l'écoulement la composante axiale de la vitesse et la première différence de contraintes normales en utilisant la loi tensio-optique.

Ces mesures sont alors utilisées comme données d'entrée pour résoudre le modèle et comparer la prédiction de première différence de contraintes normales à la mesure de biréfringence. Une illustration de la méthode est donnée à la figure 3.

5. Prédiction des modèles

Un exemple de comparaison est donné à la figure 4a dans le cas du polyéthylène, pour des taux d'élongation plane de l'ordre de 5 s⁻¹, 7 s⁻¹ et 10 s⁻¹. Il apparaît que le modèle n'est pas capable de prédire le comportement en élongation plane transitoire pour des taux de déformation aussi grands, la réponse prédite étant inférieure à la mesure et peu sensible à la vitesse. En effet, l'identification n'ayant été opérée qu'à partir des mesures présentées figure 2, dont le taux d'élongation maximal était de 1 s⁻¹, les modes « rapides » du modèle n'ont pas été considérés comme activés, leur paramètre q ayant été fixé à 1 (ce qui correspond à une réponse de type reptation sans étirement). Une modification des

paramètres associés aux modes rapides a permis de rendre compte des résultats obtenus en filière transparente, tout en conservant une bonne prédiction pour les mesures obtenues en rhéométrie « classique » (figure 4b)

De la même manière, pour le polystyrène (figures 5a et 5b), un ajustement des paramètres associés aux modes « rapides » permet de prédire de manière satisfaisante le champ de biréfringence mesuré dans des gammes de taux d'élongation allant de 2s^{-1} à 14s^{-1} , sachant toutefois que dans ce cas la prédiction initiale reste tout de même satisfaisante.

6. Conclusion

Nous avons montré la pertinence de lois de comportement viscoélastiques « moléculaires » dans le cas d'écoulement prototypes industriels de type extrusion. Ces modèles peuvent rendre compte des mesures expérimentales, à condition que l'identification de leur paramètres constitutifs soit menée à l'aide de mesures couvrant la même gamme de taux de déformations rencontrée dans le procédé. Si ce n'est pas le cas, les approches d'identification par mesures de champ telles que présentées dans ces travaux peuvent représenter une approche complémentaire aux méthodes d'identification classiques.

- [1] Doi M., Edwards S.F., The theory of polymer dynamics, Oxford sciences publications, 1986.
- [2] Dhole S.D., Leygue A., Bailly C., Keunings R., A single segment differential tube model with inter-chain tube pressure effect, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, sous presse, 2009.
- [3] Verbeeten W.M.H., Peters G.W.M., Baaijens F.P.T., Differential constitutive equations for polymer melts: the extended Pom-Pom model, *J. Rheol.* 45-4 (2001).
- [4] Hertel D., Flow of polyethylene melts within and into rectangular investigated by laser Doppler velocimetry, thèse de doctorat, Université Erlangen (2007)
- [5] Combeaud C., Vergnes B., Merten A., Hertel D., Muenstedt H., Volume defects during extrusion of polystyrene investigated by flow induced birefringence and laser-Doppler velocimetry, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 145, 69:77, 2007.
- [6] D. Hertel, R. Valette, H. Muenstedt, Three-dimensional entrance flow of a low-density polyethylene (LDPE) and a linear low-density polyethylene (LLDPE) into a slit die, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 153 (2008).

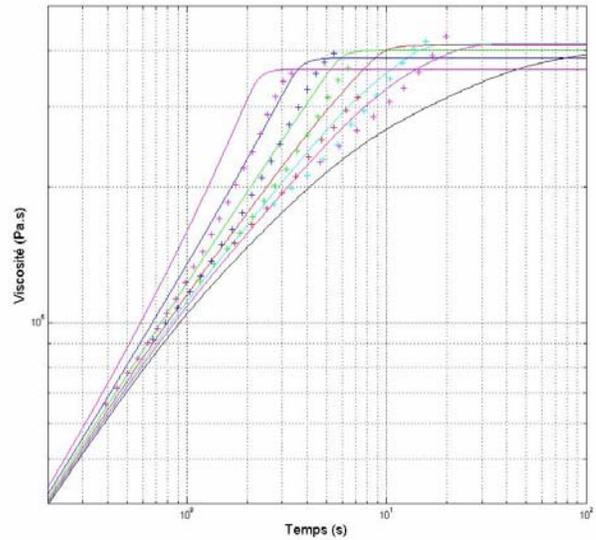


FIG. 1 –Mesures de viscosité en élongation uniaxiale transitoire pour le PS 648 à $T = 180^\circ\text{C}$, taux de déformation de 1s^{-1} , 0.63s^{-1} , 0.4s^{-1} , 0.25s^{-1} , 0.16s^{-1} et 0.1s^{-1} et comparaison à la prédiction du modèle.

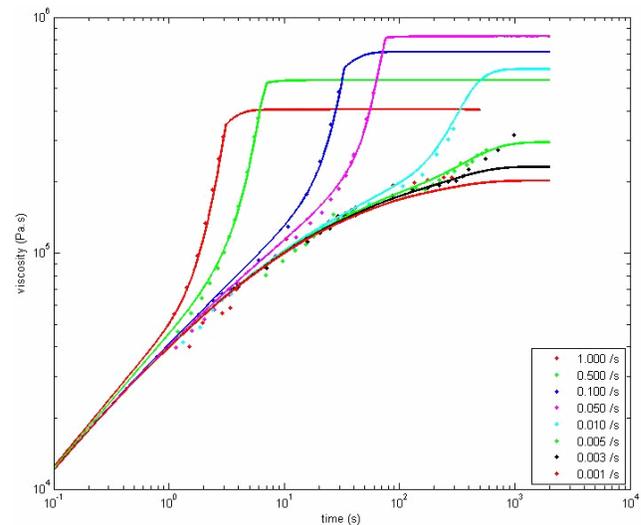


FIG. 2 –Mesures de viscosité en élongation uniaxiale transitoire pour le PEBD à $T = 150^\circ\text{C}$ pour différents taux de déformation et comparaison à la prédiction du modèle.

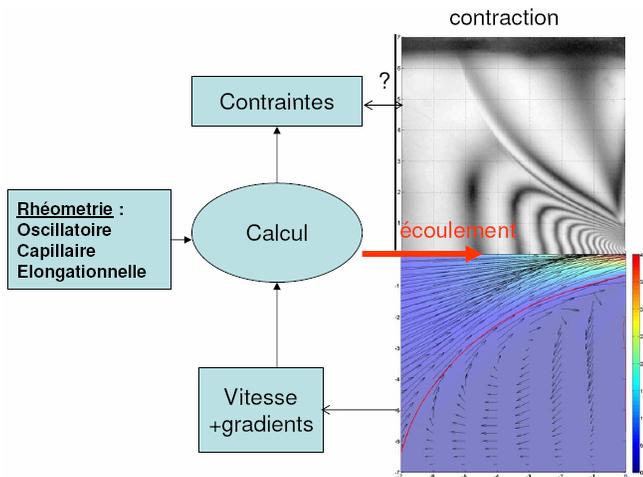
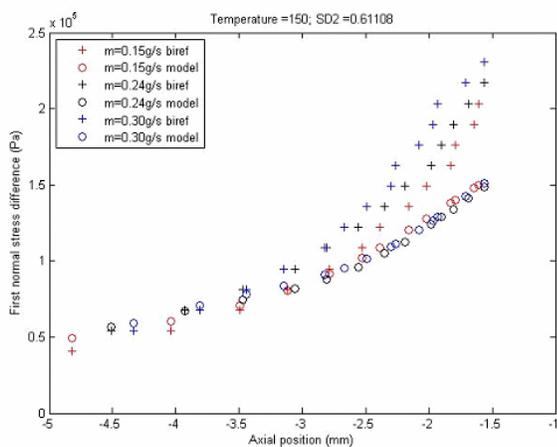
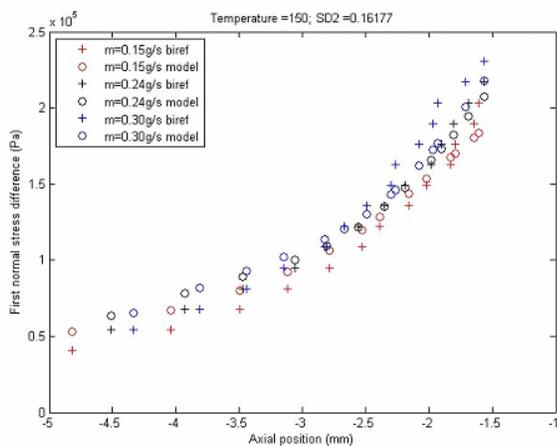


FIG. 3 –Illustration de la méthode de comparaison aux expériences d'écoulement en filière : la mesure de vitesse est post-traitée pour calculer la prédiction du modèle (dont les paramètres ont été identifiés en rhéométrie) en termes de contraintes puis de biréfringence « théorique », cette solution est alors comparée au champ de biréfringence mesuré.



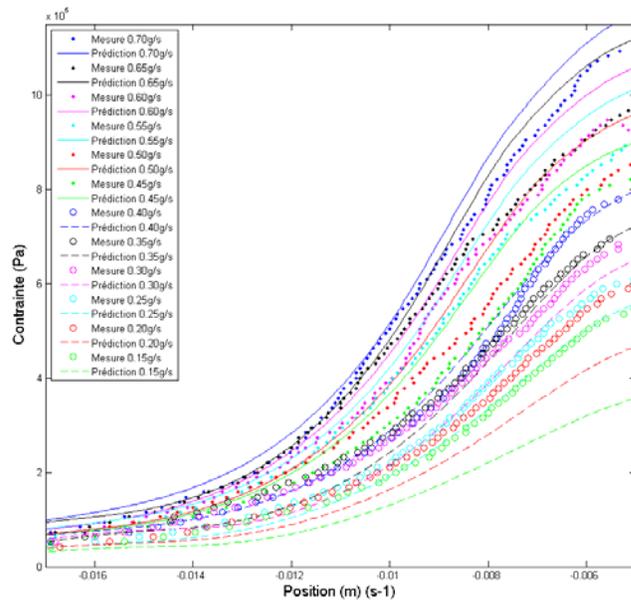
a)



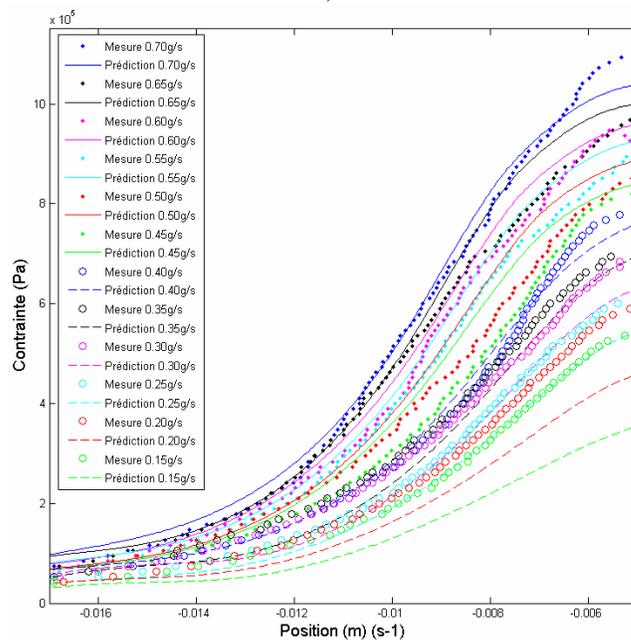
b)

FIG. 4 –Prédiction du modèle DXPP pour l'écoulement en filière du PEBD : a) après identification par rhéométrie

« classique », b) après modification des paramètres associés aux modes « rapides ».



a)



b)

FIG. 5 –Prédiction du modèle de Dhole at al. pour l'écoulement en filière du PS : a) après identification par rhéométrie « classique », b) après modification des paramètres associés aux modes « rapides ».

Rhéologie d'un polycondensat sous pression de vapeur d'eau et en présence de dioxyde de carbone supercritique

V. Girard, P. Marchal et L. Choplin

Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes-GEMICO-ENSIC, 1 rue Grandville BP 451, 54001 Nancy Cedex, France

L'étude rhéologique de la structure des chaînes de polymères, en présence de plastifiant, est primordiale afin d'optimiser les procédés d'extrusion où l'injection de vapeur d'eau et de CO₂ supercritique est possible. Pour cela une cellule de rhéologie sous pression a été adaptée pour atteindre les conditions requises par le procédé et le polymère.

Mots-clé : Viscosité, polymère fondu, dioxyde de carbone supercritique.

1. Introduction.

Depuis plusieurs décades, l'extrusion permet la transformation et la mise en forme de polymères. Depuis que ce procédé bénéficie de la possibilité d'injecter de la vapeur d'eau et du CO₂ supercritique, le panel des propriétés du produit final n'a cessé d'augmenter. En effet, ces plastifiants (CO₂ et H₂O) vont modifier les propriétés du polycondensat (PCD) fondu lors de son passage dans l'extrudeuse et agir sur la structure des chaînes de polymères. C'est pourquoi une étude rhéologique est indispensable, de manière à comprendre ces phénomènes de plastification, pour optimiser les conditions de procédé et obtenir le produit final désiré.

Jusqu'à présent les rhéomètres capillaires ont été les plus fréquemment utilisés pour analyser la viscosité sous pression [1]. D'autres dispositifs (« slie die ») permettent de suivre les propriétés rhéologiques du polymère en ligne sur une extrudeuse [2]. Cependant dans les deux cas la quantité de produit nécessaire n'est pas négligeable et le suivi en ligne nécessite une extrudeuse opérationnelle. C'est pourquoi nous avons décidé de développer une nouvelle cellule qui répond aux conditions imposées par le procédé et le produit. En effet, ces conditions sont régies par le point de fusion du polymère qui se situe entre 150°C et 300°C et la plage de pression imposée par le procédé est comprise entre 100 et 300 bars. De plus cette cellule est alimentée en amont par un système de pompe à bras permettant d'injecter du CO₂ à l'état supercritique.

Ainsi l'évolution de la viscosité du PCD fondu pourra être suivie lors de l'injection de plastifiant (ici le CO₂ supercritique) ce qui n'est pas réalisable par rhéométrie capillaire. Et bien entendu, les paramètres influençant la viscosité des PCDs tel que la pression, la température et la masse moléculaire seront quantifiés.

2. Matériels et Méthodes.

2.1. Le polycondensat

Le polycondensat utilisé possède une structure semi-cristalline avec des ponts hydrogènes entre chaque chaîne de polymères, impliquant son point de fusion élevé (environ 190°C). De plus, ce polymère résulte d'une réaction de polycondensation. Il est donc susceptible de dépolymériser en présence d'eau au dessus de son point de fusion. L'étude porte sur différents poids moléculaires (PCD₁ : 2500g.mol⁻¹, PCD₂ : 5000g.mol⁻¹ et PCD₃ : 12000g.mol⁻¹) dont certains sont limités chimiquement pour empêcher cette post-polycondensation (le PCD₁ et le PCD₂). Cela signifie que ces deux PCDs possèdent des bouts de chaînes qui vont éviter la dépolymérisation par post-polycondensation. Au contraire le PCD₃ n'est pas limité, par conséquent un simple résidu d'eau peut changer sa polymérisation. C'est pourquoi chaque produit sera séché sous vide à 80°C pendant 8h avant toute manipulation.

2.2. La cellule de rhéologie sous pression

Les mesures ont été effectuées sur un rhéomètre AR2000 à contrainte imposée équipé d'une cellule sous pression (T.A. Instruments). Cependant la configuration et les spécifications techniques de la cellule d'origine sont insuffisantes. C'est pourquoi le système Peltier chauffant (150°C maximum) a été remplacé par un collier chauffant (CETAL, jusqu'à 400°C). De plus, un nouveau système « Smart Swap » permettant de fixer la cellule en gardant l'indispensable coaxialité des cylindres coaxiaux (gap de 1mm) a été conçu afin de protéger les composants électroniques du rhéomètre de la chaleur. Et enfin tous les éléments de sécurité ont été changés pour les conditions requises (300 bars, le disque de rupture initial était de 170bar). Après modification la cellule a été calibrée en température et en friction.

L'alimentation en CO₂ supercritique est faite par une pompe à bras montrée sur la Figure 1 ci-dessous.

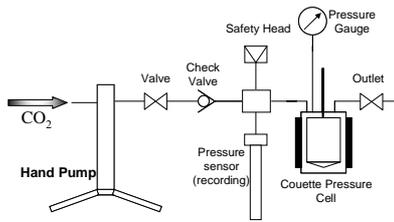


Figure 1 : Schéma du montage de mesure de rhéologie sous CO2 supercritique.

2.3. Protocole expérimental

Le polymère utilisé est sous forme de granules. Comme leur diamètre moyen est supérieur au gap de la géométrie Couette, un protocole particulier a dû être mis en place pour permettre la fermeture de la cellule. Ce protocole est présenté en Figure 2.

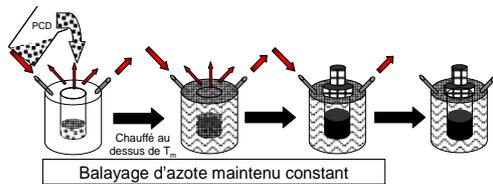


Figure 2 : Protocole expérimental « à ciel ouvert ».

Un balayage d'azote est maintenu constant pendant tout le protocole dans la cellule en présence du polymère de manière à éviter son oxydation. Ensuite la cellule est chauffée au delà du point de fusion du polymère et fermée lorsque celui-ci est fondu. Le balayage d'azote n'est coupé qu'une fois la cellule fermée.

3. Résultats et discussions.

3.1. Effet de la température et du poids moléculaire sur la viscosité du polycondensat.

Les premières mesures ont consisté à caractériser le comportement rhéologique du polymère seul pour chaque poids moléculaire, dans une gamme de contrainte de 10 à 1000Pa et pour des températures comprises entre 200°C et 270°C. Dans ces conditions les PCDs présentent des propriétés newtoniennes pour chaque température et une loi type Arrhénius, décrite par l'équation (1) ci-dessous, a été établie pour chaque masse moléculaire.

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

Avec η la viscosité à l'état fondu (Pa.s), A une constante (Pa.s), E_a l'énergie d'activation d'écoulement ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et T la température (K).

Nous obtenons donc trois énergies d'activation.

$E_{a1} = 34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{a2} = 53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $E_{a3} = 82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivement pour le PCD₁, PCD₂ et PCD₃.

Enfin, la loi de Fox Gratch et Loshaek (1956), décrite

par l'équation (2) permettant de connaître l'influence du poids moléculaire sur la viscosité est montrée en Figure 3. A noter que deux PCDs ont été ajoutés ($6000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $8000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour compléter notre étude.

$$\eta = K \cdot M^\alpha \text{ avec } \begin{cases} \alpha = 1 \text{ si } M < M_c \\ \alpha = 3,4 \text{ si } M > M_c \end{cases} \quad (2)$$

Avec η la viscosité (Pa.s), K une constante, M poids moléculaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et M_c le poids moléculaire critique d'enchevêtrement ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

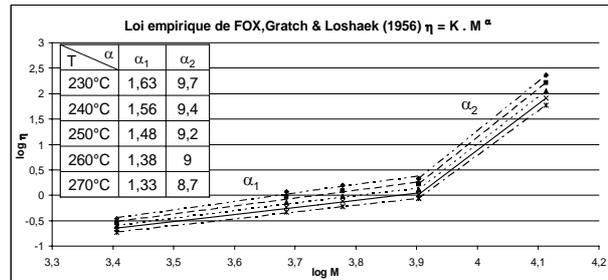


Figure 3 : Log η vs log M à différentes températures.

Avant interprétation, rappelons que le PCD possède des liaisons H entre ces chaînes de polymère. Cette structure effective de l'ensemble des chaînes observées diffère du modèle de polymère linéaire proposé dans la loi de Fox et Flory. Ainsi, les liaisons H agissent comme des ramifications, le coefficient α aura donc tendance à augmenter. C'est effectivement le phénomène observé en Figure 3.

De plus, à l'inverse, les forces de liaison intermoléculaires diminuent notamment avec la température qui tend à couper les ponts H. Par conséquent, la structure effective tendra vers une chaîne de polymère linéaire et donc le coefficient α diminuera avec la température. Ceci explique la diminution du coefficient α_1 notamment lorsque la température augmente. Le même raisonnement peut être avancé pour le coefficient α_2 qui est bien supérieur au 3,4 attendu.

Enfin, nous pouvons conclure également que la masse moléculaire critique d'enchevêtrement se situe entre $8000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $12\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.2. Effet de la pression de vapeur d'eau sur la viscosité du polycondensat.

Quelle est l'effet de la pression de vapeur d'eau sur la viscosité ? Deux possibilités sont attendues.

- La pression diminue le volume libre des chaînes de polymères, ce qui implique une augmentation de la viscosité.
- L'eau est un plastifiant qui va augmenter les volumes libres des chaînes de polymères, ce qui implique une diminution de la viscosité.

Notons le cas particulier du PCD₃ non limité

chimiquement. L'eau créera une dépolymérisation provoquant une chute du poids moléculaire et par conséquent une diminution de la viscosité.

Les mesures ont été réalisées dans les gammes de contraintes et températures identiques aux mesures précédentes pour chaque PCDs et sont présentées ci-dessous en Figure 4. Le plateau newtonien sous pression de vapeur d'eau du PCD₂ est inférieur au plateau newtonien du polymère seul. Il y a donc réduction de la viscosité signifiant que l'effet de plastification est plus important que l'effet de pression. Le rapport de viscosité η_{H_2O}/η_{seul} établi montre la diminution pour chaque PCD. Notons : η_{H_2O}/η_{seul} (PCD₁)= 0,88 ; η_{H_2O}/η_{seul} (PCD₂)= 0,68 et η_{H_2O}/η_{seul} (PCD₃)= 0,04.

Cette diminution est proche pour les deux polymères limités chimiquement contrairement au PCD₃ qui voit une diminution drastique de la viscosité expliquée par la dépolymérisation du polymère.

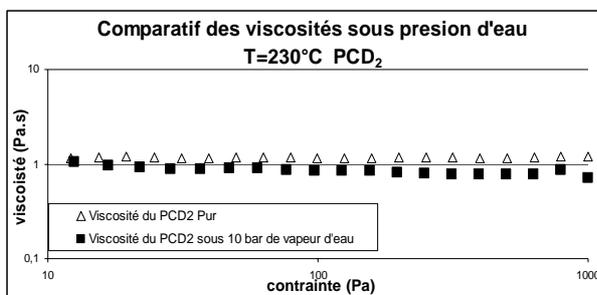


Figure 4 : Réduction de la viscosité par la pression de vapeur d'eau (10 bars) à 230°C

De plus, l'exploitation par la loi de type Arrhénius des balayages en température montre que les énergies d'activation d'écoulement de chaque PCDs restent proches, avec ou sans pression de vapeur d'eau. En effet, sur la Figure 5 ci-dessous nous pouvons voir que le PCD₂ possède une $E_{a\text{ pur}}=53,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et une $E_{a\text{ PH}_2\text{O}}=53,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

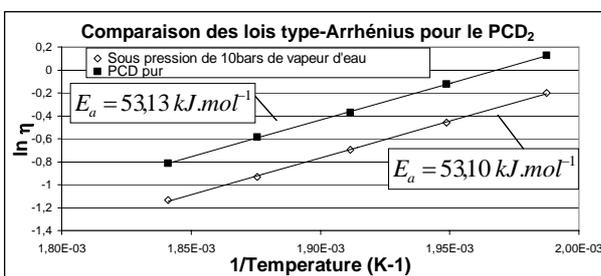


Figure 5 : Comparaison des énergies d'activation en écoulement avec ou sans pression de vapeur d'eau.

De la même façon, nous obtenons pour le PCD₁ $E_{a\text{ pur}}=34,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et une $E_{a\text{ PH}_2\text{O}}=43,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et pour le PCD₃ $E_{a\text{ pur}}=78,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et une $E_{a\text{ PH}_2\text{O}}=83,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En conclusion la sensibilité à la température reste proche avec ou sans pression de vapeur d'eau.

Ces résultats obtenus sous pression de vapeur d'eau

sont, en partie, expliqués par *Khanna et al.* [3] grâce à deux phénomènes justifiant l'augmentation de viscosité lors du séchage de nylon. Le premier est la réaction de polycondensation (augmentant le poids moléculaire et par conséquent la viscosité). Cependant, dans notre cas, ceci ne peut être pris en compte car le PCD₁ et PCD₂ sont limités chimiquement évitant toutes dépolymérisations. Mais ils suggèrent également un mécanisme de rupture des ponts H, établis entre les chaînes de nylon, par la molécule d'eau impliquant la diminution de la viscosité. En effet, cette réduction est due à la rupture de certaines liaisons H qui va diminuer l'ensemble des forces intermoléculaires et faire tendre la molécule vers une structure effective linéaire. Etant donnée que la pression de vapeur d'eau réduit la viscosité, cette hypothèse est en accord avec nos résultats. Notons par ailleurs qu'ils observent aussi l'augmentation du coefficient $\alpha(2)$ lorsque la teneur en eau est réduite par séchage. Ceci recoupe les explications données pour la loi de Fox, Gratch et Loshaek.

Néanmoins *Khanna et al.* n'expliquent pas pourquoi les énergies d'activation d'écoulement restent proches. Au delà, de la diminution des forces de liaison intermoléculaire due à la rupture, la nature des liaisons semble inchangée. En effet, les chaînes de polymère possèdent toujours des ponts H mais maintenant avec des molécules d'eau (notons par ailleurs que l'énergie d'activation d'écoulement de l'eau est d'environ 20 kJ.mol^{-1}). Ceci expliquerait que les chaînes de polymère voient leurs sensibilités à la température peu modifiées.

3.3. Effet du CO₂ supercritique sur la viscosité du polycondensat.

i. Géométrie Couette

Le CO₂ supercritique étant un plastifiant sous pression, tout comme la vapeur d'eau, les deux possibilités d'effet sur la viscosité évoquées pour l'eau sont valables.

Les mesures ont été réalisées avec le même protocole à température, pression et contrainte imposée constantes. La viscosité initiale du PCD sans CO₂ supercritique a d'abord été relevée puis l'injection du CO₂ supercritique a, alors, été effectuée. La courbe supérieure de la Figure 6 est l'illustration de la mesure sur le PCD₃ avec géométrie Couette.

Lors de l'injection du CO₂ supercritique nous constatons une augmentation de la viscosité due à une baisse de la température du polymère. En effet, lorsque le CO₂ rentre en contact avec le polymère sa température est inférieure à la température de fusion du polymère. Ensuite la diffusion du CO₂ supercritique avec comme conséquence la réduction de la viscosité est observée. Néanmoins la cinétique de diminution de

la viscosité est bien trop longue par rapport au temps approché en extrusion. C'est pourquoi nous avons décidé de changer de géométrie.

ii. Géométrie de procédé

Dans le but d'accélérer la cinétique d'incorporation du CO₂ supercritique, la géométrie Couette a été remplacée par un mobile d'agitation de type ruban hélicoïdal, étalonné par analogie Couette [4]. La mesure est présentée ci-dessous en Figure 6 (courbe inférieure).

En comparaison avec la géométrie Couette, l'augmentation initiale de la viscosité lors de l'injection est moins importante. Cela confirme donc l'hypothèse de refroidissement car si nous avions eu une augmentation de viscosité due à la pression, elle aurait été identique avec géométrie Couette. Ensuite le mélange généré par le ruban hélicoïdal accélère nettement l'incorporation du CO₂ supercritique puisque le plateau d'équilibre est atteint au bout de 3h. Comme l'état d'équilibre est atteint le rapport de viscosité η_{CO_2}/η_{seul} peut être établi ($\eta_{CO_2}/\eta_{seul}=0,4$).

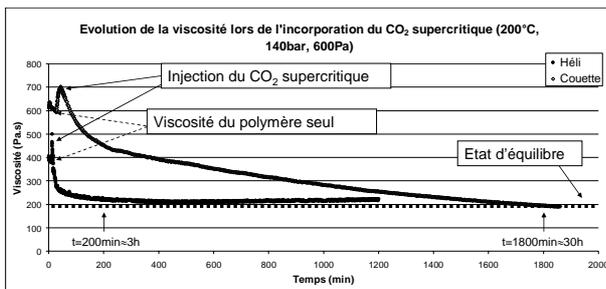


Figure 6 : Comparaison de l'évolution de la viscosité avec les différentes géométries.

iii. Approche de la diffusion

Grâce à ses propriétés de mélanges, le ruban hélicoïdal nous a permis de nous approcher des cinétiques d'extrusion par rapport à la géométrie Couette. Cependant, cette dernière va nous permettre de faire une approximation du temps de diffusion sous certaines conditions. La première condition remplie est l'absence de mélange généré par les cylindres coaxiaux. Cependant nous pouvons nous attendre à voir apparaître des recirculations produites par les rouleaux de Taylor. De manière à vérifier cela, le critère de stabilité pour un fluide newtonien et un faible gap décrit par *Macosko* [5] est utilisé et présenté ci-dessous.

$$Ta < 3400$$

Ta est le nombre de Taylor dépendant de la densité, la vitesse de rotation, le gap, le rayon intérieur des cylindres coaxiaux et la viscosité. Dans les conditions expérimentales de nos mesures, ce nombre de Taylor est très inférieur à 3400. Cela signifie que nous n'avons aucune recirculation. En conclusion, la mesure du temps de diffusion peut être approximée au départ du plateau d'équilibre de l'incorporation du CO₂

supercritique dans le PCD.

Notons que les mesures de répétabilité récentes (non présentée ici) montrent que le plateau d'équilibre atteint en géométrie Couette avoisine les 35h correspondant au temps de diffusion du CO₂ supercritique dans le PCD.

Afin d'analyser ces résultats, considérons l'approximation du temps de diffusion [6] décrit classiquement [6] par l'équation ci-dessous (3).

$$t = \frac{h^2}{6 \cdot D} \quad (3)$$

Avec h est la hauteur du cylindre intérieur et $D=4 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [1]. On obtient alors un temps de diffusion, t , voisin de 30h en cohérence avec nos résultats expérimentaux en géométrie Couette. En conclusion ce protocole expérimental nous permet d'approcher les temps de diffusion du CO₂ supercritique dans le PCD.

4. Conclusions.

Cette étude propose une nouvelle cellule de rhéologie sous pression permettant d'atteindre des conditions particulières de procédé et notamment sous CO₂ supercritique. De plus, l'accessibilité à de nouvelles géométries a étendu le domaine de recherche. Ainsi, au delà de la plastification par la pression de vapeur d'eau, l'approche du procédé d'extrusion et l'approximation de la diffusion du CO₂ supercritique de nouvelles perspectives vont pouvoir émerger.

- [1] J. D. Martinache et al., "Processing of Polyamide 11 with Supercritical Carbon Dioxide," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, n°. 23, p. 5570-5577, Nov. 2001.
- [2] L. J. Gerhardt, C. W. Manke, et E. Gulari, "Rheology of polydimethylsiloxane swollen with supercritical carbon dioxide," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 35, n°. 3, p. 523-534, 1997.
- [3] Y. P. Khanna, P. K. Han, et E. D. Day, "New developments in the melt rheology of nylons. I: Effect of moisture and molecular weight," *Polymer Engineering & Science*, vol. 36, n°. 13, p. 1745-1754, 1996.
- [4] A. Aït-Kadi, P. Marchal, L. Choplin, A. Chrissemant, et M. Bousmina, "Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers using the Couette Analogy," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 80, n°. 6, p. 1166-1174, 2002.
- [5] C. W. Macosko, *Rheology*. Wiley-VCH, 1994.
- [6] R. P. Feynman, R. B. Leighton, et M. L. Sands, *Le Cours de physique de Feynman: Mécanique 2*. Interéditions, 1979.

Mesure des propriétés viscoélastiques de volume par une méthode alternative de rhéologie acoustique.

M. Defontaine, H. Moreschi, G. Renaud et S. Callé

Université François Rabelais, UMR Imagerie et cerveau – INSERM U930 Eq.5 – CNRS ERL 3106
10 bd Tonnellé, 37 032 Tours

Email : marielle.defontaine@univ-tours.fr

Résumé : Dans le cadre de la caractérisation du tissu osseux, nous avons mis en place une méthode innovante d'acoustique non linéaire permettant de quantifier le niveau de micro-endommagement (fissures) présent dans l'os. Cette méthode, basée sur l'interaction de deux ondes acoustiques, une onde acoustique basse fréquence (BF, kHz) et des impulsions ultrasonores (US) plus haute fréquence (HF, MHz), permet en outre de fournir des informations sur les propriétés viscoélastiques du milieu étudié. Elle s'est avérée particulièrement intéressante pour évaluer sans contact les propriétés viscoélastiques de volume dans des fluides industriels (crèmes et gels cosmétiques/pharmaceutiques/agroalimentaire, élastomères/polymères, milieux granulaires). En effet, dans notre approche expérimentale, appelée acousto-élasticité dynamique, l'onde acoustique BF exerce sur l'échantillon un effort de compression/dilatation volumique sur une centaine de périodes sinusoïdales (3 kHz). Simultanément, des impulsions US sont transmises à travers l'échantillon, représentant une fréquence de tir HF d'environ 10 impulsions/période BF. La mesure des variations du temps de vol (TOFM : Time Of Flight Modulation) et de l'amplitude (RAM : Relative Amplitude Modulation) de ces impulsions HF conduit à des diagrammes s'apparentant aux diagrammes rhéologiques : variations des propriétés viscoélastiques de volume en fonction de la contrainte exercée dans le milieu (pression acoustique BF). Nous avons testé la sensibilité et la reproductibilité de cette technique sur différents fluides industriels issus essentiellement des industries cosmétique et agroalimentaire. Une comparaison des résultats obtenus par notre méthode avec ceux issus plus classiquement en rhéologie de cisaillement est présentée.

Mots-clé : Acoustique non linéaire, viscoélasticité de volume, fluides non newtoniens.

1. Introduction

La méthode DAET (Dynamic AcoustoElastic Testing) a été développée il y a quelques années pour l'évaluation du micro-endommagement osseux [1, 2]. A la fois sensible aux hétérogénéités des milieux et à leurs propriétés viscoélastiques, cette technique s'est révélée intéressante pour la caractérisation du comportement rhéologique non linéaire de milieux fluides. En outre, la rhéologie standard trouve ses limites pour l'étude du comportement rhéologique de fluides complexes tels que les pâtes cimentaires et certains produits agroalimentaires et cosmétiques.

Le but de ce travail est de valider la sensibilité de la technique DAET sur ce type de milieu. Pour ce faire, 6 fluides non newtoniens (produits cosmétiques et agroalimentaires) ont été caractérisés successivement par un rhéomètre standard et par la méthode DAET.

2. Méthode DAET

Cette méthode de mesure sans contact est basée sur un couplage d'ondes acoustiques. Proche de la méthode proposée par Ichida *et al.* [3], elle permet une mesure non

invasive et locale des nonlinéarités acoustiques viscoélastiques et dissipatives induites par une contrainte dynamique de volume (dilatation/compression).

Comme illustrée sur la figure 1, la méthode DAET [4] est basée sur l'interaction de 2 ondes de volume se propageant perpendiculairement : une onde acoustique basse fréquence (BF, 3kHz) et des impulsions ultrasonores (US, 1MHz). Une cuve en PMMA contenant l'échantillon fluide à tester est placée dans la zone d'interaction des 2 ondes. La fréquence de l'onde acoustique BF est choisie entre 1 et 5 kHz afin que la longueur d'onde correspondante dans l'eau soit approximativement 10 fois plus grande que la distance de propagation des impulsions US. De plus, les impulsions US sont émises à une cadence environ 10 fois supérieure à la fréquence BF. Elles sondent donc le milieu dans différents états de contrainte quasi-statique, successivement en traction et compression. Les modulations de temps de vol (TOFM : Time Of Flight Modulations) et d'amplitude (REM : Relative amplitude Modulations) de ces impulsions, induites par les variations de pression BF, sont associées respectivement aux nonlinéarités viscoélastiques et dissipatives [4]. Les TOFM et RAM instantanés sont analysés puis tracés en fonction de la pression acoustique BF instantanée.

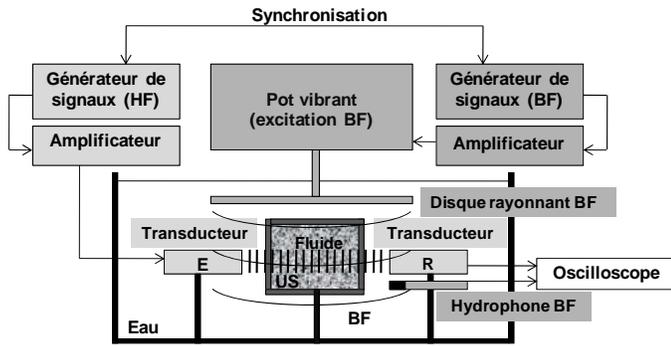


Figure 1 : Configuration expérimentale de la technique DAET.

En acoustique, la vitesse ultrasonore c est classiquement reliée au module élastique de volume K par la relation :

$$c = \sqrt{K/\rho_0} \quad (1)$$

où ρ_0 est la densité du milieu. Dans un fluide, cette relation devient $c = \sqrt{1/\chi\rho_0}$ où χ est la compressibilité du milieu. Ainsi, à partir de (1) on obtient :

$$\frac{\partial c}{\partial p} = \frac{1}{2\rho_0 c_0} \frac{\partial K}{\partial p} \quad (2)$$

avec c_0 la vitesse ultrasonore du milieu en l'absence de pression BF. Le temps de vol TOF s'exprimant simplement comme le rapport entre la distance de propagation L et la vitesse ultrasonore, TOFM s'exprime aussi en fonction des variations de K :

$$TOFM = -\frac{L}{2\rho_0 c_0^3} \Delta K \quad (3)$$

TOFM étant relié au module élastique, la courbe TOFM instantanée *versus* pression instantanée s'apparente aux diagrammes rhéologiques utilisés classiquement pour décrire le comportement mécanique des fluides sous contrainte. Il est important ici de souligner que la méthode DAET mesure donc les variations de module élastique (ou de compressibilité), donc les composantes non-linéaires de ces paramètres. Comme nous le verrons par la suite (§3.2), elle est assez sensible pour mesurer ces non-linéarités même dans des milieux ayant de faibles non-linéarités comme l'eau par exemple.

3. Résultats expérimentaux

Dans ce travail, les propriétés viscoélastiques de 6 fluides différents ont été étudiées : 3 produits alimentaires (mayonnaise, ketchup et pâte chocolat à tartiner) et 3 produits cosmétiques (gel pour cheveux, crème lipidique et crème aqueuse). Afin de tester la méthode DAET sur ce type de produit, chaque échantillon a été successivement caractérisé par un rhéomètre (rhéologie

standard) et avec la technique DAET (rhéologie acoustique).

3.1. Caractérisation par rhéologie standard

Les mesures de rhéologie standard ont été réalisées, en fonction des matériaux, à l'aide d'un rhéomètre contrôlé en déformation (Rheometrics ARES RFSII) ou d'un rhéomètre contrôlé en contrainte (Haake RS600). La figure 2 représente le comportement rhéologique du tomato ketchup. Tous les échantillons testés présentent un comportement rhéofluidifiant ou plastique.

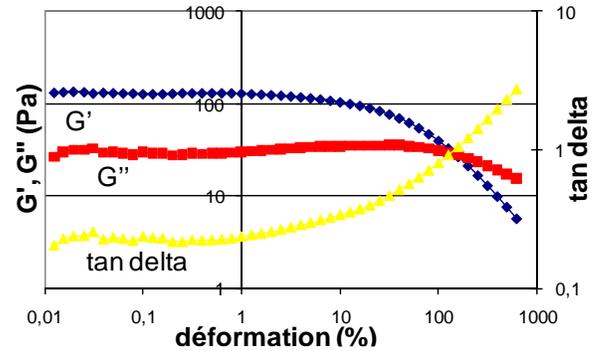


Figure 2 : Comportement rhéologique du ketchup.

Les tests oscillatoires effectués avec augmentation de la déformation (ou de la contrainte) ont permis de mesurer le seuil d'écoulement de chacun des produits. En parallèle, les tests oscillatoires avec augmentation de la fréquence ont permis de mesurer dans le domaine newtonien les paramètres rhéologiques classiques (G' , G'' , $\tan(\delta)$ et ν). Afin de comparer les différents fluides, ces paramètres ont été à chaque fois mesurés à $f = 1.5\text{Hz}$ ($\omega = 10\text{rad/s}$). Le tableau 1 récapitule les paramètres rhéologiques des 6 produits testés. Nous pouvons observer que la pâte à tartiner et la crème lipidique présentent des valeurs plus élevées (1 à 2 ordres de grandeur) que les autres produits.

Produit	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan\delta$	ν (Pa.s)	Seuil écoulement (Pa)
Mayonnaise	517	77	0.15	57	90
Tomato ketchup	340	90	0.27	35	10
Pâte à tartiner	27450	3742	0.14	2770	> 200
Gel pour cheveux	307	32	0.1	?	80
Crème lipidique	8021	368	0.05	871	> 650
Crème aqueuse	300	100	0.33	30	1

Tableau 1 : Paramètres rhéologiques mesurés.

3.2. Caractérisation par rhéologie acoustique

Les différents échantillons fluides ont été testés ensuite à l'aide de la technique DAET. La figure 3 présente les nonlinéarités viscoélastiques (TOFM) et dissipatives (RAM) de l'eau.

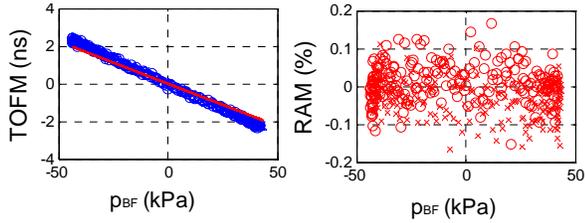


Figure 3 : Mesures DAET dans l'eau. La ligne rouge correspond à la courbe théorique (littérature).

L'eau est connue pour être un milieu présentant des nonlinéarités élastiques classiques. Dans les fluides, ce comportement non linéaire est classiquement modélisé [5, 6] à partir d'un développement en série de Taylor de l'équation d'état $p = p(\rho, s)$ (s est l'entropie):

$$p - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s,0} (\rho - \rho_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_{s,0} (\rho - \rho_0)^2 + \dots \quad \text{qui}$$

se simplifie à l'ordre 2 de la manière suivante:

$$p - p_0 = A \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right) + \frac{B}{2} \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^2, \quad (4)$$

avec $A = \rho_0 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s,0} = \rho_0 c_0^2$ et $B = \rho_0^2 \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_{s,0}$. Le

paramètre B/A , appelé ici β , est le paramètre non linéaire associé aux nonlinéarités élastiques quadratiques. Il s'exprime de la manière suivante :

$$\beta = \frac{B}{A} = 2\rho_0 c_0 \frac{\partial c}{\partial p}. \quad (5)$$

A partir de (5), l'équation (3) peut être réécrite de la manière suivante :

$$TOFM = -\frac{L}{2\rho_0 c_0^3} \beta p. \quad (6)$$

Dans ce type de milieu, la courbe TOFM en fonction de la pression BF est donc une droite, dont la pente est proportionnelle au paramètre élastique non linéaire β . Ainsi, nous obtenons à l'aide de la méthode DAET un β de l'ordre de 5.3 ± 0.5 (valeur de référence dans l'eau à 20°C: $\beta = 5$). Par ailleurs, comme attendu il n'y a pas de modulation d'amplitude dans l'eau (RAM = $\pm 0.1\%$, niveau de bruit). Les figures 4 et 5 représentent respectivement les mesures DAET dans les produits agroalimentaires et cosmétiques.

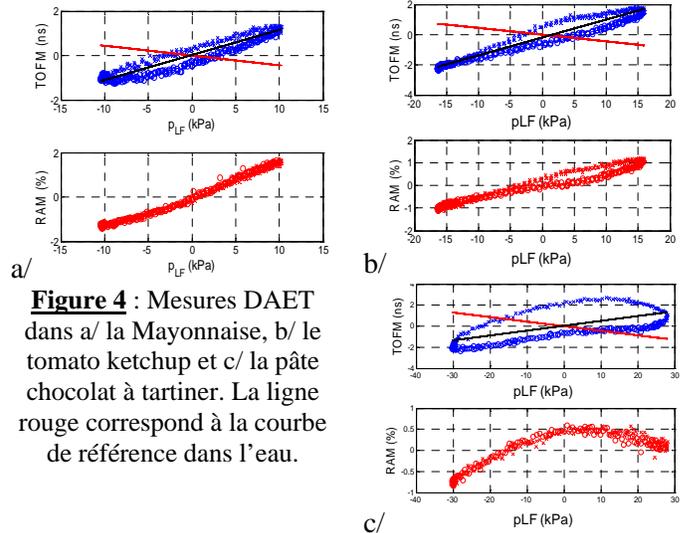


Figure 4 : Mesures DAET dans a/ la Mayonnaise, b/ le tomato ketchup et c/ la pâte chocolat à tartiner. La ligne rouge correspond à la courbe de référence dans l'eau.

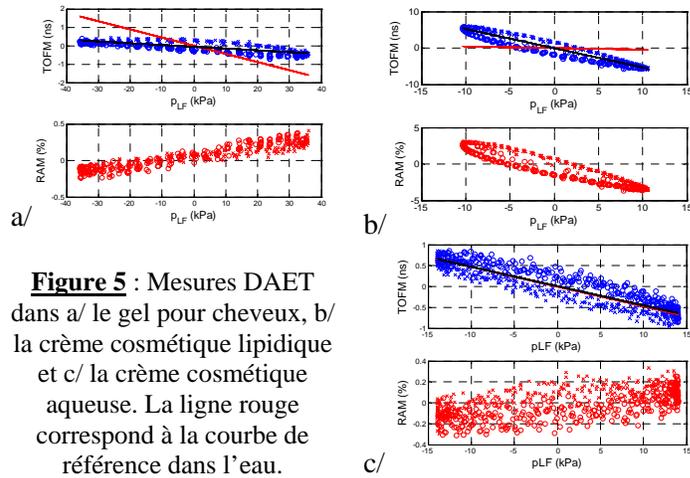


Figure 5 : Mesures DAET dans a/ le gel pour cheveux, b/ la crème cosmétique lipidique et c/ la crème cosmétique aqueuse. La ligne rouge correspond à la courbe de référence dans l'eau.

Les résultats dans le gel pour cheveux et la crème à base aqueuse sont proches des résultats dans l'eau : la courbe TOFM/pression BF est quasi linéaire, les β mesurés sont du même ordre de grandeur que celui de l'eau et la modulation d'amplitude est faible. Au contraire, les autres fluides présentent de fortes nonlinéarités viscoélastiques et dissipatives, des comportements hystérétiques, des nonlinéarités en compression différents de celles en dilatation (asymétrie) et des valeurs négatives du paramètre β (pente du TOFM vs pression BF inverse par rapport à l'eau). Le tableau 2 résume les résultats des mesures DAET. Nous pouvons observer que les mesures DAET semblent plus sensibles que les mesures de rhéologie standard pour différencier les propriétés viscoélastiques des différents fluides étudiés. Par exemple, le tomato ketchup et la crème cosmétique aqueuse présentent des valeurs similaires de G' , G'' , $\tan(\delta)$ et ν (Tableau 2). Pourtant nous pouvons intuitivement supposer que ces 2 fluides ont des propriétés viscoélastiques différentes car n'ont pas les

mêmes compositions chimiques et présentent des textures bien différentes. Contrairement aux résultats de rhéologie standard, les mesures DAET de ces 2 fluides présentent des comportements distincts : la crème aqueuse présente comme attendu un comportement très similaire à celui de l'eau, alors que le ketchup présente de plus forts niveaux de nonlinéarités (TOFM et RAM), une hystérésis, une asymétrie dilatation/compression et un β négatif.

Produit	β	RAM (%)	Hystérésis	Asymétrie dilatation/compression
Mayonnaise	-20	3.5	Yes	no
Tomato ketchup	-25	2	yes	yes
Pâte à tartiner	-13	1.4	yes	yes
Gel pour cheveux	1.4	0.6	no	no
Crème lipidique	80	7	yes	yes
Crème aqueuse	10.1	0.5	no	no

Tableau 2 : Résultats des mesures DAET.

4. Discussion et perspectives

Dans les produits tels que la mayonnaise, le ketchup, la pâte à tartiner et la crème lipidique, la courbe TOFM vs pression BF est différente d'une simple droite, l'équation (6) n'est donc plus valable. Ils présentent de fortes nonlinéarités TOFM et RAM pouvant comporter une hystérésis et/ou une asymétrie dilatation/compression. Par ailleurs, le paramètre β calculé à partir du TOFM peut être négatif. Ces différents résultats acoustiques signent un comportement rhéologique complexe et indiquent notamment la présence de viscosités linéaire et non linéaire. En effet, la présence d'atténuation visqueuse déforme les impulsions US, dont une conséquence immédiate est visible sur la RAM, mais affecte également la modulation du temps de vol (TOFM). C'est pourquoi dans ces milieux le module K doit désormais être considéré complexe, il s'agit d'un module viscoélastique de volume composé d'une partie réelle K' liée à l'élasticité de volume et une partie imaginaire K'' liée à la viscosité de volume :

$$K = \frac{\sigma}{\varepsilon} = (K' + jK'') \quad (7)$$

avec σ et ε respectivement les contrainte et déformation de volume. Ce développement est analogue à celui utilisé classiquement en rhéologie de cisaillement pour remonter aux coefficients G' et G'' . Par ailleurs, le développement

à l'ordre 1 ne suffit pas toujours pour décrire ces courbes, le développement au minimum à l'ordre 2 des composantes élastiques et visqueuses (K' et K'') peut être nécessaire pour simuler de tels comportements. Une extension du modèle de Kelvin-Voigt aux ordres supérieurs est en cours afin de modéliser correctement le comportement rhéologique de ces produits.

La rhéologie acoustique diffère de la rhéologie standard sur plusieurs points. Tout d'abord, la principale différence réside dans le type de déformation (de volume ou de cisaillement) appliqué au milieu. La méthode DAET mesure les variations du module viscoélastique de volume alors que les rhéomètres mesurent le module viscoélastique de cisaillement. Par ailleurs, ces 2 techniques réalisent des mesures dans des plages de fréquences différentes. Les tests de rhéologie standard sont effectués dans la gamme [0.1Hz – 100Hz], alors que la méthode DAET permet de réaliser des tests oscillatoires de quelques centaines de Hz à quelques kHz. La technique DAET pourrait ainsi apporter une information complémentaire à la rhéologie standard.

Nous prévoyons d'améliorer le système DAET afin de pouvoir réaliser des mesures à différentes fréquences, à l'instar des rhéomètres. En parallèle, nous envisageons rapidement de comparer les mesures DAET à des mesures de rhéologie standard sur produits calibrés (faibles variations de concentrations).

Remerciements – Les auteurs tiennent à remercier Guylaine Ducouret (PPMD – ESPCI, Paris) pour la réalisation des mesures de rhéologie standard.

[1] Renaud, G., Callé, S., Remenieras, J.P. et Defontaine, M. Nonlinear acoustic measurements to assess crack density in trabecular bone. *International Journal of Nonlinear Mechanics*, 43(3), 194-200 (2008).

[2] Renaud, G., Callé, S., Remenieras, J.P. et Defontaine, M. Exploration of trabecular bone nonlinear elasticity using time of flight modulation. *IEEE UFFC*, 55(7), 1497-1507 (2008).

[3] Ichida, N., Sato, T. et Linzer, M. Imaging the nonlinear ultrasonic parameter of a medium. *Ultrason. Imaging*, 5, 295 (1983).

[4] Renaud, G., Callé, S. et Defontaine, M. Remote dynamic acoustoelastic testing: Elastic and dissipative acoustic nonlinearities measured under hydrostatic tension and compression. *Applied Physics Letters*, 94, 011905.1-011905.3 (2009).

[5] Beyer R.T. Parameter of nonlinearity in fluids. *J. Acoust. Soc. Am.*, 96, 1158-1173 (1994).

[6] Hamilton, M.F., Blackstock, D.T. *Nonlinear acoustics*. (Academic Press, 1997).

Effet d'un superplastifiant à l'interface béton/coffrage

S. Bouharoun¹, Y. Vanhove¹, C. Djelal¹, I. Dubois²

¹ Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE) - Lille Nord de France (EA 4515), FSA, TechnoParc Futura, F-62400 Béthune

² Centre de Recherche Lafarge, 95 Rue du Montmurier, BP 15, 38291 St Quentin Fallavier

Résumé : L'objectif de cette étude est de comprendre les effets d'un superplastifiant non chloré à base d'éther polycarboxylique à l'interface béton/coffrage sur des bétons possédant des volumes de pâte de 30% et 34%. Des essais de frottement sur ces bétons à l'état frais ont été effectués à l'aide d'un tribomètre plan/plan. Les résultats obtenus mettent en évidence le rôle du superplastifiant sur le comportement tribologique du béton. L'augmentation du volume de pâte dans un béton non-adjuvanté induit une augmentation de la contrainte de frottement. La présence du superplastifiant permet une réduction de ces contraintes jusqu'à une valeur seuil, au-delà de laquelle les contraintes restent identiques quel que soit le volume de pâte.

Mots-clé : Frottement béton/paroi, volume de pâte, superplastifiant.

1. Introduction

La grande souplesse des formulations de bétons a permis à ce jour la réalisation d'ouvrages très élaborés en leur conférant une architecture complexe, des résistances mécaniques élevées ou une meilleure durabilité. Ces progrès ont été réalisés avec le concours des nombreux travaux de recherche portant sur le comportement du béton à l'état frais. La connaissance des caractéristiques rhéologiques et tribologiques du béton frais est en effet essentielle car elles conditionnent la qualité finale de l'ouvrage. Au cours de sa mise en œuvre, le béton se présente sous une forme plus ou moins fluide. Cette fluidité lui permet de s'écouler sous l'effet de la vibration, ou de son propre poids s'il est suffisamment fluide, et de remplir parfaitement la forme du coffrage. Afin d'améliorer l'ouvrabilité du béton sans un apport excessif d'eau responsable d'une chute des résistances mécaniques et de durabilité, un adjuvant haut réducteur d'eau est aujourd'hui communément utilisé. Cet adjuvant mieux connu sous le nom de superplastifiant est particulièrement bénéfique pour l'amélioration des propriétés rhéologiques de ce matériau. Les nombreuses études sur la rhéologie des bétons ont montré qu'une meilleure défloculation de la matrice cimentaire et un seuil d'écoulement plus faible contribuent à améliorer la mise en œuvre et les performances mécaniques [1,2].

Cependant, peu d'études ont été réalisées à ce jour sur les phénomènes existants à l'interface béton/coffrage [3,4]. Le comportement tribologique à l'interface béton/paroi dépend principalement de l'état de surface en présence et

de la composition du béton. L'augmentation du volume de pâte, du rapport eau/liant et l'ajout d'un superplastifiant dans le béton sont autant de paramètres pouvant favoriser la formation d'une couche limite lubrifiante à la paroi. Ces observations ont pu être effectuées grâce au développement d'outils rhéologiques permettant de définir des viscosités et des seuils d'interface [5, 6]. L'approche tribologique permet quant à elle de mieux comprendre les mécanismes de contact entre la couche limite et la paroi.

Cette approche constitue l'objectif principal de ce travail. L'influence du dosage en superplastifiant sur la contrainte de frottement à la paroi a été étudiée. Pour ce faire, des essais de frottement ont été effectués à l'aide d'un tribomètre plan/plan, sur deux bétons ordinaires à 30 et 34% de pâte et quatre bétons adjuvantés à différent dosage en superplastifiant. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation du dosage en superplastifiant permet de réduire les frottements à l'interface béton/coffrage.

2. Méthodes expérimentales

2.1 Tribomètre plan/plan

Le principe de cet appareil a été inspiré de la boîte de cisaillement utilisée en mécanique des sols. Il peut reproduire les conditions rencontrées dans l'industrie de la fabrication des voiles en béton ou d'éléments préfabriqués. En particulier, il permet de réaliser des contacts béton/huile/coffrage en glissement [3,4].

Deux cylindres de 120 mm de diamètre dans lesquels est placé le béton sont disposés de part et d'autre d'une

plaque métallique. Des joints d'étanchéité sont montés sur des porte-échantillons afin d'éviter tout départ d'eau. La mise en mouvement de la plaque s'effectue à l'aide d'un moteur accouplé à une vis sans fin. Le déplacement de la plaque est de 800 mm. Le béton est mis en pression contre la plaque à l'aide d'un vérin.

La contrainte de frottement ou tangentielle est calculée selon l'équation (1) :

$$\tau_f = \frac{\text{Force mesurée} - \text{Force parasite}}{\text{Section du porte échantillon}} = \frac{F_{mes} - F_{par}}{S_c} \quad (1)$$

F_{par} est la résultante des forces de frottement parasites due au système d'étanchéité contre la plaque. La surface en contact entre le béton et la plaque est calculée à partir du diamètre du porte-échantillon. Dans notre cas, celle-ci est de $S_c = 113.1 \text{ cm}^2$.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- La rugosité de la plaque découpée dans une paroi de coffrage est $R_a = 1 \text{ }\mu\text{m}$ (R_a est la distance moyenne entre le pic le plus haut et le plus bas des profils de rugosité de la plaque) et $R_t = 7 \text{ }\mu\text{m}$ (R_t est la hauteur du pic à vallée maximale du profil de rugosité),
- La vitesse de glissement de la plaque est de 1.67 m/h ce qui correspond à la vitesse de coulage du béton,
- Les pressions de contact : sont de 30, 50, 70 et 90 kPa ce qui correspond à des poussées exercées par le béton sur des coffrages de 1.2, 2, 2.8 et 3.6 m de hauteur.



Figure 1 : Tribomètre

2.2 Caractéristiques des matériaux

Deux bétons ordinaires B30 et B34 possédant 30% et 34% de volume de pâte ont été confectionnés pour étudier l'effet de la quantité d'éléments fins apportés par le ciment et le filler. Les rapports Eau/Ciment (E/C), Ciment/Filler et Gravillon/Sable (G/S) ont été gardés constants.

Afin de mieux comprendre l'effet du dosage en superplastifiant, quatre bétons adjuvantés ont été formulés

(B30A1, B30A2, B34A1 et B34A2) avec un dosage différent en superplastifiant à la base des deux bétons ordinaires étudiés (B30 et B34). La composition des bétons est donnée au Tableau 1.

Bétons	B30	B34	B30A1	B30A2	B34A1	B34A2
Volume de pâte (%)	30	34	30	30	34	34
Ciment CEM I 52,5 CP2 (kg/m ³)	248	282	269	294	306	333
Filler calcaire (kg/m ³)	83	94	90	98	102	111
Sable de l'Oïse 0/4 (kg/m ³)	815	768	815	815	768	768
Gravillon concassé 4/8 (kg/m ³)	279	263	279	279	712	712
Gravillon concassé 8/12,5 (kg/m ³)	756	712	756	756	263	263
Superplastifiant (%/C)	0	0	0,7	1,14	0,68	1
Eau (Kg/m ³)	189	214	179	169	204	191
Eau/ (Ciment+Filler)	0,57		0,5	0,43	0,5	0,43
Gravillon/Sable	1,27					
Affaissement (mm)	120	150	120	120	150	150

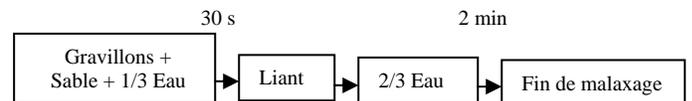
Tableau 1 : Composition et propriétés des bétons

Dans la confection des bétons, les granulats utilisés peuvent atteindre 12.5 mm de diamètre. Les particules fines comprennent tous les éléments du sable, de ciment et de fillers dont le diamètre est inférieur à 80 μm . L'adjuvant étudié est un superplastifiant non chloré de nouvelle génération chimique à base d'éther polycarboxylique.

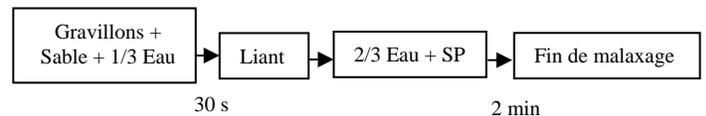
Afin de contrôler l'ouvrabilité du béton, Un essai d'affaissement a été effectué après chaque gâchée. Les propriétés des bétons sont données tableau 1. Les bétons formulés sont donc de classe S3, très plastique.

Dans notre cas, la norme NF P 18-404 intitulée « Bétons – Essais d'étude, de convenance et de contrôle – Confection et conservation des éprouvettes » est prise en considération. La gâchée de béton est réalisée à partir des matériaux secs. Le mode opératoire est le suivant :

Pour les bétons ordinaires



Pour les bétons adjuvantés



Cette norme recommande de ne pas mouiller le malaxeur afin d'éviter toute consommation inutile d'une partie des fines du béton. Il est préférable de réaliser une gâchée préliminaire avec le béton à tester et de le jeter ensuite.

3. Etude de l'interface béton/paroi

3.1 Effet du volume de pâte

La figure 2 montre l'évolution de la contrainte de frottement en fonction de la pression de contact pour les bétons ordinaires B30 et B34.

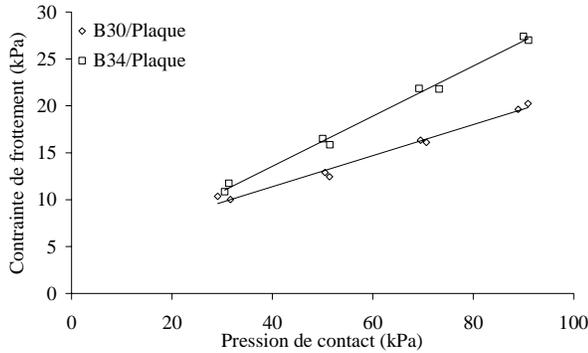


Figure 2 : Evolution de la contrainte de frottement fonction de la pression de contact pour les bétons B30 et B34.

Une augmentation de la contrainte de frottement est observée lorsque la pression de contact croît. La contrainte normale appliquée au matériau se transmet à la couche limite par une chaîne de force. Ce phénomène implique des contacts grain-grain qui jouent un rôle majeur dans la distribution des contraintes à l'interface et l'augmentation des frottements intergranulaires [7, 8, 9].

Quand la pression augmente, l'intensité du contact devient plus importante entre les grains constituant le mélange. Le milieu devient plus rigide à l'interface, ce qui nécessite une force de cisaillement plus importante pour créer un mouvement au voisinage de la paroi. Une telle configuration engendre une augmentation des contraintes de frottement à l'interface béton paroi.

La contrainte de frottement diminue quand le volume de pâte diminue. Les grains de ciment en contact avec l'eau ont tendance à s'agglomérer sous forme d'amas (flocs) avec une structure en château de cartes (Figure 3). Ce phénomène est lié à la présence de charges électriques sur la surface des grains et en l'absence de réducteur d'eau, ils tendent à piéger un certain volume d'eau à l'intérieur des amas de grains [10]. Cette eau emprisonnée, se déplace avec l'agglomérat comme si elle était solide [11].

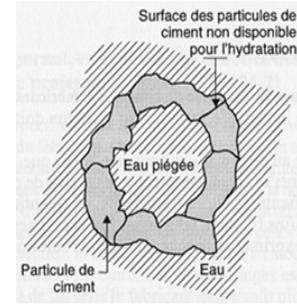


Figure 3 : Agglomération des grains de ciment [10]

Avec l'augmentation du pourcentage de pâte, le nombre de flocs augmente ce qui entraîne un encombrement plus important. Sous l'effet de la pression de contact, ces agglomérats ont plus de difficultés à se mouvoir, la couche limite devient plus rigide, ce qui induit une augmentation plus importante de la contrainte de frottement. Ce phénomène peut expliquer les contraintes plus importantes observées pour le béton 34%.

En outre, l'augmentation des frottements peut se produire dans le cas des mélanges avec une teneur élevée en liant. Dans cette situation, le frottement solide entre les grains du squelette granulaire augmente par contacts directs et entraîne un blocage à l'interface [12].

3.2 Effet du dosage en superplastifiant

La Figure 4 et 5 illustrent l'évolution de la contrainte de frottement en fonction de la pression de contact pour les six bétons formulés. Ces figures mettent en évidence l'influence du dosage en superplastifiant dans un béton à volume de pâte constant.

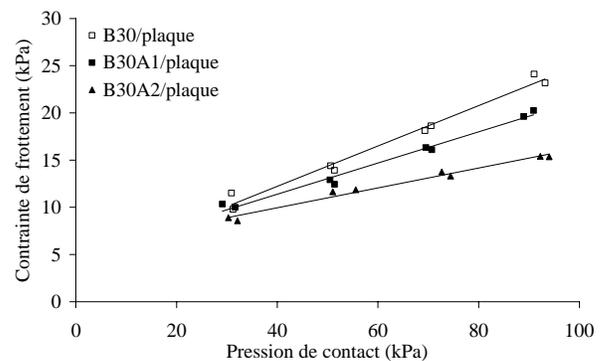


Figure 4 : Evolution de la contrainte de frottement fonction de la pression de contact pour les bétons B30, B30A1 et B30A2.

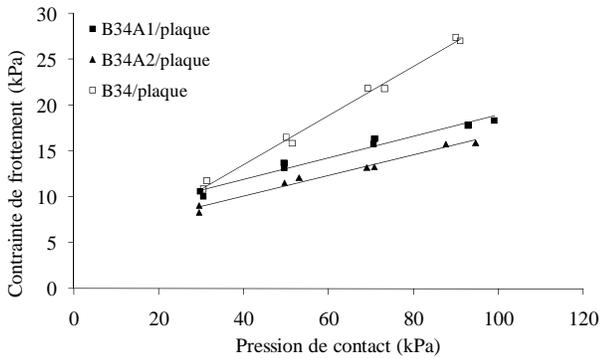


Figure 5 : Evolution de la contrainte de frottement fonction de la pression de contact pour les bétons B34, B34A1 et B34A2.

La contrainte de frottement diminue lorsque le dosage en superplastifiant augmente quelque soit le volume de pâte.

L'ajout d'un superplastifiant à base d'éther polycarboxylique dans un béton, disperse les grains de ciment par effet stérique et par répulsion électrostatique [13]. Les molécules du superplastifiant s'adsorbent à la surface des particules de ciment leur conférant des charges électrostatiques négatives. De cette façon, les particules de ciment se repoussent et sont défloculées (figure 6).

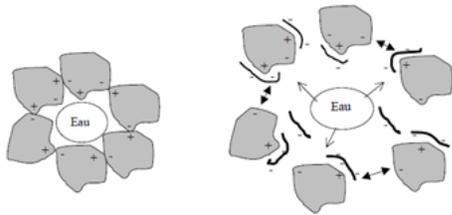


Figure 6 : Action d'un superplastifiant à base polycarboxylique [14]

Lorsque le dosage en superplastifiant augmente, le pouvoir dispersant sur les grains de ciment croît. Cette augmentation réduit les frottements intergranulaires, libère plus de quantité d'eau emprisonnée et augmente le taux de déformation. Ce qui améliore la fluidité du béton.

A l'interface, la couche limite devient donc moins rigide. La mobilité des grains de ciment et du filler est plus aisée et permet ainsi une déformation plus facile du milieu sous cisaillement. Ce qui entraîne une diminution des contraintes de frottement à la paroi.

La figure 7 présente une comparaison entre les bétons adjuvantés. Pour un faible dosage en superplastifiant, les résultats obtenus montrent que le volume de pâte est le seul paramètre gouvernant les frottements à l'interface béton/paroi. Ces observations sont valables uniquement pour les bétons B30A1 et B34A1 (E/L constant). Pour les

bétons B30A1 et B34A1, l'évolution de la contrainte de frottement est similaire.

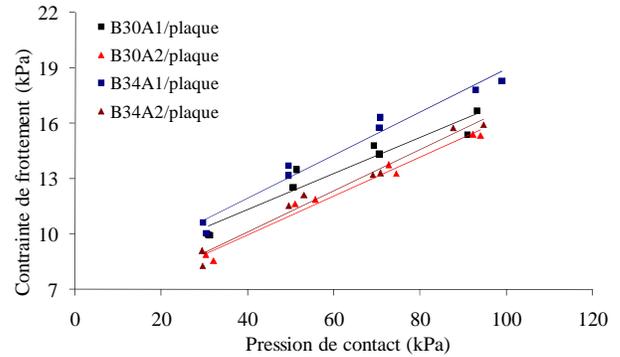


Figure 7 : Evolution de la contrainte de frottement fonction de la pression de contact pour les six bétons adjuvantés.

La présence du superplastifiant permet donc de réduire les contraintes de frottement jusqu'à une valeur seuil au-delà de laquelle le volume de pâte dans le béton n'influence plus l'évolution de la contrainte de frottement.

Afin de mieux comprendre le phénomène, la figure 8 met en évidence l'effet du superplastifiant sur les contraintes de frottement pour une pression de 90 kPa.

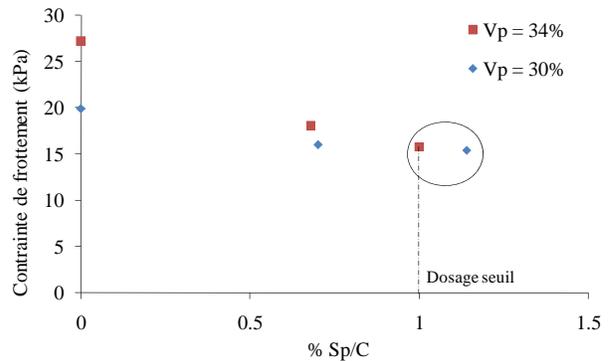


Figure 8 : Effet du dosage en superplastifiant sur la contrainte de frottement

Les courbes ont la même allure quels que soit la pression de contact. L'influence du volume de pâte est moins prononcée avec la présence du superplastifiant. Pour le béton à 34% de pâte, un dosage seuil de 1% est constaté pour lequel les contraintes de frottement sont similaires à celles du béton à 30% de pâte (B30A2).

4. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de la teneur en fines dans un béton et le dosage en superplastifiant sur le comportement tribologique à l'interface béton/coffrage.

- L'augmentation du volume de pâte conduit à une augmentation des contraintes de frottement à l'interface béton/coffrage. L'encombrement des particules fines dans la couche limite provoque une augmentation des frottements.
- Le superplastifiant retenu dans cette étude permet de réduire les contraintes de frottement. Un dosage supérieur à 1% nivelle l'impact du volume de pâte sur le frottement.

Références bibliographiques

- [1] Sugamata T., Sugiyama T., Ohta A., The effects of a New High-Range Water-Reducing Agent on the improvement of rheological properties, ACI SP 217-23, Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, p. 343-359.
- [2] Roussel, N (2007). Rheology of fresh concrete: from measurements to predictions of casting process, RILEM Materials and Structures, vol. 40, pp. 1001-1012.
- [3] Djelal C., Vanhove Y., Magnin A., Tribological behaviour of self compacting concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 34, N° 5, 2004, p. 821-828.
- [4] Vanhove Y., Djelal C, Magnin A., A device for studying fresh concrete friction, Cement Concrete and Aggregates, Vol. 26, N°2, December 2004, p. 35-41.
- [5] Chapdelaine F., Etude fondamentale et pratique sur le pompage du béton, Thèse de doctorat, Université de Laval, Québec, Canada, Janvier 2007, p.154.
- [6] Ngo T.T., Influence de la composition des bétons sur les paramètres de pompage et validation d'un modèle de prévision de la constante visqueuse, Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, Paris, 2009.
- [7] Silbert L.E., Grest G.S., Landry J.W., Statistics of the contact network in frictional and frictionless granular packing. Phys. Rev. E, 66, 061303, 1-9, 2002.
- [8] Alonso-Marroquin F., Luding S., Hermann H.J., Vardoulakis I., Role of anisotropy in the elastoplastic response of a polygonal packing, Phys. Rev. E, 71, 051304, 1-18, 2005.
- [9] Cambou B., Dubujet P., Nouguier C., Anisotropy in granular materials at different scales, Mechanics of Materials, 36, 1185-1194, 2004.
- [10] Rixom M.R., Mailvaganam N.P., Chemical admixtures for concrete, E.& F.N. Spon, Ed., London, 1986, Second edition.
- [11] Coussot P, Grossiord J.L., (Eds) Comprendre la rhéologie - De la circulation du sang à la prise du béton, EDP Sciences, Paris, 2002.
- [12] Neville, A.M. Properties of Concrete, Fourth Edition, Longman Group Limited, London, 844 p. 1995.
- [13] Nicoleau L., Interactions physico-chimiques entre le latex et les phases minérales constituant le ciment au cours de l'hydratation. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 2004.
- [14] Bethmont S., Mécanismes de ségrégation dans les bétons autoplaçants (BAP)- Etude expérimentale des interactions granulaires. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2008.

Propriétés viscoélastiques de particules colloïdales à l'interface air/eau

L. de Viguerie¹, N. Vogel², C.O. Klein¹, U. Jonas¹, D. Vlassopoulos^{1,3}

¹ FORTH, Institute of Electronic Structure & Laser, P.O. Box 1527, 71110 Heraklion, Greece.

² Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany.

³ Department of Materials Science and Technology, University of Crete, Heraklion, Greece.

Résumé : Les propriétés viscoélastiques de monocouches de particules colloïdales de polystyrène (-COOH en surface) sont étudiées par des mesures de compression et de cisaillement de surface, à l'interface air/eau d'une cuve de Langmuir. Les résultats sont interprétés sur la base d'analogies 3D et en utilisant les images de microscopie électronique des films transférés à une pression de surface donnée. Le pH de la sous-phase influence l'arrangement 2D et le comportement des particules à l'interface. De plus, ces expériences ont aidé à identifier des contaminants de surface présents dans les suspensions colloïdales préparées par polymérisation en émulsion sans émulsifiant.

Mots-clés : cuve de Langmuir, Interfacial Stress Rheometer, rhéologie de surface, particules de polystyrène

1. Introduction

Les particules colloïdales sont aujourd'hui largement utilisées pour la stabilisation de dispersions (par exemple les émulsions dites de 'Pickering'). Les propriétés des émulsions et des mousses ainsi créées sont liées aux propriétés viscoélastiques des couches adsorbées à l'interface liquide/liquide ou air/liquide respectivement. Cependant, malgré le large champ d'applications des émulsions et mousses, il existe peu d'information disponible concernant le comportement rhéologique des couches colloïdales à l'interface [1,2].

Cette étude s'intéresse aux propriétés viscoélastiques de monocouches de particules colloïdales par des mesures de compression et de cisaillement de surface. Des particules de polystyrène (présentant des fonctionnalités de surface acide carboxylique) sont déposées à l'interface air/eau d'une cuve de Langmuir. La nature de la fonctionnalité de surface ainsi que le pH de la sous-phase influencent l'arrangement 2D et le comportement des particules à l'interface.

2. Protocole expérimental

2.1 Nature et propriétés des particules

Des particules de polystyrène sont préparées par polymérisation en émulsion sans émulsifiant (décrit dans [3]), procédé développé pour la fabrication de cristaux colloïdaux nécessitant une polydispersité inférieure à 5 %. Ces particules présentent des fonctions acides carboxyliques en surface. Des observations par microscopie électronique permettent de vérifier leur taille et leur polydispersité. Cette étude

présente les résultats obtenus avec des particules de 420 ± 5 nm de diamètre.

Des cycles de lavage / centrifugation ont été utilisés pour retirer de possibles contaminants présents dans les dispersions aqueuses de particules. La dispersion est centrifugée (3000 rpm, 10 min), la phase aqueuse retirée et une même quantité d'éthanol ajoutée (masse totale globalement constante). Cette opération est répétée 6 fois.

2.2 Méthodologie

Une dispersion de particules est déposée à l'interface air/eau d'une cuve de Langmuir en teflon (54750 nm^2) de chez KSV Instruments Finland, comprenant des barrières en Polyoxyméthylène à déplacement contrôlé. Les deux barrières se déplacent de façon symétrique en diminuant ou augmentant la surface, modifiant ainsi la concentration surfacique des molécules à l'interface. La pression de surface est mesurée par une lame de Wilhelmy : la pression de surface Π est déterminée par la mesure de la tension interfaciale γ en utilisant $\Pi = \gamma - \gamma_0$ où γ_0 est la tension de surface d'une interface propre. Les mesures sont effectuées à $T=20^\circ\text{C}$. La sous phase est de l'eau (Millipore Milli-Q system, pH = 5) dont le pH est modifié par addition de solutions de soude (NaOH).

La cuve de Langmuir a été adaptée pour des mesures rhéologiques par un rhéomètre interfacial à cisaillement, ISR (*Interfacial Stress Rheometer*) développé par Brooks [4]. Cette technique permet de mesurer les modules élastiques interfaciaux de cisaillement, G' et G'' à des fréquences comprises entre 0,001 et 10 Hertz, sur une large gamme de contraintes. Le principe de l'ISR est de faire osciller longitudinalement une aiguille ferromagnétique flottant

à la surface de l'eau à l'intérieur d'un canal, à l'aide d'une force électromagnétique oscillante créée par une paire de bobines de Helmholtz. Le mouvement de l'aiguille est enregistré à l'aide d'un capteur CCD muni d'un objectif de microscope. Après calibration des paramètres instrumentaux définies sur une interface air/eau propre, l'amplitude et la phase de l'oscillation de l'aiguille peut être analysée et donner le module de cisaillement de surface : $G^*(\omega) = \sigma_s / \gamma_0 \exp(i\delta\omega)$ où σ_s est l'amplitude de la contrainte sinusoïdale appliquée à une fréquence ω , γ_0 est l'amplitude de la déformation induite, à la même fréquence ω et une différence de phase $\delta(\omega)$.

L'organisation des particules à l'interface peut être observée de façon indirecte par transfert de la couche sur un support solide à différentes pression de surface. Par diminution progressive du niveau d'eau dans la cuve, les monocouches sont déposées sur des wafers de silicium, immergés au préalable dans la sous-phase aqueuse. Après séchage, les couches sont observées par microscopie électronique.

3. Caractéristiques des particules non traitées

3.1 Isothermes et transfert

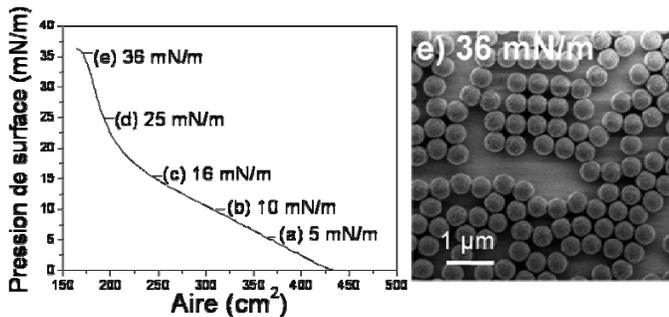


Fig. 1 : A gauche, isotherme de compression des particules non traitées. A droite, Image SEM correspondant à un transfert à 36 mN/m.

L'isotherme de compression de la couche de particules non traitées est présentée sur la figure 1 (gauche). Après un régime initial sans augmentation de la pression (jusqu'à 425 cm²), la pression augmente suivant une pente relativement faible puis à haute pression de surface (ici, autour de 20 mN/m) la pente augmente fortement. A la pression dite de 'collapse' (pour laquelle la monocouche comprimée n'est plus stable : les particules forment des structures à 3 dimensions), la pente change brutalement pour une ligne presque horizontale. Des transferts sont effectués pour différentes pressions de surface et indiquent l'existence de domaines cristallins coexistant avec des zones moins ordonnées. Même à haute pression de surface,

proche du collapse, des vides sont visibles dans la couche (Fig. 1 à droite).

3.2 Rhéologie

La rhéologie de la surface est étudiée à différentes pressions de surface, jusqu'à 16 mN/m (figure 2). A partir de cette valeur l'interface est trop rigide pour permettre une mesure avec le système utilisé : la force maximale appliquée n'est plus suffisante pour permettre le mouvement de l'aiguille.

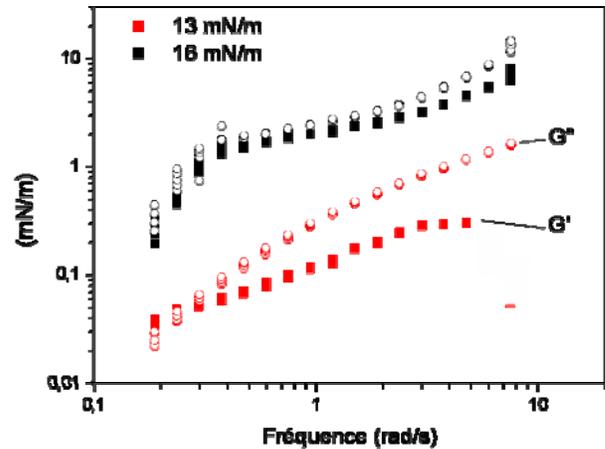


Fig. 2 : Evolution des modules de surface élastique (rond vide) et visqueux (carré plein), à 13mN/m (rouge) et 16mN/m (noir) pour des particules non traitées. Balayage en fréquence (déformation fixe de 5%).

Pour de faibles pressions de surface, la réponse rhéologique de la couche (non présentée ici) s'apparente à celle de l'eau. Avec l'augmentation de la pression de surface les modules élastiques et visqueux augmentent. Le module élastique est supérieur au module visqueux à basse fréquence et l'inverse à haute fréquence. Pour des pressions de surface élevées (supérieure à 15 mN/m) les modules sont très proches. Sur une décade de fréquence (de 0,5 à 5Hz environ), G' et G'' varient comme la fréquence à la puissance n' et n'' : $G' \approx \alpha \omega^{n'}$ et $G'' \approx \alpha \omega^{n''}$ avec n' et n'' autour de 0,4-0,5. Ce comportement de type « loi de puissance » est la signature d'une structure de nature auto-similaire. Il rappelle celui de solutions 3D au point de gel, pour lesquelles l'exposant est de 0,5, quelle que soit ω sur plusieurs décades de fréquences [5].

4. Influence du traitement des particules

La forme des isothermes de compression ainsi que l'observation de l'organisation des particules peuvent être expliquées en partie par la présence d'impuretés dans la dispersion de particules. Pour vérifier cela, les particules sont soumises à des cycles de lavage /

centrifugation à l'éthanol. On reporte sur la figure 3 les isothermes obtenues dans le cas de particules traitées.

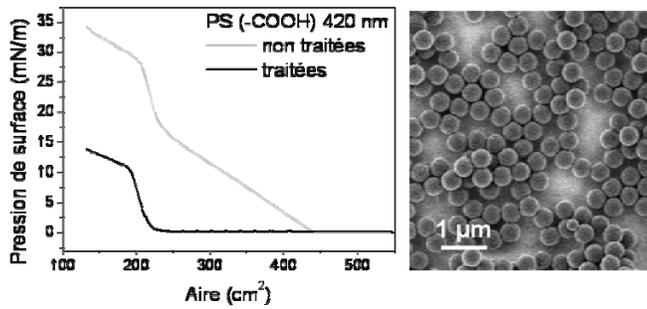


Fig. 3 : A gauche, comparaison des isothermes obtenues avec des particules non traitées (gris) et traitées par des cycles de centrifugation / lavage à l'éthanol (noir). A droite, transfert à 10 mN/m de particules traitées.

Sans traitement, l'isotherme présente une première pente plus douce avant l'augmentation brutale. Après traitement, et sans modification du pH de la sous phase, l'isotherme ne présente plus qu'une seule pente, assez élevée. La dispersion originale contient des contaminants, probablement des oligomères subsistant de la polymérisation, qui modifient les propriétés de surface. L'aspect de la couche semble aussi modifié : une couche compacte est visible après compression, et des fractures se forment en cas de cisaillement de la surface ou d'augmentation de la surface (expansion). Des cycles de compression-expansion, présentés figure 4a), soulignent la non-réversibilité de la formation de la couche. Quelle que soit la pression de surface atteinte par compression, l'expansion n'entraîne pas une relaxation de la pression. La couche se fracture et les particules forment des domaines compacts.

Le transfert de la couche de surface sur un support solide (figure 3b) permet l'observation d'ilots en 3 dimensions même avant la pression de collapse. Le traitement subi par les particules modifie leurs propriétés augmentant l'agrégation en domaines compacts. Ce comportement explique la rigidité des couches obtenues. Jusqu'à présent seule la rhéologie des particules traitées n'a pas pu être évaluée. L'interface est trop rigide (à pH 5, pH de l'eau milipore utilisée) pour qu'il soit possible de mesurer les propriétés rhéologiques du système.

5. Influence du pH

L'une des possibilités permettant de limiter l'agrégation des particules est de modifier le pH de la sous phase. L'augmentation de pH de l'eau par addition de soude, induit des modifications de charge des particules à l'origine de répulsions électrostatiques entre particules plus importante. Les cycles de compression expansion sont présentés figure 4, pour

des particules traitées, à différents pH de la sous phase. L'isotherme de compression expansion à pH 9 (figure 4b) indique une interface compacte sans relaxation complète de la pression de surface entre deux cycles. On retrouve le même comportement qu'à pH 5 mais moins accentué cependant.

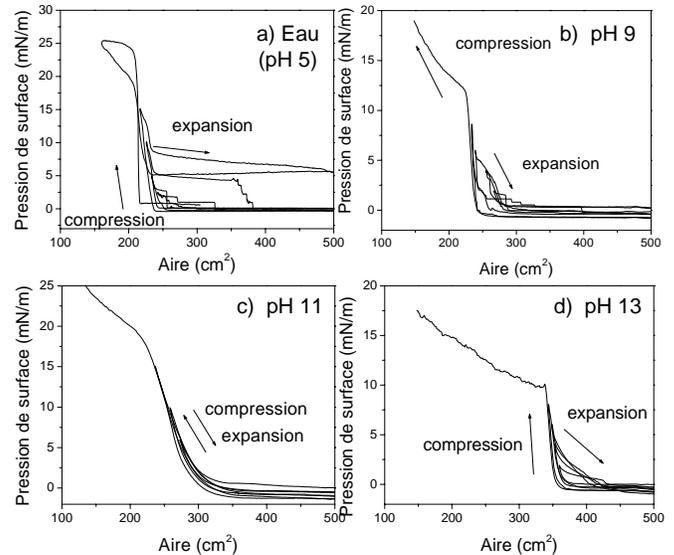


Fig. 4 : Cycles compression-expansion de particules traitées avec une sous phase aqueuse de pH : a) 5, b) 9, c) 11, d) 13.

A pH 11, la surface est moins rigide : les cycles compression-expansion indiquent cette fois une réversibilité de la formation de la couche. A pH 13, on observe aussi une relaxation de la pression de surface mais présentant une hystérésis donc l'origine ne nous est pas connue.

La modification du pH de la sous phase semble donc être un moyen efficace de contrôler les propriétés des particules et donc de la couche à l'interface. Cette étude devra être complétée par des transferts à différents pH permettant l'observation de la couche, et de son organisation bidimensionnelle. La mesure des modules de surface doit permettre d'observer une réponse plus proche de celle de sphères dures à une interface air/eau, (aussi reportée pour des solides mous à 3 dimensions : hydrogels, émulsions, mousses...) [6].

Conclusion et perspectives

Des monocouches de particules de polystyrène déposée sur une interface air/eau ont été caractérisées par une méthodologie combinant des mesures de la pression de surface / de la rhéologie / et l'observation en microscopie électronique des couches transférées sur un support solide. Il a été montré que le traitement des particules après synthèse par polymérisation en émulsion dans émulsifiant est un point crucial dans ce type d'étude. La présence de contaminants peut

modifier considérablement les propriétés de surface. Le traitement pourra être ajusté par la suite en modifiant par exemple la proportion d'éthanol pour les lavages. Le pH de la sous phase influence aussi fortement l'organisation des particules ; par des modifications de pH il est possible de contrôler les propriétés de la couche.

L'une des perspectives de ce travail est la possibilité de former des monocouches composées de deux tailles de particules ; en choisissant les tailles des particules de façon à ce que les plus petites s'organisent à l'intérieur des vides créés par l'organisation des plus grosses. Une même méthodologie doit permettre d'étudier les propriétés de ces systèmes, et d'évaluer les performances de ce type d'approche pour la formation de monocouches bimodales. Des premiers tests semblent prometteurs : on observe sur la figure 5 des arrangements ordonnés de particules non traitées.

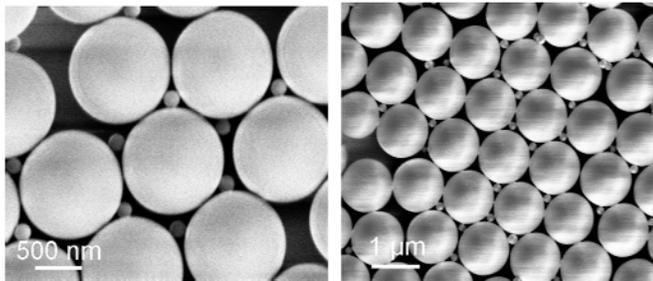


Fig. 5 : Observation SEM de monocouches de particules obtenues par dépôt à 'interface d'un mélange de particules de 1007 nm et 157 nm (proportion 1 :20).

Seules certaines zones présentent une organisation réelle. D'autres expériences avec des particules traitées et un pH ajusté permettront d'augmenter l'ordre des surfaces obtenues. Ces monocouches sont en effet des modèles intéressants pour l'étude des propriétés des films et de l'influence de la polydispersité. La préparation de monocouches bimodales ordonnées trouve de nombreuses applications, notamment pour l'élaboration de motifs à l'échelle nanométrique.

Acknowledgements

Cette étude a été financée au sein du projet européen Comploids (Eu-MC-Comploids, No. 234810).

References

- [1] Cicuta, P.; Stancik, E.J.; Fuller, G.G. Shearing or Compressing a Soft Glass in 2D: Time-Concentration Superposition. *Phys. Rev. Letters*, 90, 23 (2003).
- [2] Monteux, C.; Jung, E.; Fuller, G.G. Mechanical Properties and Structure of Particle Coated Interfaces: Influence of Particle Size and Bidisperse 2D Suspensions.

Langmuir 23, 3975-3980 (2007).

[3] Retsch, M. *Complex Materials via colloidal Crystallization*, Thèse de doctorat, Université Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Allemagne, p41-44 (2009).

[4] Brooks, C. F.; Fuller, G. G.; Frank, C. W.; Robertson, C. R. An Interfacial Stress Rheometer To Study Rheological Transitions in Monolayers at the Air-Water Interface. *Langmuir* 15, 2450-2459 (1999).

[5] Monteux, C. *Adsorption et rhéologie interfaciale de complexes polyélectrolytes / tensioactifs*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, Paris, France (2004).

[6] Zang, D.; Langevin, D.; Binks, B.P.; Wei, B. Shearing particle monolayers: Strain-rate frequency superposition. *Phys. Rev. E* 81, 011604 (2010).

Rheological and Physico-Chemical Parameters Governing the Adhesion of Viscoelastic Products on Solid Surfaces

Rubie SAM^{1,2}, **Camille MICHON**^{1,2} **Véronique BOSCH**^{1,2}

¹ *AgroParisTech, 1 Avenue des Olympiades, 91744 Massy, France*

² *INRA, 1 Avenue des Olympiades, 91744 Massy, France*

rubie.mavelilsam@agroparistech.fr

Résumé: The dominating factors in the phenomena of adhesion to the solid surface were studied using representative model systems of the food made with biopolymers. The adhesiveness of iota-carrageenan gels was evaluated based on their rheological properties: not only viscoelastic (storage modulus and loss tangent), but also properties at large deformation like breaking stress and breaking strain. The effect of thermodynamic properties (such as surface tension of both adhesive and adherent) on adhesion was studied by using different solid surfaces in contact (steel or plastics) or gels added with milk proteins such as caseinate or whey proteins for which the viscoelastic properties did not change. In our model gels, the adhesiveness increased at higher concentrations of carrageenan and also with increased amounts of proteins beyond a threshold breaking stress, which was understood to be a consequence of rheological properties rather than the thermodynamic properties. But for the same breaking stress, gels containing caseinate exhibited a little larger adhesive property when compared to those containing whey proteins, suggesting dissimilar surface properties.

Mots-clé: Rheology, adhesion, iota-carrageenan, sodium caseinate, whey protein isolate (WPI).

1. Introduction

Adhesion of food to its contact surfaces is of great importance in food industry as it can lead to poor product appearance, product loss and increasing package recycling costs. When adhesion occurs on packaging, it may also cause customer dissatisfaction and result in increased surface cleaning costs of the machinery in industrial plants. The adhesion of food on solid surfaces, industrial plants and packaging, is reported to be associated with mechanical anchoring and/or from interfacial strengths [1, 2]. The level of adhesion evolves not only according to the properties of surfaces of both materials in contact, but also according to the composition, structure and to the rheological properties of the food. The surface properties of food and packaging, such as surface topography or solid surface tension, should be taken into account for evaluating the adhesion [3]. According to the thermodynamic theory, the work of adhesion (W_A) refers to the free energy difference between the adhesive (s) and the adherent (l) surfaces in contact following eqn.(1):

$$W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (1)$$

The fracture energy is related to thermodynamic work of adhesion [4] as:

$$W = W_A (1 + \Phi(t, \nu)) \quad (2)$$

with $\Phi(t, \nu)$ a temperature and rate-dependent viscoelastic term.

The aim of this work was to carry out a systematic study on the rheological and thermodynamical parameters influencing the adhesion phenomenon in food, in relation with properties of solid surface in contact. This would lead to the understanding of 'predominant' factors affecting the extent of adhesion. Our studies would thus be significant in providing the industrialists with the means to optimize the adequacy of food packaging.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The food model systems (adhesive) used were gels made of iota-carrageenan [Cargill, France], a polysaccharide extracted from the red seaweed *Eucheima denticulatum*. The additives used were milk constituents such as sodium caseinate and whey protein isolate (WPI) [Lactalis, France]. Iota-carrageenan powder (with a total moisture and cation content of 0.14 %) was dispersed in cold deionised water (0.1M NaCl) and then solvated under stirring at 60°C. The carrageenan concentration was fixed at 1 % (w/w) for mixed gels. 1.5 % and 2% carrageenan alone gels were also analysed. Sodium caseinate and whey protein isolate (WPI) dispersions were also prepared in 0.1M NaCl aqueous solutions. For the preparation of mixtures, the caseinate and carrageenan solutions were preheated at 60°C and WPI solutions at 50°C. The blends were heated at 60°C under magnetic stirring for an average duration of 30 minutes. The caseinate concentrations added were 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 and 1.6% (w/w) and WPI concentrations were 0.6, 1.2 and 2 % (w/w).

The solid surfaces (adherent) investigated were steel, glass, APET (hydrophilic surfaces) and PTFE (hydrophobic surface), as they are commonly encountered in food manufacture and packaging. For studying viscoelastic and adhesive properties, the polymers were glued on the upper mobile plate using double-faced scotch.

	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	Wa_{water}^p
PTFE	23.6	3	0	0.8
PET	44.7	0.05	14.3	36.4
Steel	40.1	0.2	19.3	41.3
Glass	36.8	0.85	47.5	78

Table 1: Solid surface tension components: (γ_s^{LW}) Lifshitz–van der Waals, (γ_s^+) electron acceptor and (γ_s^-) electron donor and (Wa_{water}^p) hydrophilicity index (mNm^{-1}) of PTFE, LDPE, PET, steel and glass. (Michalski et al., 1999)

2.2. Viscoelastic and Adhesion Tests

The gel systems were studied using a thermostatically peltier controlled rheometer MCR301. The viscoelastic and adhesive properties were analysed using plate–plate geometry. The sample solutions were put on the Peltier plate preheated at 60°C. The upper plate was brought down to the solution to a thickness of 1 mm, followed by cooling up to 10°C. A disk of gel with a thickness of 1 mm and a diameter of 50 mm was obtained and fitted all the surface of the probe. The evolution of the viscoelastic properties were followed at a frequency of $1 s^{-1}$ and 2 % of strain amplitude, chosen in the linear viscoelastic range checked in gel state. The gels were characterized by their storage (G') and loss (G'') moduli, and loss tangent ($\tan \delta = G''/G'$). This was followed by the adhesive test. A compression force (F_c) of 5 N was applied during 5 seconds after which the probe (upper plate) was pulled away at a speed of $1.5 mm s^{-1}$. The normal force (F_N) was measured during the separation and a force–displacement curve of the upper plate was obtained. The strength of the adhesive joint may be measured by the maximum normal force (F_{Nmax}), or by the energy of separation (W), *i.e.* adhesive energy, which is determined from the integration of the force versus displacement curve over the separation phase. Due to the gelling of the system in contact to the apparatus, the used test is called a “pull-off” test rather than a tack test.

2.3. Large deformation tests under shearing

The rupture properties of the gel was studied using co-axial geometry, where the couette was preheated at 60°C, followed by the addition of the sample. The probe was brought down to zero gap and temperature reduced up to 10°C. The cooling of gel was followed by shearing at a constant rate of $1 s^{-1}$ till the gel ruptured. The resulting breaking stress (σ_b) was quantified from the maximum torque required to break the gel and, the value for breaking strain (γ_b) was obtained from the time required to reach the maximum stress once the shearing begins.

3. Results and Discussions

For gels with carrageenan alone, maximal normal force (F_{Nmax}) on steel increases with increasing G' (Fig. 1a) or breaking stress (Fig. 1b). It seems that the stiffer the gel, the more difficult it is to break its interlocking with the solid surface.

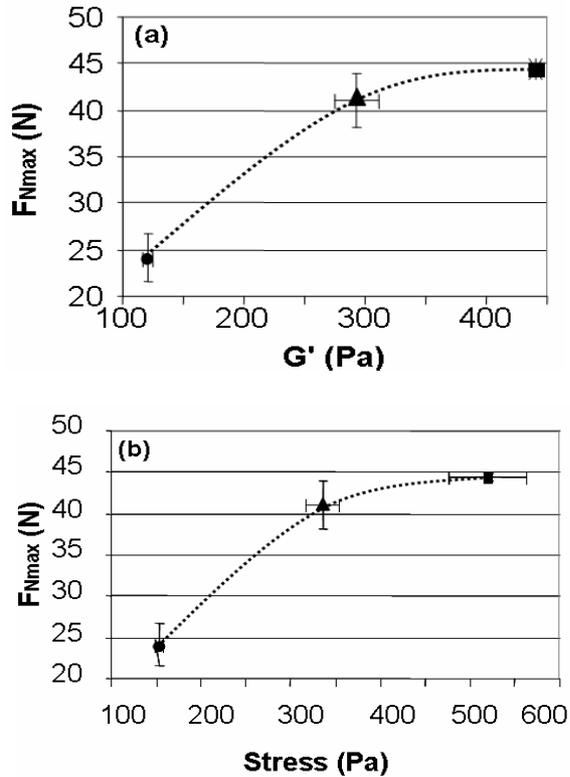


Fig. 1: Maximal normal force F_{Nmax} (N) versus (a) the storage modulus G' (Pa), and (b) the breaking stress (σ_b) of iota-carrageenan gels on steel. Carrageenan concentration (wt %): (●) 1, (▲) 1.5, (■) 2.

For gels with 1% carrageenan, F_{Nmax} increases with increasing concentrations of proteins which consequently modified the rheological properties. While G' rises from 115 Pa to a maximum of 145 Pa (Fig. 2a) remaining in the same order as that of 1% carrageenan alone (Fig. 1a), there is an increase of up to 200 % for breaking stress (Fig. 2b)., F_{Nmax} for gels with caseinate concentrations higher than 0.3 % (w/w) is much higher than that with 1 % carrageenan alone for the same level of G' but higher breaking stress. For breaking stress values between 200 and 300 Pa, the increase in F_{Nmax} in the presence of caseinate tends to follow the one obtained with increasing concentration of carrageenan (Fig. 1b & 2b). In

the presence of WPI, F_{Nmax} is lowered at 0.6% (w/w), but increases drastically by increasing the WPI concentration to 2%.

The sharp increase in F_{Nmax} with the addition of WPI could be attributed to the very high values of breaking stress (200-600 Pa), even though the G' values falls in a narrow range of 120-130 Pa. However, for values of breaking stress around 500 Pa, carrageenan gels showed F_{Nmax} values at 38 N or 44 N in the presence (1.6%) or absence of WPI respectively (Fig. 1b & 2b). This hints that the presence of WPI might facilitate the debonding, and would also give an indication that the addition of proteins may not only change the rheological properties but also the thermodynamic properties. Considering the variability of the value of F_{Nmax} , the effect of G' seems to be less important than that of stress in the range of observation (Fig. 1 and 2).

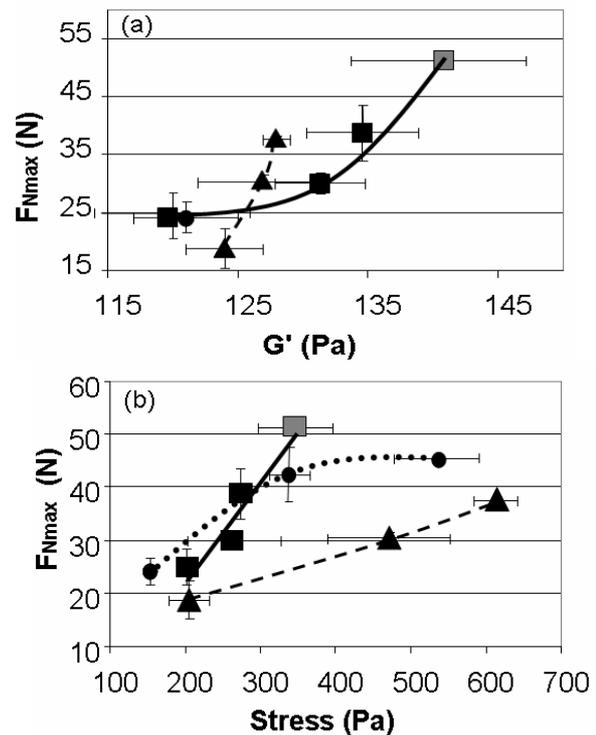


Fig. 2: Maximal normal force F_{Nmax} (N) versus (a) the storage modulus G' (Pa) and (b) the breaking stress (σ_b) of iota-carrageenan gels alone and 1 % carrageenan gels in addition with caseinate or WPI on steel. (●) Carrageenan alone, (■) Addition of 0.3, 0.6, 0.9 and 1.6% Sodium Caseinate, (▲) Addition of 0.6, 1.2 and 2% WPI. [Shaded point indicates reaching the maximum force limit of the instrument].

When in contact with different surfaces, the work of adhesion [represented as Work / Surface Area (W/SA)] for 1 % carrageenan gel alone seemed to increase with increasing hydrophilicity (Fig. 3). In presence of proteins, this relation was not evidenced suggesting specific interactions of proteins with different surfaces. With the addition of caseinate, there is a higher adhesion on PTFE and steel than on APET or glass. This result may indicate more pronounced difference in thermodynamic interactions in the presence of protein (even though the result for steel is surprising). For APET and glass, there is no much change in adhesion compared to carrageenan alone while the stress properties increase. This would suggest that the protein at interface might reduce thermodynamic interaction and make the debonding easier.

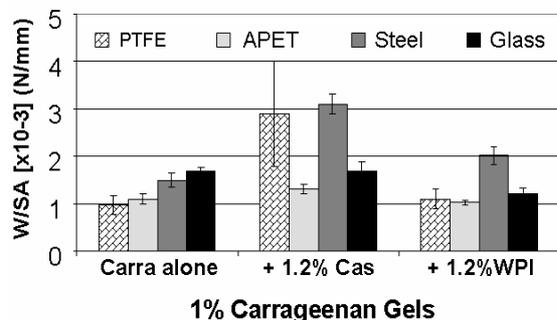


Fig. 3: Work/Surface Area [W/SA] values for 1 % carrageenan alone and with proteins on different surfaces

A pronounced variation in the level of adhesion on different surfaces for gels containing 1.2 % caseinate also confirms the earlier stated fact that thermodynamic properties play a vital role. Again, addition of caseinate, which is more hydrophobic in nature [5], exhibits a better interaction with hydrophobic PTFE. This could be better explained with results to be obtained from the analysis of thermodynamic properties.

In the presence of WPI, extent of adhesion on steel was higher than that on other surfaces. Also, when compared to 1 % carrageenan alone, even with an increase in breaking stress, the work of adhesion remained the same for all surfaces except steel, and even exhibiting a lower value on glass. This could imply that the presence of WPI might have reduced the interaction with solid surface.

4. Conclusion

In our models, adhesiveness increased at higher concentrations of carrageenan as a result of increasing viscoelastic and rupture properties. Addition of increased amounts of proteins beyond a threshold stress also increased the extent of adhesion, which was understood to be a consequence of rheological properties rather than thermodynamic properties. The large increase in F_{Nmax} observed with a slight rise in G' proved that this increase was due to higher stress values rather than G' values. But for the same breaking stress, gels containing caseinate exhibited larger adhesive property when compared to those containing whey proteins, suggesting dissimilar surface properties or structure.

Interaction of different gels with different surfaces proved that the extent of adhesion depended both on the nature of the gels and the solid surfaces. For 1 % carrageenan alone, adhesion was proportional to the surface hydrophilicity index, whereas the same trend was not observed in presence of proteins. Irrespective of the nature of the solid surface, similar concentration of different proteins showed varying effects on adhesion, with caseinate adhering to a higher extent than WPI.

5. References

- [1] Michalski, M.-C., Desobry, S., Hardy, J., Food materials adhesion: A review, Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 37, 591-619 (1997).
- [2] Fiszman, S.M., Damasio, M.H., Instrumental measurement of adhesiveness in solid and semi-solid foods, J. Text. Stud., 31, 69-91 (2000).
- [3] Bosc, V., Ferrari, I., Michon, C., Adhesion to solid surfaces of gels of iota-carrageenan alone or in mixture with casein, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects, 331, 2-7 (2008).
- [4] Packham, D.E., Surface energy, surface topography and adhesion, Int. J. Adhesion Adhesives, 23, 437-448 (2003).
- [5] Pitkowski, A., Durand, D., Nicolai, T., Structure and dynamical mechanical properties of suspensions of sodium caseinate, J. Colloid and Interface Science, 326, 96-102 (2008).

Rhéométrie capillaire des suspensions magnétiques

C. Magnet¹, P. Kuzhir¹, G. Bossis¹, A. Meunier¹ et V. Bashtovoi²

¹Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université de Nice-Sophia Antipolis

²Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

Résumé : Les fluides magnétorhéologiques sont des suspensions de particules magnétiques de taille micrométrique dans un liquide newtonien. En présence d'un champ magnétique externe les particules forment des agrégats allongés. Si l'on cisaille la suspension dans la direction perpendiculaire au champ, les agrégats opposent une grande résistance à l'écoulement et la suspension développe une contrainte seuil qui peut aller jusqu'à 100 kPa. En champ magnétique parallèle à l'écoulement, les agrégats sont alignés avec les lignes de courant et on s'attendrait à une contrainte seuil nulle. Pourtant, expérimentalement on obtient une contrainte seuil en champ parallèle du même ordre de grandeur qu'en champ perpendiculaire. Pour comprendre ce phénomène nous avons mené une étude détaillée de l'écoulement d'une suspension magnétique dans un capillaire en présence d'un champ magnétique longitudinal. Dans nos expériences on retrouve le comportement de Bingham de la suspension magnétique avec une contrainte seuil dynamique proportionnelle à $H^{1,3}$ – $H^{1,7}$. On interprète ce comportement par une interaction dipolaire entre les agrégats qui provoque une déviation de leur orientation par rapport aux lignes d'écoulement.

Mots-clé : Magnétorhéologie ; Suspensions de particules ; Contrainte seuil ; Ecoulement de Poiseuille

1. Introduction

Les fluides magnéto-rhéologiques jouent un rôle important dans le milieu industriel. Ces fluides sont actuellement utilisés dans de nombreux procédés tels que les amortisseurs contrôlables des automobiles (Magneto-ride Technology, Dephi) [1] et pour le polissage des surfaces optiques (QED Technologies). Ce sont des fluides aux propriétés rhéologiques originales. Cette originalité est due au fait que leur viscosité augmente de plusieurs ordres de grandeur en présence d'un champ magnétique. Bien que de nombreuses recherches aient été réalisées sur ce sujet ([2], [3] et [4]), certains comportements des fluides magnéto-rhéologiques demeurent cependant mal connus. En particulier, les écoulements de Poiseuille des fluides magnéto-rhéologiques ont reçu peu d'attention malgré leur importance dans les applications industrielles. Shulman et al. [3] ont établi qu'en présence d'un champ magnétique parallèle à l'écoulement le fluide se comportait comme un fluide de Bingham, mais aucune interprétation n'a été donnée jusqu'à présent sur les raisons physiques de ce comportement. Dans cet article on se propose une étude détaillée de l'écoulement du fluide magnéto-rhéologique à travers un capillaire sous un gradient de pression appliqué et en présence d'un champ magnétique. Dans nos expériences, on mesurera les caractéristiques « débit-pression » et on en déduira les rhéogrammes « contrainte-taux de cisaillement ». On élaborera aussi un modèle théorique permettant d'expliquer l'apparition de la contrainte seuil dans un champ magnétique longitudinal par rapport à l'écoulement.

2. Expériences

Le fluide magnéto-rhéologique étudié est une suspension de particules de Fer Normapur de taille d'environ 1 μm et de densité 7800 kg/m^3 dispersées dans de l'huile silicone de viscosité $\eta=0.485$ Pa·s et de densité 959 kg/m^3 . L'ajout de stearate d'aluminium dans le solvant empêche la sédimentation des particules en formant un gel autour de celles-ci ainsi que leur agrégation sous l'effet des forces de Van der Waals.

Les mesures rhéologiques se font à l'aide du rhéomètre capillaire Rosand RH7. En effet, le dispositif permet d'imposer une vitesse d'écoulement, de mesurer la différence de pression dans le capillaire et ainsi de pouvoir établir la courbe d'écoulement du fluide magnéto-rhéologique. On utilise les capillaires en aluminium avec un angle d'entrée de 180°, de diamètre 0.5 mm et cinq longueurs différentes : 0.25, 0.5, 1, 2, 4 mm. Lors des mesures le taux de cisaillement est imposé et varie de 500 s^{-1} à 2500 s^{-1} par paliers de 500 s^{-1} .

Afin d'étudier la suspension sous champ magnétique une bobine de Helmholtz est placée autour du capillaire. Celle-ci crée un champ \mathbf{H} parallèle à la vitesse du fluide. La première mesure est à champ nul, puis cinq valeurs de champ sont appliquées : 5.82 kA/m, 8 kA/m, 10.19 kA/m, 12.37 kA/m et 14.56 kA/m.

Une fois, la courbe expérimentale « débit-pression » obtenue, on réalise les corrections de Bagley, et de Mooney afin d'obtenir la courbe d'écoulement $\tau = f(\dot{\gamma})$ avec τ - contrainte et $\dot{\gamma}$ - taux de cisaillement. Nous

vérifions aussi la condition de non-glissement aux parois en comparant les rhéogrammes obtenus pour des capillaires de différents diamètres et de même rapport longueur sur diamètre.

3. Résultats et discussion

Les courbes d'écoulement $\tau = f(\dot{\gamma})$ sont présentées sur la figure 1 pour la suspension magnétique de fraction volumique, $\phi=30\%$ et pour cinq valeurs de champ magnétique.

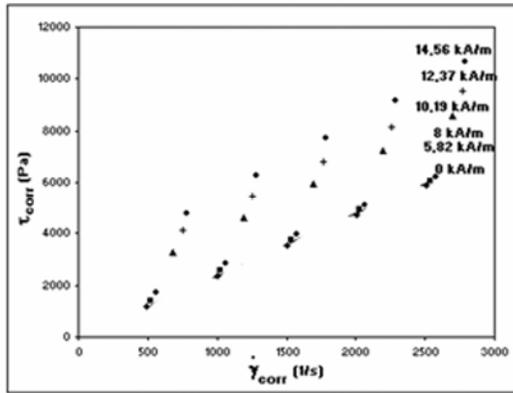


Fig.1. Courbe d'écoulement pour $\phi=30\%$.

On voit que la contrainte augmente linéairement avec le taux de cisaillement et avec le champ magnétique. En présence de champ magnétique les courbes d'écoulement se déplacent vers le haut. A partir de $\dot{\gamma}=500s^{-1}$ le fluide suit la loi rhéologique de Bingham $\tau=\tau_s+\eta_p\dot{\gamma}$ avec τ_s la contrainte seuil dynamique et η_p – la viscosité plastique. La régression linéaire sur les points expérimentaux permet d'obtenir la contrainte seuil dynamique (ordonnée à l'origine) en fonction du champ magnétique.

En champ magnétique longitudinal les agrégats formés sont parallèles au champ et à la vitesse du fluide, ils ne devraient pas opposer une grande résistance à l'écoulement. On pourrait s'attendre alors à de faibles valeurs de la contrainte seuil. Pourtant, les contraintes seuils mesurées dans l'expérience actuelle sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans un champ perpendiculaire à l'écoulement [5].

On explique l'apparition de contraintes seuils élevés dans un champ longitudinal par les interactions dipolaires entre les agrégats de particules magnétiques. L'agrégat est en général aligné avec l'écoulement, il s'attire ou s'éloigne de ses voisins de telle sorte que son orientation dévie légèrement de sa position d'équilibre (Fig.2). Une fois écarté de la direction d'écoulement les agrégats opposent une certaine résistance à l'écoulement et génèrent des contraintes non-négligeables. La longueur

des agrégats est déterminée par l'équilibre entre les forces hydrodynamiques et magnétiques exercées sur les agrégats. On s'attend à ce que leur rapport d'aspect p soit proportionnel à $\dot{\gamma}^{-1/2}$ (comme c'est le cas pour un écoulement dans un champ perpendiculaire [5]). D'après « slender body theory » de Batchelor [6] la contrainte générée par les agrégats est proportionnel à $\eta\dot{\gamma}p^2$. Ainsi cette contrainte ne dépend plus du taux de cisaillement et persiste même pour un taux de cisaillement nul, elle est assimilée à une contrainte seuil dynamique τ_s . En effet, la contrainte hydrodynamique sur les agrégats est d'autant plus élevée que l'agrégat est long, or l'agrégat est d'autant plus long que le taux de cisaillement est faible. Ainsi, la contrainte seuil dynamique n'est pas la contrainte qu'il faut appliquer pour que le fluide se mette à s'écouler, mais une interpolation de la courbe d'écoulement à taux de cisaillement nul.

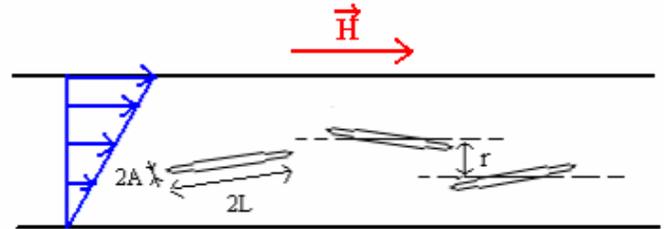


Fig 2. Schéma des agrégats dans l'écoulement

On va essayer maintenant de prédire cette contrainte seuil en fonction d'un champ magnétique et de la concentration.

Soit un agrégat de rayon A et de longueur $2L$. Lors de l'écoulement il est soumis, entre autres, à un couple venant des forces d'interaction magnétique avec les agrégats voisins. On estime l'ordre de grandeur de ce couple :

$$T_a \sim \frac{\phi}{\phi_a} \chi_a^2 \mu_0 H^2 V_a, \quad (1)$$

où ϕ et $\phi_a \approx 0.64$ sont, respectivement, les fractions volumiques de particules dans la suspension et de particules dans l'agrégat, $\mu_0=4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m est la perméabilité magnétique du vide, $\chi_a=5.33$ est la susceptibilité magnétique des agrégats, H est le champ magnétique externe et $V_a=2\pi A^2 L$ est le volume de l'agrégat.

Les distances entre agrégats n'étant pas identiques, les agrégats induisent des forces et des couples très variables sur les agrégats voisins, ce qui induit des oscillations aléatoires des agrégats. Ces oscillations peuvent être décrites par un coefficient de diffusion rotationnelle proportionnel au couple aléatoire T_a (couple magnétique

d'interactions entre les agrégats) et définie à un facteur numérique ($\alpha \ll 1$) près comme suit :

$$D_r = \alpha \frac{T_a}{\eta_0 \beta V_a} = \alpha \frac{\phi}{\phi_a} \frac{\mu_0 \chi_a^2 H^2}{\eta_0 \beta} \quad (2)$$

avec η_0 la viscosité du liquide suspensé, $\beta = 4p^2 / \{3 \ln(2p)\}$ – le coefficient de frottement.

On suppose que tous les agrégats oscillent dans le plan de cisaillement en faisant un angle θ avec la direction de l'écoulement. L'orientation aléatoire des agrégats est décrite par l'équation de Smoluchowski qui introduit une fonction de distribution angulaire ψ [7]. Dans le cas stationnaire cette équation devient :

$$D_r \frac{d^2 \psi}{d\theta^2} - \frac{d}{d\theta} (\dot{\theta} \psi) = 0 \quad (3)$$

où $\dot{\theta}$ est la vitesse angulaire de l'agrégat donnée par l'équation de mouvement d'un agrégat libre soumis à un champ de vitesse linéaire et à un champ magnétique [8] :

$$\dot{\theta} = \dot{\gamma} \sin^2 \theta - C_2 \dot{\gamma} \sin \theta \cos \theta \quad (4)$$

avec C_2 – un facteur dépendant d'un champ magnétique.

Le rapport d'aspect des agrégats et le coefficient de friction β sont calculés en équilibrant la force magnétique et la force hydrodynamique exercées sur l'agrégat pour l'angle $\theta = \theta_m$ correspondant au maximum de la fonction de distribution ψ . Cela assure une dépendance linéaire du coefficient de diffusion D_r au taux de cisaillement, comme dans le modèle de Folgar et Tucker tenant compte de collisions entre fibres [8] : $D_r = C_1 \dot{\gamma}$.

En remplaçant le coefficient de diffusion rotationnelle D_r et la vitesse angulaire $\dot{\theta}$ dans l'équation (3), on obtient ainsi une équation différentielle de la forme :

$$\frac{d^2 \psi}{d\theta^2} + \frac{d}{d\theta} \left[\psi \left(\frac{1}{C_1} \sin^2 \theta + \frac{C_2}{C_1} \cos \theta \sin \theta \right) \right] = 0 \quad (5)$$

En tenant compte de la périodicité de la densité de probabilité ψ et de la condition de normalisation on obtient la solution suivante :

$$\psi = \frac{\int_0^\pi \exp[-\beta_1 + \beta_1 \sin(x) \cos(2\theta + x) - \beta_2 \sin(x) \sin(2\theta - x)] dx}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^\pi \exp[-\beta_1 x + \beta_1 \sin(x) \cos(2\theta - x) - \beta_2 \sin(x) \sin(2\theta - x)] dx d\theta} \quad (6)$$

avec $\beta_1 = 1/2C_1$ et $\beta_2 = C_2/2C_1$

Une fois la fonction ψ calculée, les moyennes angulaires d'orientation de l'agrégat sont obtenues suivant la règle :

$$\langle \dots \rangle = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \psi(\theta) \cdot (\dots) d\theta$$

Le tenseur de contraintes développées dans une suspension d'agrégats allongés est donné par « slender body theory » [6] ; en y gardant les principales contributions on obtient l'expression de la contrainte de cisaillement :

$$\tau_{12} = \eta_0 \dot{\gamma} \left(1 + \frac{2\phi}{\phi_a} \right) + \frac{4}{3} \frac{\phi \mu_0 M_s H}{\tan(\theta)_m} \langle \sin^2 \theta \cos^2 \theta \rangle \quad (7)$$

où $M_s = 1.36 \cdot 10^6$ A/m - l'aimantation de saturation des particules de fer. Dans cette équation le second terme est la contrainte seuil dynamique, terme indépendant du taux de cisaillement.

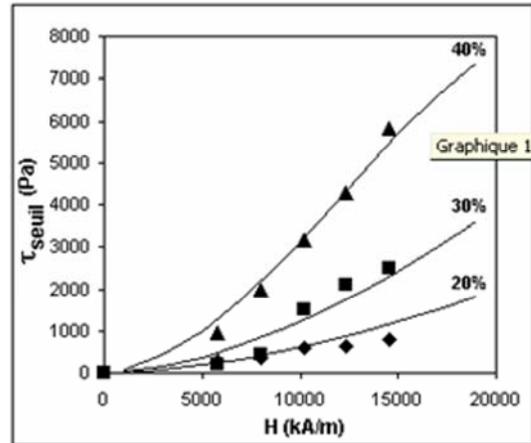


Fig.3. Dépendance de la contrainte seuil au champ magnétique

Sur la figure 3 on compare les courbes théoriques et expérimentales de la contrainte seuil dynamique en fonction du champ appliqué. On voit que la contrainte seuil dynamique augmente avec le champ magnétique plus vite que linéairement. Pour 20% et 30% en concentration volumique de fer et en prenant comme paramètre ajustable $\alpha = 0.03$, les valeurs obtenues par les expériences sont vérifiées par la théorie. Pour 40% le paramètre ajustable est plus élevé $\alpha = 0.06$.

On voit également sur cette figure que la contrainte seuil augmente plus vite que linéairement avec la fraction volumique. Le comportement non-linéaire avec la concentration s'explique par les interactions dipolaires entre les agrégats qui sont d'autant plus fortes que la concentration du fluide magnéto-rhéologiques est plus élevée (cf Eq (2) pour le coefficient de diffusion rotationnel).

4. Conclusions

Nous avons réalisé des mesures rhéologiques de fluides magnéto-rhéologiques en écoulement de Poiseuille avec un champ magnétique parallèle à l'écoulement. Nous avons obtenu les courbes d'écoulement pour différentes valeurs de champ et différentes concentrations en fer. L'étude expérimentale et théorique a permis de mettre en évidence l'existence d'une contrainte seuil dynamique en présence de champ magnétique. Les agrégats formés par le champ sont parallèles à la vitesse du fluide, les contraintes devraient donc être faibles, ce qui n'est pas le cas. Nous avons en effet trouvé des valeurs de la contrainte seuil dans un champ longitudinal de même ordre de grandeur que celles observées dans un champ perpendiculaire à l'écoulement. La contrainte seuil augmente avec le champ et avec la concentration de la suspension plus vite que linéairement. Ce comportement est expliqué en termes d'interactions dipolaires entre agrégats qui les font dévier de l'alignement avec l'écoulement générant ainsi de fortes contraintes. Un modèle théorique développé sur la base de ces interprétations confirme bien les comportements observés avec un seul paramètre d'ajustement.

- [1] Carlson J.D., Catanzarite D.M., St. Clair K.A., "Commercial magneto-rheological fluid devices", *Int. J. Mod. Phys. B* **10**,2857 (1996)
- [2] Bossis G., Volkova O., Lacis S. and Meunier A., in " Ferrofluids"; *Magnetorheology :Fluids, Structures and Rheology*, edited by S. Odenback (Springer, Berlin,2002)
- [3] Shulman Z. *Magnetorheological systems and their application //Magnetic fluids and applications handbook*; Eds. B. Berkovsky, V. Bashtovoi.-New York : Begell House Inc.,188-229 (1996)
- [4] Ginder J. M., Behavior of magnetorheological fluids, *MRS Bull.*, 23, 26-29 (1998)
- [5] Bossis G., Lemaire E., Volkova O., and Clercx H., "Yield stress in magnetorheological and electrorheological fluids. A comparison between microscopic and macroscopic structural models", *J.Rheol.* **41** 687-704 (1997)
- [6] Batchelor G.K., "Slender-Body theory for particles of arbitrary cross-section in stocks flow", *J.Fluid.Mech.***44**, 419-440 (1970)
- [7] Larson, R.G. , *The structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New-York (1999)
- [8] Folgar, F. and C. L. Tucker, "Orientation Behavior of Fibers in Concentrated Suspensions," *J. Reinforced Plast. Composites* **3**, 98-119 (1984).

Organisation microscopique de particules anisométriques d'argiles naturelles en écoulement cisailé

A.M. Philippe, C. Baravian, E. Paineau, I. Bihannic, P. Davidson, M. Imperor et L. J. Michot

Groupe Français de Rhéologie

Résumé : Les particules d'argiles naturelles sont fortement anisotropes (rapport d'aspect allant de 30 à 1000) et mises en suspension elles présentent une forte rhéofluidification sous cisaillement qui peut être mise en lien avec leur orientation. En combinant des mesures de diffusion de rayons-X aux petits angles avec des mesures rhéologiques, nous avons obtenu l'orientation statistique moyenne des particules sous cisaillement ainsi que leur viscosité. Une approche effective similaire à celle suggérée par Quemada a ensuite été adoptée afin de recalculer l'évolution de la viscosité sous l'effet du cisaillement à partir de l'analyse des images SAXS.

Mots-clé : Argiles naturelles, Rhéo-SAXS, rhéofluidification

1. Introduction

L'étude présentée ici s'intéresse au comportement rhéologique d'une argile naturelle gonflante: la Beidellite Idaho (SBId-1). Cette argile, dont la nature répulsive pour des forces ioniques inférieures à $5 \cdot 10^{-3}$ M/L[1,2] a récemment été établi, se présente sous la forme de particules discoïdale chargées présentant un fort rapport d'aspect (diamètre 320nm, épaisseur 1nm). Ce matériau connaît une utilisation industrielle notamment due à sa capacité à formé des gels à seuil d'écoulement pour de très faibles fractions volumiques (<1%).

L'objectif de l'étude est de tisser un lien entre les propriétés mécaniques macroscopiques (rhéofluidification) et le champ orientationnel des particules anisotropes sous cisaillement via des mesures rhéologiques classiques combinées à des mesures de diffusion de rayons-X aux petits angles.

2. Matériels et Méthodes

Nous étudions une argile smectique naturelle gonflante, la Beidellite Idaho SBId-1 fournie par la Source Clays Minerals Repository of the Clay Mineral Society de l'université de Purdue et préparée suivant la procédure décrite par Paineau *et al.* (2010)[3]. Les mesures de Rhéo-SAXS ont été effectuées sur la ligne de lumière SWING au synchrotron SOLEIL (Orsay, France). Un rhéomètre MCR-501 de chez Anton Paar équipé d'une

cellule de Couette a été installé sur la ligne. Cette cellule de Couette consiste en un cylindre extérieur fixe (stator)

et un cylindre intérieur mobile (rotor) tous les deux en polycarbonate. Les rayons respectifs du stator et du rotor étant de 10,25mm et 9,75mm, cette cellule offre un entrefer de 500 μ m tandis que la hauteur immergée est de 18mm. Afin de sonder l'intégralité du comportement rhéofluidifiant des suspensions, une large gamme de taux de cisaillement allant de 5000s⁻¹ à l'état de repos leur a été appliquée. Il est à noter que nous avons appliqué systématiquement une rampe de cisaillement montante et une descente nous assurant ainsi de la non dépendance temporelle sur ces échelles de temps expérimentales. Les expériences de diffusion de rayons-X aux petits angles ont été menées à une énergie fixée à 11keV et une distance échantillon-détecteur de 5m. Les patterns de diffusion 2D ont été acquis sur une caméra CCD AVIEX. Pour chaque fraction volumique et chaque taux de cisaillement appliqué, nous avons enregistré deux patterns SAXS, un en position radiale et un en position tangentielle (figure 1).

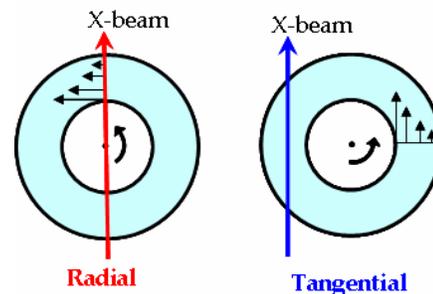


Figure 1. Incidence du faisceau de rayons-X en position radiale et tangentielle.

3. Résultats

3.1 Intensité diffusée

La figure 2 présente deux séries de patterns SAXS, une en position radiale et une en position tangentielle, obtenus en appliquant des taux de cisaillement croissant à une suspension de beidellite Idaho de fraction volumique 1,02%. Comme on peut le voir, tandis que les premiers patterns (au repos) sont quasiment isotropes, l'augmentation du taux de cisaillement appliqué induit le développement d'une anisotropie à la fois en radial et en tangentielle. Les patterns tangentiels présentent une anisotropie horizontale bien marquée alors qu'en observation radiale, l'anisotropie se développant avec le taux de cisaillement croissant est verticale, et moins prononcée. Pour un taux de cisaillement de $5000s^{-1}$ les patterns ont des morphologies différentes du fait du déclenchement de l'instabilité de Couette-Taylor[4]. Cette anisotropie dans l'espace réciproque correspond à l'orientation des particules anisotropes en suspension sous l'effet de l'écoulement cisailé. En effet, comme nous l'indique de précédents travaux[5], l'anisotropie horizontale des patterns tangentiels indique que les particules discoïdales sont orientées avec leur normale perpendiculaire au faisceau de rayons-X, *i. e.* dans le plan de cisaillement (figure 3.A). En observation radiale, la petite anisotropie verticale montre qu'un nombre significatif de particules a sa normale hors du plan horizontal. On retrouve ainsi les orientations moyennes de particules discoïdales trouvée via de pures approches hydrodynamiques[6]. Afin d'exploiter quantitativement ces premières observations, nous proposons une analyse des variations angulaires des patterns SAXS.

3.2 Variations angulaires

Les variations angulaires d'un pattern correspondent à l'évolution de l'intensité diffusée, pour une valeur de vecteur d'onde q donnée, en fonction de l'angle ψ (dans le plan du pattern). Ces variations angulaires correspondent à la distribution statistique dans l'espace d'un vecteur normal à une particule. Ainsi, caractériser quantitativement ces distributions statistiques permet de décrire précisément le champ orientationnel moyen (angles d'Euler moyens θ et ϕ) des particules discoïdales en suspension sous l'effet d'un cisaillement.

Dans le cas de particules tournant librement sur elles mêmes sous l'effet de l'énergie brownienne, toutes les orientations sont équiprobables et la normale à une particule décrit les angles solides de la sphère unitaire. Or, comme nous l'avons vu, sous l'effet de l'écoulement, les particules ne sont plus libres dans leur rotation et les anisotropies des patterns suggèrent qu'il existe une orientation préférentielle. Dans ce cas, la distribution statistique d'un vecteur normal n'est plus isotrope et la PDF doit alors être réécrite en considérant une forme géométrique tenant compte des anisotropies tangentiels et radiales. De récentes descriptions[2,5,7] basées sur des approches géométriques et d'effets de volumes exclus proposent de considérer le confinement des particules discoïdales en suspension comme des ellipsoïdes oblates (figure 3.B).

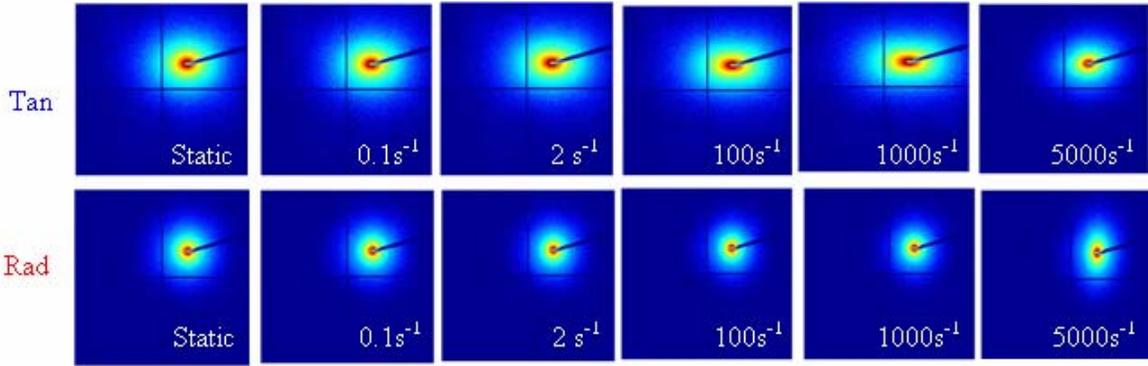


Figure 2. Patterns SAXS obtenus lors d'une montée en taux de cisaillement pour une suspension de beidellite Idaho de fraction volumique $\Phi=1,02\%$

Ainsi, un nouveau couple (θ, ϕ) a été reconstruit sur un ellipsoïde à double anisotropies[5]. La probabilité qu'un disque ait sa normale dans un angle solide s 'écrit alors:

$$PDF(\theta, \phi) = \frac{a_x a_y a_z}{4\pi} \frac{1}{(\sin^2(\theta)(a_x^2 \cos^2(\phi) + a_y^2 \sin^2(\phi)) + a_z^2 \cos^2(\theta))^{3/2}} \quad (1)$$

Dans l'équation (1), a_x , a_y et a_z ($a_x > a_y > a_z$) sont les facteurs d'anisotropies tels que les coordonnées d'un point situé sur l'ellipsoïde sont :

$$\begin{cases} n_x = a_x \sin(\theta) \cos(\phi) \\ n_y = a_y \sin(\theta) \sin(\phi) \\ n_z = a_z \cos(\theta) \end{cases} \quad (2)$$

$$\text{Avec :} \quad a_x^2 + a_y^2 + a_z^2 = 1 \quad (3)$$

Cet ellipsoïde représente le confinement statistique d'un vecteur normal à une particule en écoulement cisailé. Si

tous les facteurs d'anisotropie sont égaux à 1, le vecteur normal est distribué uniformément sur une sphère et les particules sont libres de s'orienter aléatoirement. Dans tous les autres cas, plus les facteurs sont petits, plus la particule est contrainte dans son mouvement (*i. e.* orientée).

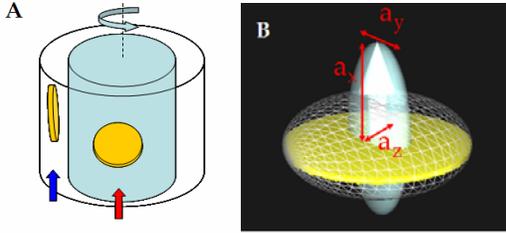


Figure 3. A : Schématisation de l'orientation des particules dans la cellule de Couette et incidence du faisceau de rayons-X en tangentiel (flèche bleue) et en radial (flèche rouge). B : Particule discoïdale (jaune) et son vecteur normal (flèche blanche) dans son ellipsoïde de confinement statistique

En appliquant les projections adéquates, il est possible d'ajuster, pour chaque taux de cisaillement appliqué et une fraction volumique donnée, la fonction de densité de probabilité (équation (1)) aux variations angulaires des patterns SAXS. Ainsi, tandis que l'observation radiale nous permet d'ajuster la valeur du rapport a_y/a_x , l'observation tangentielle nous donne le rapport a_z/a_x . La figure 4 montre un exemple de ces ajustements en radial et en tangentiel pour différents taux de cisaillement appliqués à une suspension de beidellite Idaho de fraction volumique 1,02%.

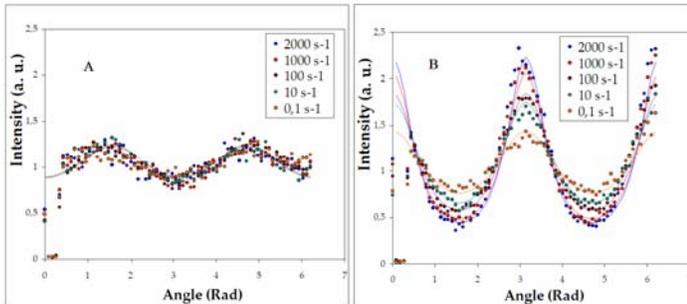


Figure 4. Variations angulaires des patterns SAXS pour différents taux de cisaillement ($\Phi=1,02\%$). A : radial ; B : tangentiel.

On peut voir que les variations angulaires des patterns radiaux ne varient quasiment pas avec le taux de cisaillement contrairement à celles des patterns tangentiels. Ceci signifie que seul le rapport a_z/a_x semble montrer une vraie sensibilité au taux de cisaillement appliqué. Il est important ici de mettre ces observations en relation avec le rôle joué par chacun des deux rapports a_y/a_x et a_z/a_x . En effet, tandis que a_y/a_x gouverne la rotation d'une particule autour d'une ligne de courant, a_z/a_x contrôle l'écart de la particule à une ligne d'écoulement

(rotation autour de l'axe vertical). C'est pourquoi, dans la suite de cette étude nous nous intéresserons exclusivement à ce dernier paramètre partant du principe que c'est ce mouvement de rotation par rapport à la direction verticale qui est prépondérant en termes de dissipation visqueuse.

4. Discussion

Nous avons vu qu'en l'absence de champ hydrodynamique les particules anisotropes s'orientent aléatoirement du fait de l'agitation thermique brownienne. De ce fait, nous proposons de définir un nombre de Péclet hydrodynamique construit autour d'une particule[8] :

$$Pe = \frac{\sigma a^3}{K_B T} \quad (4)$$

Dans l'équation (4) σ est la contrainte locale de cisaillement, a le rayon d'une particule, $K_B T$ l'énergie thermique brownienne. Il est alors intéressant de distinguer deux régimes particuliers s'articulant autour de la valeur critique $Pe=1$. En effet, lorsque $Pe \ll 1$ le mouvement brownien domine les effets hydrodynamiques tandis que lorsque $Pe \gg 1$ l'énergie hydrodynamique contrebalance l'énergie thermique brownienne[9].

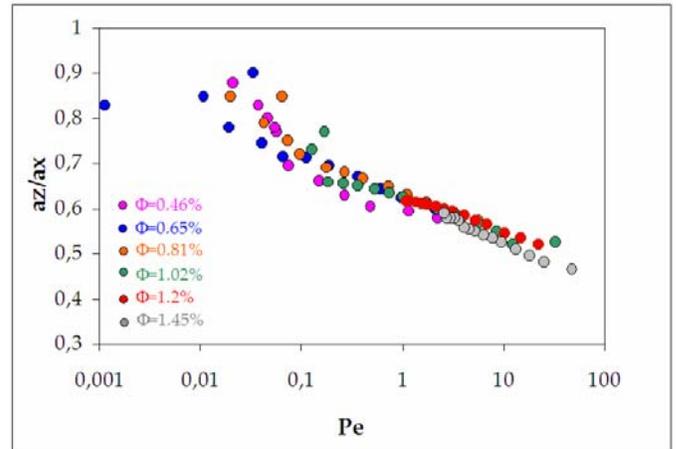


Figure 5. Evolution du paramètre a_z/a_x en fonction du nombre de Péclet pour différentes fractions volumiques.

La figure 5, présente la décroissance du paramètre a_z/a_x (*i. e.* confinement croissant) pour des nombres de Péclet croissants. On peut voir que toutes les concentrations s'alignent le long d'une courbe maîtresse à partir de $Pe=1$. Ce comportement met en évidence un aspect fondamental du champ orientationnel de particules anisotropes en suspension : l'orientation est gouvernée non pas par le taux de cisaillement, mais par la contrainte locale de cisaillement. Il est intéressant de constater que le nombre de Péclet défini ici prend en compte les interactions hydrodynamiques multiples[7].

Nous proposons maintenant d'interpréter ce phénomène d'orientation des particules anisotropes comme une minimisation de la dissipation visqueuse autour de la particule. Ainsi, nous proposons une approche effective semblable à celle suggérée par Quemada [10,11] pour les sphères dures et liant la viscosité des suspensions à la concentration en particules :

$$\eta_s = \eta_f \left(1 - \frac{\phi_{Hydro}}{\phi^*} \right)^{-2} \quad (5)$$

Dans l'équation (5), η_s est la viscosité de la suspension, η_f est la viscosité du fluide suspendant (ici l'eau) et ϕ^* est la fraction volumique de *packing* (égale à 1 pour les particules très anisotropes[7]). ϕ_{Hydro} est la fraction volumique occupée par les particules statistiques moyennes. On entend par là, que les disques en suspension occupent, en moyenne, plus de volume lorsqu'ils s'orientent aléatoirement (volume de la sphère inscrite au disque) que lorsqu'ils sont orientés sous l'effet du cisaillement. On suggère ici de considérer que le volume effectif, pertinent en termes de dissipation visqueuse, est le volume de fluide qu'un disque piège au cours de son mouvement statistique moyen (ellipsoïde de confinement à double anisotropie déterminé via les analyses de patterns SAXS). On propose alors la définition pour la fraction volumique hydrodynamique suivante :

$$\phi_{Hydro} \approx \left(\frac{a_z}{a_x} \right)^2 \phi_{sphere} \quad (6)$$

Ainsi, pour une fraction volumique en particules donnée, on peut calculer une fraction volumique hydrodynamique différente pour chaque contrainte de cisaillement appliquée. En combinant les relations (5) et (6), on peut alors reconstruire la dépendance de la viscosité vis-à-vis de la contrainte de cisaillement à partir de l'analyse des images obtenues en SAXS. C'est ce que montre la figure 6. On notera l'excellent accord obtenu entre les viscosités ainsi calculées et les points de mesures expérimentales.

[1] Michot, L. J. Bihannic, I. Maddi, S. Baravian, C. Levitz, P. Davidson, P. *Langmuir*, 24, 3127-3139 (2008).

[2] Michot, L. J. Baravian, C. Bihannic, I. Maddi, S. Moyne, C. Duval, J. F. L. Levitz, P. Davidson, P. *Langmuir*, 25, 127-139 (2009).

[3] Paineau, E. Antonova, K. Baravian, C. Bihannic, I. Davidson, P. Dozov, I. Imperor-Clerc, M. Levitz, P. Madsen, A. Meneau, F. Michot, L. J. *J. Phys. Chem. B.*, 113, 15858-15869 (2009).

[4] Taylor, G. I. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 223, 289-343 (1923).

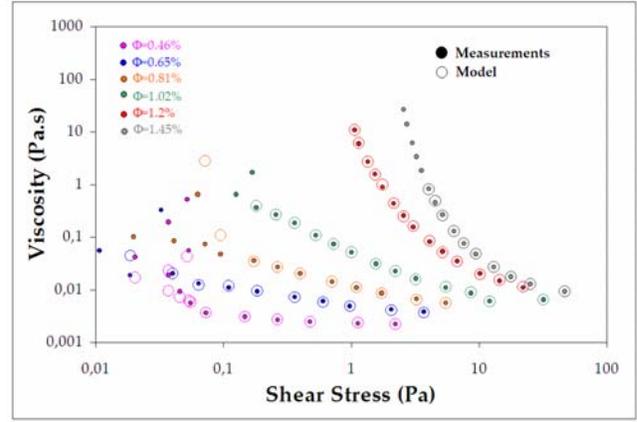


Figure 6. Viscosité reproduite pour différentes concentrations.

5. Conclusion

L'approche effective appliquée aux ellipsoïdes de confinement statistique des particules discoïdales déterminés par les mesures de diffusion de rayons-X aux petits angles permet de reproduire la dépendance de la viscosité vis-à-vis de la contrainte de cisaillement. Comme on peut le voir sur la figure 6, la méthode employée permet de reproduire les courbes de viscosité aussi bien pour des suspensions quasi newtoniennes que pour de véritables gels à seuil d'écoulement montrant ainsi que cette approche permet de tenir compte des interactions hydrodynamiques multiples. On remarquera enfin qu'il est également possible de reproduire la remontée de viscosité associée au déclenchement de l'instabilité de Couette-Taylor. Cette dernière observation nous permet notamment d'envisager une étude approfondie de cette instabilité hydrodynamique grâce au dispositif de mesures Rhéo-SAXS.

[5] Bihannic, I. Duval, J. F. L. Michot, L. J. Paineau, E. Baravian, C. Davidson, P. Levitz, P. Meneau, F. Da Silva, J. J. *Phys. Chem.*, accepté.

[6] Jeffery, G. B. *Proc. Roy. Soc. A*, 102, 161-179 (1922).

[7] Baravian, C. Michot, L. J. Paineau, E. Davidson, P. Imperor-Clerc, M. Belamie, E. Levitz, P. *Europhys. Lett.*, 90, 36005 (2010).

[8] Baravian, C. Vantelon, D. Thomas, F. *Langmuir*, 19, 8109-8114 (2003).

[9] Brenner, H. *Int. J. Multiphase Flow*, 1, 195-341 (1974).

[10] Quemada, D. *Rheol. Acta*, 16, 82 (1977).

[11] Quemada, D. Berli, C. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 98, 51 (2002).

Shear thickening and heterogeneities in granular suspensions

Abdoulaye Fall^{1,2}, Anaël Lemaître¹, Daniel Bonn², Guillaume Ovarlez¹

¹Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS-ENPC-LCPC, Université Paris Est

²Laboratoire de Physique Statistique, Ecole Normale Supérieure, Paris

Résumé : We study the behavior of dense suspensions of non-Brownian particles. We combine macroscopic rheometric experiments and local velocity and concentration measurements through MRI. In steady state, we find that the material is heterogeneous, while the local rheology presents a continuous transition from a viscous to a shear thickening regime (shear stresses proportional to the shear rate squared, as in dry granular materials) at low shear rate. The heterogeneity is shown to result from unexpectedly fast migration of grains during transient, which is attributed to the emergence of the granular rheology. This migration process is accompanied with macroscopic transient discontinuous shear thickening, which is thus not an intrinsic property of granular suspensions.

Mots-clé : Suspensions, shear thickening, migration

1. Introduction

Understanding shear thickening, i.e. the increase of the apparent viscosity of materials with increasing flow rate, is an important issue in complex fluids with in addition a strong impact on energy consumption in industrial processes [1]. It is observed in dense colloidal suspensions [1,2], where it has been related to the formation of dense clusters of particles [2-4]. In these systems, the competition between shear-induced cluster formation and Brownian motion that homogenizes the suspensions naturally determine a critical shear rate for the onset of shear thickening.

As Brownian motion is absent in suspensions of large particles, the sharp shear thickening transition observed in e.g. cornstarch suspensions [5] is *a priori* surprising. In fact, the conditions of emergence of shear thickening in non-Brownian suspensions remain ill-characterized: in some systems, thickening was observed at low shear rates [1,5-7], while in others no shear thickening (only viscous behavior) is observed, even close to jamming [8-10]. An important effect of confinement on shear thickening of non-Brownian suspensions was recently evidenced [5], which shows that local observations are crucial to get a better insight into their intrinsic behavior.

In this paper, we study the emergence of shear thickening in model density-matched suspensions of non-Brownian particles in water. We use a wide gap Couette geometry to avoid confinement effects, and we access the intrinsic material behavior by measuring the local flow properties and particle concentration using Magnetic Resonance Imaging (MRI).

2. Materials and methods

We study dense suspensions of noncolloidal monodisperse spherical particles immersed in a Newtonian fluid. We use polystyrene beads (diameter 40 μm , polydispersity <5%, density 1.05 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) suspended in aqueous solutions of NaI to match the solvent and particle densities; the solution viscosity is 1 mPa s. The density matching ensures that there are no gravity-induced contacts [11] and that the only source of normal stresses is shear [12,13]. We focus on results obtained at a 59% mean volume fraction as experiments at other high volume fractions show similar features. The material behavior is studied with a wide-gap Couette rheometer (inner radius: 4.1 cm; outer radius: 6 cm; height of sheared fluid: 11 cm) inserted in a MRI scanner, allowing us to access local velocity and particle volume fraction profiles in the flowing sample [9,14,15]. Sandpaper is glued to the walls and there is no significant slip on the velocity profiles. The inner cylinder velocity is controlled, and we record the torque exerted by the material on the inner cylinder with a Bohlin rheometer.

3. Experimental results

3.1 Macroscopic and local observations

We first focus on the macroscopic behavior (Fig. 1a). The torque T values measured during a slow ramp in rotational velocity Ω (logarithmic ramp, 45 s/decade of shear) are shown as black circles. At the beginning of the ramp, T increases linearly with Ω , as expected for a homogeneous, Newtonian suspension [9,10]. Around $\Omega_c \approx 2.5$ rpm (corresponding to a low average shear rate of

0.6 s^{-1}), T presents a sudden increase – by a factor of 20 – which is the usual signature of “discontinuous” shear thickening, following which T continues to increase with Ω , yet at a slower pace. At the end of the ramp, Ω is kept constant and T reaches a stationary value. Subsequent slow changes (down or up) of the rotational velocity then drive the system reversibly along the curve $T(\Omega)$ in open symbols, i.e. the system has reached steady state. This curve presents very smooth, moderate, “continuous” shear thickening.

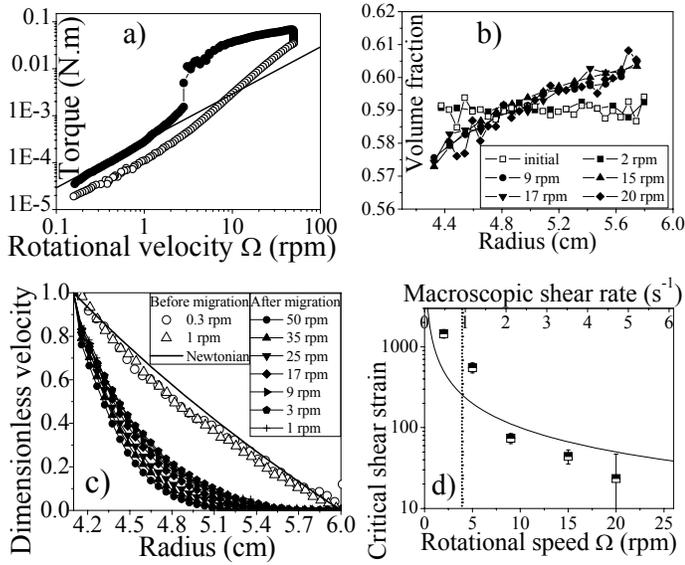


Fig. 1: a) Torque vs. rotational velocity Ω when shearing a 59% suspension: increasing velocity ramp (filled circles) and stationary state (empty circles); the line is a viscous law. b) Volume fraction vs. radius R , for various Ω , during an increasing velocity ramp. c) Dimensionless velocity vs. R (empty symbols: before migration, filled symbols: various Ω after migration, line: Newtonian velocity profile). d) Critical strain needed to complete migration in a 59% suspension vs. Ω ; the dotted line indicates the $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^2$ transition on the 59% suspension. The line is a $1/\dot{\gamma}$ scaling.

We now turn to local measurements. During the initial increasing velocity ramp, at a low rotational velocity, $\Omega=2 \text{ rpm}$ ($<\Omega_c$), the density $\phi(R)$ remains uniform (Fig. 1b) while the flow (Fig. 1c) is homogeneous– there is no jammed region [5]. The velocity profile $V(R)$ closely matches that of a Newtonian fluid (Fig. 1c) [9,16], consistent with the initial linear behavior of the torque. Shortly after shear thickening occurs (here at $\Omega=9 \text{ rpm}$) we observe that the material has become strongly heterogeneous (Fig. 1b) while the velocity profiles present a jammed region near the outer cylinder. This change is irreversible: the density profiles subsequently remain similar, even when Ω is increased further and, later, decreased below Ω_c .

Clearly, the discontinuous shear thickening observed during the initial up-ramp is a transient phenomenon associated with a large-scale reorganization of the material, which involves *shear-induced migration* from low to high shear zones. While migration is expected in dense suspensions [9,17-19], it is particularly striking here that the change in $\phi(R)$ occurs over a very short time interval, corresponding to a small total strain of order 100. Such a rapid migration is a puzzle as it is not predicted by classical theories [9].

3.2 Constitutive law

We now analyze the steady-state behavior. We first note that density and velocity profiles are in steady state whenever the torque is. Moreover, while $\phi(R)$ is Ω -independent in steady state, the dimensionless velocity profiles $V(R,\Omega)/V(R_i,\Omega)$ measured at various Ω do not superpose, implying that the local behavior is not simply viscous [9,16]. Finally, the flow is always strictly localized: for all Ω , there is a jammed region beyond a critical radius $R_m=5.7\text{cm}$; this corresponds to density threshold $\phi(R)>\phi_m\approx 60.5\%$ above which the material is jammed [9].

The material and flow being heterogeneous, macroscopic torque measurements $T(\Omega)$ are insufficient to infer the intrinsic constitutive behavior. It can however be obtained using our local measurements. The key point [9] is that the steady-state density profile $\phi(R)$ is independent of Ω ; a change of variables can be then performed between radius R and $\phi(R)$. In addition, the stress profile is prescribed by momentum balance $\tau(R)=T/(2\pi HR^2)$ while the local shear rate can be extracted from the velocity profile $V(R)$ via: $\dot{\gamma}(R)=R d(V/R)/dR$. A stress/strain-rate curve $\tau(\dot{\gamma},\phi)$ – at fixed and well-defined density ϕ – is then obtained by collecting all measurements of local stress $\tau(R)$ and shear rate $\dot{\gamma}(R)$ for a fixed R and varying Ω .

The results of this analysis (Fig. 2a) show that, for a fixed volume fraction, a clear transition from a $\tau \propto \dot{\gamma}$ (Newtonian) to a $\tau \propto \dot{\gamma}^2$ (Bagnoldian) regime occurs at a critical shear rate $\dot{\gamma}_c(\phi)$ (Fig. 2b). Such a transition has been predicted to be a generic property of noncolloidal suspensions on the basis of theoretical dimensional arguments [20,21]. The $\dot{\gamma}^2$ scaling signals a regime where particle inertia dominates over viscous forces [8,21], leading to a behavior analogous to that of dry granular materials (it needs not be associated with collision-dominated flows as Bagnold suggested [22]). Fig.~2a is thus the first experimental evidence of

“granular rheology” in dense suspensions. It is particularly striking that inertial scaling arises in our dense, highly damped, suspension, with particles of size $\sim 10 \mu\text{m}$. Moreover, the critical shear rate $\dot{\gamma}_c$ (i) is rather low (of order 1s^{-1}), (ii) vanishes almost linearly as the volume fraction tends to $\phi_c \approx 60.5\%$, which (iii) is identical – within the experimental accuracy – to the threshold ϕ_m at which the material jams.

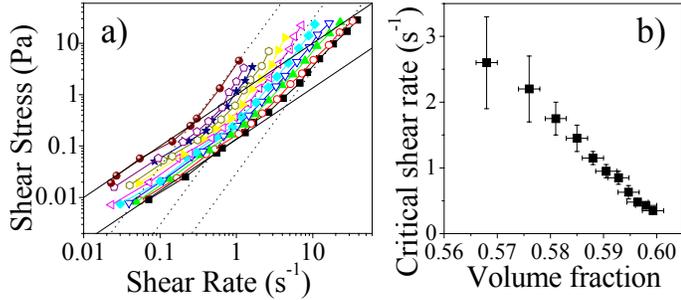


Fig. 2: a) Local shear stress vs. local shear rate measured for various local volume fractions when varying the inner cylinder rotational velocity from 0.1 to 50rpm (from right to left: $\phi=56.8\%$, 57.6% , 58.1% , 58.5% , 58.8% , 59% , 59.3% , 59.5% , 59.7% , 59.8% , 60%). The full lines are $\dot{\gamma}$ scaling; the dotted line are $\dot{\gamma}^2$ scaling. b) Critical shear rate for the $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^2$ transition vs. volume fraction.

3.3 Analysis

To understand what controls these scaling regimes, as shown in [20,21], Newton's equations for a set of rigid particles have to be analyzed. For the particles' centers of mass r_i they read: $m \, d^2 r_i / dt^2 = \sum_j F_{ij} + F_i^{\text{visc}}$ where F_{ij} denote rigid contact forces and F_i^{visc} hydrodynamic forces which are supposed linear in terms of all the velocities entering into the problem. The key of the analysis is to remark that rigid forces F_{ij} do not introduce, by definition, any force or length scale [20,21]. It is then rigorously shown in [21] that two limiting cases can be identified: (i) “viscous”, at low shear rate, when viscous forces are dominant over grain inertia, leading to $F_{ij} \propto \dot{\gamma}$ and thus $\tau \propto \dot{\gamma}$, and (ii) “inertial”, at high shear rate, when grain inertia is dominant, leading to $F_{ij} \propto \dot{\gamma}^2$ and thus $\tau \propto \dot{\gamma}^2$.

This helps explaining why the critical shear rate $\dot{\gamma}_c(\phi)$ can be so low and vanishes precisely at ϕ_m . In the viscous (V) and inertial (I) regimes, the stresses are respectively of the form $\tau = \Sigma_V(\phi)\dot{\gamma}$ and $\tau = \Sigma_I(\phi)\dot{\gamma}^2$. Numerical simulations [23] indicate that $\Sigma_I(\phi)$ and $\Sigma_V(\phi)$ should diverge at the same (jamming) packing fraction ϕ_m and

read $\Sigma_I(\phi) \sim (\phi_m - \phi)^{-\alpha_I}$, $\Sigma_V(\phi) \sim (\phi_m - \phi)^{-\alpha_V}$. The crossover between the viscous and inertial regimes is found by equating the two expressions for the stress, finally leading to $\dot{\gamma}_c(\phi) \sim (\phi_m - \phi)^{\alpha_I - \alpha_V}$. Together with the values $\alpha_I = 2$, $\alpha_V = 1$ proposed in the literature [24,25], this equation explains, as observed, that $\dot{\gamma}_c(\phi)$ vanishes (i) linearly with ϕ (ii) at the jamming packing fraction ϕ_m . Moreover, the crossover stress verifies $\tau_c(\phi) \sim (\phi_m - \phi)^{\alpha_I - 2\alpha_V}$, which, together with the same values of α_I, α_V as above, suggests that τ_c should indeed be independent of volume fraction. Although our stress measurements are not sufficiently accurate to assert that $\tau_c(\phi) \sim \text{cst}$, we then note in Fig. 2a that, indeed, in the experiments τ_c does not vary much. We finally conclude that it is the difference in singular behavior of the inertial and viscous stresses $\Sigma_I(\phi)\dot{\gamma}^2$ and $\Sigma_V(\phi)\dot{\gamma}$ at the approach of jamming (i.e. when $\phi \rightarrow \phi_m$) which leads to the linear vanishing of $\dot{\gamma}_c(\phi)$, and hence permits this transition to take place at low strain rates.

3.4 Accelerated migration

We now show that this transition explains the sudden migration associated with the macroscopically observed discontinuous shear thickening (Fig. 1a). In viscous suspensions, shear-induced migration is usually thought to be negligible when small particles are involved. Indeed, the typical strainscale for migration is very large: it is expected to be rate independent and to scale as $\propto (R_o - R_i)^2 / a^2$ [9,17-19], leading to an expected strain of order 50000 [9], more than 500 times higher than what we observe here at the onset of shear thickening. Our observations may be understood as a strong enhancement of migration kinetics in the inertial regime.

Within the framework of two-phase models, migration is driven by gradients of internal *normal stresses* within the particle network Σ_{ii}^p (not the total stress), and requires the fluid to filter through the granular phase to compensate for the local changes of packing fraction [18,19]. This filtration process exerts an average hydrodynamic drag $\propto U$ on the particle network, with U the average filtration velocity. The balance between these two effects controls the migration/filtration rate, leading to $U \propto \nabla \Sigma_{ii}^p$. When injected in a mass conservation equation $\partial \rho / \partial t = -\nabla \cdot (\rho U)$, this leads to a diffusion equation for the particle density ρ [18,19]. The local particulate stress Σ_{ii}^p entering this analysis is expected to achieve local viscous or inertial scaling over very short strainscales [20,23,24]

compared to those of the migration process. If $\Sigma_{ii}^p \propto \dot{\gamma}$ in the whole system, the timescale of migration scales as $1/\dot{\gamma}$ and migration is controlled by a (large) rate-independent strainscale, which is the classical result [17-19]. Strikingly, the same analysis performed in the inertial regime now yields an unexpected $1/\dot{\gamma}$ strainscale for migration: this explains why migration is much accelerated and abrupt when entering the inertial regime.

To confirm this analysis, we have studied the migration kinetics at constant Ω 's, starting each time from a homogeneous state. Fig. 1d shows the strain needed to complete migration (i.e. to reach a steady heterogeneous state) vs. Ω : it decreases strongly with Ω . Although the exact kinetics results from a complex history (as both $\dot{\gamma}$ and ϕ change locally in time), the asymptotic $1/\dot{\gamma}$ decay predicted by the above scaling analysis in the granular regime is roughly consistent with our observations (see line in Fig. 1d). Migration theories based on normal stresses [18,19] are thus shown here to be more generally applicable than diffusive theories [17].

4. Conclusion

To summarize, we propose the following scenario: (i) the intrinsic behavior of dense noncolloidal suspension presents a continuous transition at low strain rates from a viscous to a shear thickening, granular, rheology characterized by shear stresses $\propto \dot{\gamma}^2$; (ii) in the granular regime, a very fast particle migration then occurs towards low shear zones; (iii) the interplay between flow and migration shows up as a sharp shear thickening of the transient macroscopic stress.

The steady-state behavior $\tau \propto \dot{\gamma}^2$ differs from previous observations [7] in a similar system (spheres in a Newtonian fluid). This is explained by our results, which tend to show that macroscopic data (as those of [7]) are obtained on heterogeneous systems and cannot be directly related to the local constitutive behavior of suspensions.

Let us finally note that our mechanism may also be at work in Brownian suspensions, in competition with or as an alternative to hydrodynamic clustering [2]. It is

compatible with the reversibility of the shear thickening transition usually observed in Brownian suspensions: migration is indeed expected to be reversible due to the osmotic pressure. It is therefore particularly striking that our mechanism leads to a constant critical shear stress, exactly what is observed for colloids [2].

- [1] Barnes, H.A. *J. Rheol.*, 33, 329 (1989).
- [2] Bender, J.W., Wagner, N. J. *J. Colloid Interface Sci.*, 172, 171 (1995). Maranzano, B.J., Wagner, N.J. *J. Chem. Phys.*, 117, 10291 (2002).
- [3] Foss, D.R., Brady, J.F. *J. Fluid Mech.*, 407, 167 (2000).
- [4] Melrose, J.R., Ball, R.C. *Europhys. Lett.*, 32, 535 (1995); *J. Rheol.*, 48, 961 (2004); *J. Rheol.*, 48, 937 (2004). Farr, R.S., *et al. Phys. Rev. E*, 55, 7203 (1997).
- [5] Fall, A., *et al. Phys Rev Lett.*, 100, 018301 (2008).
- [6] Bertrand, E., *et al. Phys. Rev. E*, 66, 060401 (2002).
- [7] Brown, E., Jaeger, H.M. *Phys. Rev. Lett.*, 103, 086001 (2009); *Nature Mater.*, 9, 220 (2010).
- [8] Cassar, C., *et al. Phys. Fluids*, 17, 103301 (2005).
- [9] Ovarlez, G., *et al. J. Rheol.*, 50, 259 (2006).
- [10] Bonnoit, C., *et al. J. Rheol.*, 54, 65 (2010).
- [11] Fall, A., *et al. Phys Rev Lett.*, 103, 178301 (2009).
- [12] Brady, J.F., Morris, J.F. *J. Fluid Mech.*, 348, 103 (1997).
- [13] Zarraga, I.E., *et al. J. Rheol.*, 44, 185 (2000).
- [14] Bonn, D., *et al. Annu. Rev. Fluid Mech.*, 40, 209 (2008).
- [15] Rodts, S., *et al. C. R. Chim.*, 7, 275 (2004).
- [16] Huang, N., *et al. Phys. Rev. Lett.*, 94, 028301 (2005).
- [17] Leighton, D., Acrivos, A. *J. Fluid Mech.* 181, 415 (1987). Phillips, R.J., *et al. Phys. Fluids A* 4, 30 (1992).
- [18] Morris, J.F., Boulay, F. *J. Rheol.*, 43, 1213 (1999).
- [19] Lhuillier, D. *Phys. Fluids*, 21, 023302 (2009).
- [20] Lemaître, A. *Phys. Rev. Lett.*, 89, 064303 (2002). Lois, G., *et al. Phys. Rev. E*, 72, 051303 (2005).
- [21] Lemaître, A., *et al. Rheol. Acta*, 48, 925 (2009).
- [22] Bagnold, R.A. *Proc. R. Soc. A*, 225, 49 (1954).
- [23] Peyneau, P.-E. PhD thesis of ENPC (2009).
- [24] da Cruz, F., *et al. Phys. Rev. E*, 72, 021309 (2005).
- [25] Brady, J.F. *J. Fluid Mech.*, 98, 3335 (1993).

Structure et thermo-rhéologie de solutions concentrées de copolymère tribloc thermosensible en présence de nanoparticules anisotropes d'argile

Imane Boucenna, Ahmed Mourchid et Laurent Royon

Matière et Systèmes Complexes (MSC), UMR 7057 CNRS and Université Paris Diderot, 10 rue Alice Domon et Léonie Duquet, 75205 Paris Cedex 13, France.

Résumé : Les pluronics sont des copolymères triblocs thermosensibles présentant des transitions de phase fluide-solide, souvent appelée transition de gélification (T_g). Cette transition peut être induite aussi bien par la concentration, au dessus de la température critique de micéllisation (CMT) ou par la variation de la température, au dessus de la concentration critique de micéllisation (CMC). Toutes les deux sont interdépendantes. Du point de vue de la structure le spectre de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) de la solution de copolymère, dans le régime concentré, est caractéristique de micelles s'organisant dans un réseau cubique face centrée (fcc). Dans ce régime concentré nous avons observé que l'ajout de particules de laponite consiste à induire une transition inverse ordre-désordre induite par l'adsorption du copolymère sur la laponite, qui se manifeste par l'augmentation de la température de gélification et la diminution des modules visqueux et élastiques

Mots-clé : Pluronic F127, Laponite RDS, DNPA, Rhéologie, DSC.

1. Introduction

Les argiles sont utilisées comme additifs dans plusieurs produits industriels tels que les revêtements, les peintures, les cosmétiques et les formulations pharmaceutiques. L'intérêt de ces additifs étant d'agir comme modificateur du comportement rhéologique ou comme agent de control de la stabilité des systèmes étudiés.

Parmi les argiles étudiées, la laponite est souvent utilisée comme argile modèle et ce à cause de sa reproductibilité et aussi parce qu'il est possible d'en fabriquer des quantités importantes avec de faibles taux d'impuretés.

L'adsorption de polymères sur les particules d'argile a été le sujet de plusieurs recherches. Typiquement le polymère s'adsorbe sur la particule colloïdale et provoque de la floculation quand le taux d'adsorption est faible, et une stabilisation stérique lorsque la surface des particules est saturée en polymère [J. Zebrowski et al. 2003, B. Cabane et al. 1997].

Parmi les polymères étudiés, nous avons les copolymères triblocs, connus sous le nom de pluronic et composés de deux blocs de poly-oxyde d'éthylène (POE) et d'un bloc de poly-oxyde de propylène (POP). Sous l'effet de l'augmentation de la concentration ou de la température les pluronics forment des micelles qui s'organisent en structure cubique à face centrée [Wu et al. 1997, Mortensen et al. 2008]

En effectuant des expériences de diffusion de neutrons à petits angles (DNPA), Andrew Nelson et Terence Cosgrove (2005) ont étudié l'adsorption de

copolymères triblocs (Pluronic), composés de deux blocs de poly-oxyde d'éthylène (POE) et d'un bloc de poly-oxyde de propylène (POP), sur des particules d'argile, la laponite. Ils ont montré que les différents Pluronic étudiés s'adsorbent aux particules colloïdales de laponite. Cette adsorption se fait à travers le segment hydrophobe (POP), alors que les deux segments hydrophiles (POE) restent en phase aqueuse. Les auteurs parlent de la formation d'une brosse de polymère (par les segments de poly-oxyde d'éthylène (POE)), responsable de la formation de la barrière stérique. Malheureusement cette étude s'est limitée aux solutions diluées, leur objectif étant d'élucider la structure de la couche adsorbée.

L'objectif de notre travail est de caractériser le comportement des solutions micellaires de F127 en présence de particules de laponite à différentes concentrations.

En combinant plusieurs techniques telles que la DNPA, la rhéologie dans le domaine linéaire et la micro calorimétrie différentielle (DSC), nous allons montrer que l'ajout de laponite au F127 lorsqu'il est dans sa phase « gel » affecte sa structure cristalline et son comportement rhéologique.

2. Etude expérimentale

2.1. Matériels et méthodes

Le copolymère étudié est le Pluronic F127 fourni par Sigma-Aldrich de formule chimique $(EO)_{100}-(PO)_{65}-(EO)_{100}$ et de masse molaire 12600 g/mol.

La préparation des solutions pour les mesures rhéologiques et la micro DSC a été faite dans de l'eau dés-ionisée (Millipore) alors que les échantillons utilisés pour les mesures de diffusion ont été préparés dans du D₂O (99.97% Eurisotop France).

La fraction massique de copolymère en solution est définie par : $W_P = m_{F127}/(m_{F127} + m_{eau})$, où m_{F127} et m_{eau} représentent les masses de copolymère et d'eau. Les solutions étudiées correspondent à $W_P = 16\%$. Pour s'assurer de la dissolution totale de la solution de copolymère nous l'avons maintenue à 0°C pendant une semaine.

L'argile synthétique étudiée est la laponite RDS (Industries Laporte) qui se différencie de la laponite RD par la présence de l'agent Na₄P₂O₇ qui écrante les charges de la laponite et augmente sa stabilité en phase aqueuse [Negrete-Herrera et al. 2006]. Les particules de laponite se présentent sous forme discoïde de diamètre = 250 Å et d'épaisseur = 9.1 Å. La laponite étant très sensible au pH et stable à pH = 10 [Mourchid et al. 1995] nous avons préparé toutes nos solutions à pH 10 par ajout de soude.

Les mélanges copolymère-laponite ont été préparés par ajout de la laponite en poudre aux solutions aqueuses de copolymère. La fraction massique de laponite dans les mélanges est définie par $W_L = m_{RDS}/(m_{RDS} + m_{F127} + m_{eau})$. Les fractions massiques étudiées varient entre 0 et 3%.

2.2. Mesures Calorimétriques

Les mesures de calorimétrie différentielle ont été réalisées à l'aide d'une micro-DSC (Multi-Cell 4100) commercialisée par TA Instruments.

Initialement un échantillon de solution (qq mg) est placé dans la cellule de mesure et maintenu à la température initiale fixée à 10°C, jusqu'à l'obtention de l'équilibre. L'échantillon est ensuite soumis à une rampe linéaire en température dans la gamme de température de 10°C à 50°C avec une vitesse de montée de 0,2°C/min. Plusieurs mesures ont été effectuées et ont permis de voir l'excellente répétitivité des mesures.

2.3. Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Carrimed CSL² 100 (rhéomètre à contrainte imposée). La géométrie de mesure utilisée est un cône-plan (diamètre 4cm, angle 1 degré). Le rhéomètre est équipé d'une cellule à effet Peltier sur la face inférieure de la géométrie de mesure permettant de contrôler la température de l'échantillon. Pour minimiser les effets d'évaporation un système anti évaporation a été placé sur le rhéomètre.

Le domaine linéaire a été déterminé en effectuant un balayage en contrainte et a permis de fixer la contrainte à 0,1Pa pour les mesures de balayage en température, la fréquence des oscillations a été fixée à 1Hz.

2.4. Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, Saclay). Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre PAXY avec des longueurs d'onde du faisceau incident de 4 et 6 Å et une distance échantillon-détecteur = 2 et 6.7m, permettant de couvrir un domaine de vecteur d'onde Q entre 0.006 et 0.3Å⁻¹. Les mesures ont été effectuées à température imposée à 31, 40 et 50°C. L'intensité diffusée est corrigée de la diffusion incohérente et exprimée en cm⁻¹.

3. Résultats

3.1. Analyse calorimétrique

Les résultats de la calorimétrie différentielle sont reportés sur la figure 1

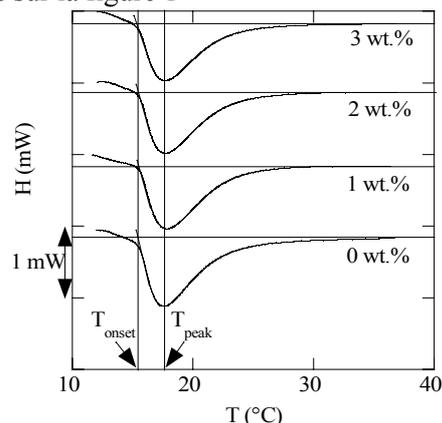


Figure 1. thermogramme des mélanges de Pluronic F127, $W_P = 16\%$ et laponite RDS, $W_L = 0, 1, 2$ et 3% . 1 division = 1 mW.

Pour les différents mélanges nous pouvons observer un large pic endothermique situé entre 15 et 25°C.

Ce pic est relié à la formation des micelles. La largeur du pic est liée à l'interdépendance entre la température et la quantité d'unimères en équilibre avec les micelles, elle est aussi dépendante de la polydispersité du copolymère.

Le processus de micéllisation peut être aussi bien caractérisé par la position du pic, T_{peak} , que par la température d'attaque, T_{onset} qui correspond à la température de début de micéllisation. La figure 1 permet de constater que ces températures ne sont pas affectées par l'ajout de particules de laponite. Nous pouvons noter que pour les différentes solutions étudiées : $T_{onset} \approx 15.4^\circ\text{C}$ et $T_{peak} \approx 17.5^\circ\text{C}$.

Une analyse plus poussée du pic endothermique de la figure 1 confirme l'adsorption de grandes quantités de chaînes de F127 sur la Laponite. Les changements d'enthalpie de micéllisation endothermiques ont été calculés en intégrant le flux de chaleur correspondant au pic et en le normalisant par rapport à l'unité de masse de la solution. La valeur obtenue est ensuite convertie en Joule / g de F127. Les résultats obtenus pour différentes concentrations de Laponite sont reportés dans le tableau 1.

W_L (%)	Enthalpie (J/g de F127)
0	27.9
1	26.3
2	22.6
3	21.3

Tableau 1. Enthalpie de micéllisation en fonction de la concentration en laponite pour les mélanges à $W_P = 16\%$.

Nous pouvons observer une diminution de l'enthalpie en fonction de l'ajout de laponite. La diminution de l'enthalpie de micéllisation en fonction de la concentration de Laponite est cohérente avec la diminution du nombre d'unimères impliqués dans la micéllisation et donc une augmentation du nombre d'unimères adsorbés.

3.2. Analyse rhéologique

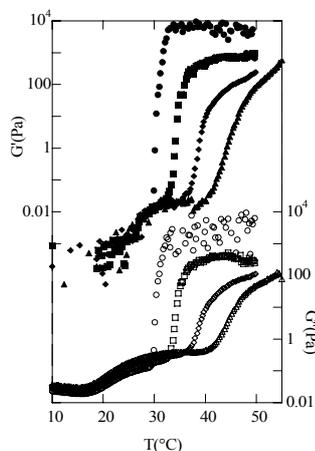


Figure 2. modules élastique (G' , symbole plein) et visqueux (G'' , symbole vide) pour une fréquence de 1 Hz et une contrainte de 0,1 Pa en fonction de la température pour les mélanges de Pluronic F127 à 16 % et laponite RDS à 0 (●, ○), 1 (■, □), 2 (◆, ◇), à 3% (▲, △).

Les mesures rhéologiques montrent clairement que l'augmentation de la température induit une transition d'un comportement fluide vers un comportement solide viscoélastique.

Les courbes de la figure 2 montrent l'apparition de 3 régions distinctes durant le balayage en température.

1) A très faibles températures les micelles ne se sont pas encore formées et la viscosité de la solution décroît exponentiellement (linéairement en représentation semi log). En rhéologie la température micellaire critique (CMT) est définie comme la température correspondant au minimum de viscosité (minimum de G'') [D. C. Pozzo et al. 2005]. Les courbes de G'' représentées sur la figure

2 nous permettent de situer la CMT autour de 17.5°C pour toutes les dispersions. Ce résultat montre bien le peu d'influence de l'ajout de laponite sur le processus de micéllisation et vient confirmer les résultats obtenus en DSC.

2) Au-delà de la CMT G' et G'' augmentent en fonction de la température, dans un premier temps lentement et ensuite abruptement. Nous pouvons constater que l'augmentation de G' et G'' est beaucoup plus abrupte pour la solution de copolymère pure en comparaison aux mélanges F127-RDS. Ce second régime identifie la température de gélification, T_g , qui correspond à la transition entre un régime de liquide viscoélastique ($G' < G''$) et un régime de solide viscoélastique ($G' > G''$). L'addition de particules de laponite induit une translation dans le processus de gélification vers des températures plus élevées. $T_g = 30, 34.5, 40$ et 48°C pour $W_P = 16\%$ et $W_L = 0, 1, 2$ et 3% respectivement.

3) Le troisième régime identifie la phase gel ($G' > G''$) dans laquelle les modules élastiques (G') et visqueux (G'') varient très peu en fonction de la température mais diminuent en fonction de l'ajout de laponite.

3.3. Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles

Les figures 3 a-c représentent les profils de l'intensité diffusée pour la solution de F127 pure à 16% et des les 3 mélanges étudiés ($W_P = 16\%$ et $W_L = 1, 2$ et 3%) dans du D2O. Les mesures ont été effectuées pour 3 températures : 20, 31 et 40°C .

Dans le cas du F127 pur, l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q et pour les différentes températures étudiées permet de voir :

1) L'existence d'un plateau pour les faibles valeurs de q représentatif de solutions homogènes à grande échelle.

2) Pour $T < 30^\circ\text{C}$, l'intensité diffusée est représentative d'une structure de type fluide. Lorsque la température augmente, le spectre obtenu correspond à une structure ordonnée représentée par l'apparition de pics de corrélation successifs (le 1er pic de corrélation est situé à $q_0 = 0.036 \text{ \AA}^{-1}$).

3) Lorsque la température croît entre 20 et 31°C la solution de F127 évolue vers une structure ordonnée, ce qui se traduit par l'augmentation de l'intensité du 1^{er} pic de corrélation et l'apparition du 3^{ème} et 4^{ème} pics de Bragg ($q \approx 0.058 \text{ \AA}^{-1}$) indiqués par des flèches sur les figures 3 b et c en encart.

Dans le cas des mélanges F127-Laponite RDS la figure 3a montre que l'addition de la laponite :

1) N'affecte pas le profil de diffusion des mélanges à 20°C par rapport à celui du copolymère pur. Il apparait évident que le pic de corrélation dans la

figure 3 est du aux corrélations intermicellaires du F127.

2) Provoque une augmentation de l'intensité aux faibles q pouvant être interprétée comme une augmentation des structures à grandes dimensions ou l'existence d'interactions attractives. Cet effet est visible pour toutes les températures étudiées.

3) Induit un élargissement des pics de corrélation pour $T \geq 30^\circ\text{C}$. Cet effet est associé à la décroissance de l'amplitude des pics de Bragg visible pour le 3ème pic de corrélation (voir figures en encart). Cette décroissance montre que l'ajout de la laponite empêche ou affaiblit la cristallisation des micelles.

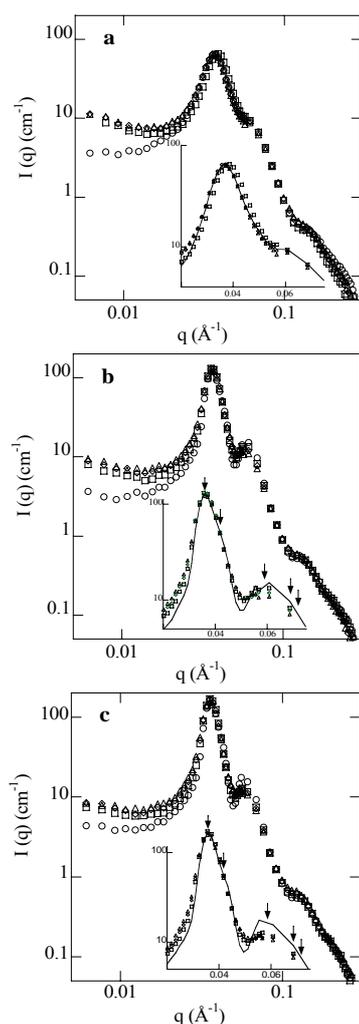


Figure 1. Spectre de diffusion pour les solutions à $W_p = 16\%$ et $W_L = 0$ (\circ), 1 (\square), 2 (\diamond) et 3% (Δ). (a): $T = 20^\circ\text{C}$; (b) $T = 31^\circ\text{C}$; (c) $T = 40^\circ\text{C}$. Les encarts représentent un zoom autour des pics de corrélation les lignes continues correspondent aux données des échantillons à $W_L = 0\%$ et les flèches pointant vers le bas (b et c) permettent de repérer la séquence de pics de corrélation pour un réseau fcc.

4. Conclusion

L'effet de l'ajout de particules de Laponite sur les propriétés structurales et rhéologiques de solutions

concentrées de F127 a été caractérisé par DNPA, DSC et rhéologie. Les résultats montrent qu'une quantité importante d'unimères est adsorbée sur les particules colloïdales de laponite. Cependant, l'effet de l'ajout de la laponite sur la structure des micelles caractérisée par la DNPA n'est pas visible en dessous de 30°C en raison des faibles variations de la fraction volumique des micelles. Au-dessus de 30°C , lorsque les micelles se structurent en réseau cristallin ordonné, l'ajout de la laponite provoque un désordre structural. En effet, l'adsorption du copolymère sur l'argile est très favorable et conduit à une réduction du nombre de micelles libres en solution. Elle permet donc de donner plus de volume libre au système entier et augmenter la température de gélification tout en abaissant considérablement les modules visqueux et élastiques (rhéologie) des solutions. De plus, l'analyse du pic endothermique (calorimétrie) confirme également cette hypothèse. L'aire sous le pic endothermique peut être décrite comme l'enthalpie des micelles qui est fortement corrélée avec la quantité de micelles formées. Celle-ci diminue avec l'ajout de la laponite.

Remerciements

Nous remercions le laboratoire Léon Brillouin (CNRS/CEA) pour nous avoir permis l'accès aux spectromètres de neutrons utilisées dans ce travail. Nous remercions tout particulièrement le Dr A. Lapp pour l'aide et l'assistance fournies durant les mesures.

5. Références

- Alexandridis, P., T. A. Hatton, *Colloids surf.*, A 1-2, 1-46 (1995)
- Cabane, B., K. Wong, P. Lindner, F. Lafuma, J. Rheol. 41, 531 (1997)
- Mortensen K.; Batsberg W.; Hvidt S. *Macromolecules* **2008**, 41, 1720-1727.
- Mourchid, A.; Delville, A.; Lambard, J.; Lecolier, E. and Levitz, P. *Langmuir* **1995**, 11, 1942-1950.
- Negrete-Herrera, N.; Putaux, J. L.; David, L.; Bourgeat-Lami, E. *Macromolecules* **2006**, 39, 9177-9184.
- Nelson, A. and T. Cosgrove, *Langmuir*, 21, 9176-9182 (2005).
- Pozzo, D. C., K. R. Hollabaugh and L. M. Walker, J. Rhel. 49(3), 759-782 (2005)
- Wu, C.; Liu, T.; Chu, B.; Schneider, K. D.; Graziano, V. *Macromolecules* **1997**, 30, 4574-4583.
- Zebrowski, J., V. Prasad, L. M. Walker, D. A. Weitz, *colloids Surf. A* 213, 189 (2003)

Elaboration et mise en forme de polymères nano-composites pour batteries au lithium

F. Bossard¹, N. El Kissi¹, F. Alloin², A. Dufresne³, J-Y. Sanchez², A. D'Apréa¹

¹Laboratoire de Rhéologie, Rue de la Piscine, 38402 Saint Martin d'Hères, France

²LEPMI - Rue de la Piscine, 38402 Saint Martin d'Hères France

³Pagora – Grenoble INP - Rue de la Papeterie 38402 Saint Martin d'Hères, France

Résumé : Des nanocomposites ont été préparés à partir d'une matrice de poly(oxyéthylène) PEO et des charges de whiskers de cellulose à haut facteur de forme. Les films nanocomposites ont été obtenus par coulée-évaporation d'une part, par extrusion d'autre part. Ils ont été caractérisés par microscopie, calorimétrie différentielle à balayage, thermogravimétrie, tenue mécanique et rhéométrie. Pour les films obtenus par coulée-évaporation, on a noté une stabilisation thermique des modules pour des températures supérieures à la température de fusion du PEO. Ce comportement est attribué à la formation d'un réseau rigide percolant de cellulose dans la matrice PEO, aboutissant à un comportement viscoplastique du nanocomposite. Pour les films extrudés, l'effet de renfort apporté par les whiskers est considérablement réduit, suggérant que ce procédé de mise en forme ne permet pas, ou limite, la formation du réseau rigide percolant de whiskers dans la matrice PEO. On a cherché à élucider ce comportement au moyen de caractérisations en microscopie, de mesures de tenue mécanique et de rhéométrie.

Mots-clé : films nanocomposite – whiskers – PEO – extrusion – coulée-évaporation – percolation - batteries lithium.

1. Introduction

Le PEO est largement étudié comme électrolyte polymère dans les batteries au lithium tout solide. Toutefois, son taux de cristallinité élevé restreint la conductivité ionique à température ambiante, alors qu'elle est suffisante au-dessus de la température de fusion du PEO. C'est alors la tenue mécanique du PEO qui est limitée. En vue d'y parer, la stratégie que nous avons choisie consiste en l'incorporation de charges organiques à haut facteur de forme, ce qui permet d'augmenter la tenue mécanique, même aux hautes températures, pour de très faibles taux de charges. Ce gain en propriétés mécaniques permet de réduire l'épaisseur de l'électrolyte, donc la chute ohmique associée, sans compromettre la sécurité de la batterie. Cette addition de charges doit s'accompagner d'un maintien des propriétés de conductivité ionique. Des études prometteuses ont été réalisées précédemment sur l'élaboration de matériaux innovants, composés d'une matrice polyéther et de nanocristaux de cellulose extraits du tunicier [1,2], utilisés comme renfort mécanique. Ceux-ci ont ouvert cette voie de recherche. L'utilisation de charges naturelles présente de nombreux avantages : faible densité, faible coût, caractère renouvelable et biodégradable et leur haute résistance spécifique.

Dans cette étude, des whiskers de ramie ont été incorporés comme phase de renfort dans une matrice PEO. L'influence de ce renfort cellulosique sur les performances finales de l'électrolyte et les interactions whiskers-PEO, qui constituent un facteur déterminant de l'évolution des comportements thermique, mécanique et

rhéologique de ces composites, a été évaluée.

La fabrication de membranes nanocomposites a été développée selon deux procédés de mise en forme: coulée-évaporation et extrusion. Le premier procédé permet de fabriquer des films très performants à petite échelle. Le second, l'extrusion, davantage adapté à la fabrication industrielle, permet de produire de grandes quantités de matière à faible coût. La stratégie de cette étude vise à la compréhension, la comparaison, et la valorisation de chacun de ces deux procédés. Cette comparaison est d'autant plus intéressante que l'extrusion a été peu étudiée [3,4] pour élaborer des matériaux nanocomposites à renfort cellulosique, en raison de la difficulté de fabrication à moyenne échelle et à leur tendance à l'agrégation.

2. Films composites - Méthodes de caractérisation

2.1 Matériaux et films nanocomposites.

Un poly(oxyéthylène) PEO de haute masse ($M_w = 5 \times 10^6$ g.mol⁻¹) a été utilisé.

Les whiskers de cellulose ont été préparés à partir de fibres de ramie selon la procédure développée par Habibi et Dufresne [5]. On obtient ainsi une suspension aqueuse de bâtonnets de whiskers dont les dimensions caractéristiques, mesurées par TEM sont un diamètre moyen d de 6-8 nm et une longueur L de 150-250 nm. Le facteur de forme moyen, L/d et la surface spécifique de ces whiskers sont estimés proches de 28 ± 12 et $380 \pm 38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivement, la densité de la cellulose étant évaluée à 1.5 g.cm^{-3} .

Les films par coulée-évaporation sont obtenus en mélangeant la suspension aqueuse de whiskers de ramie et le PEO dispersé au préalable dans quelques ml de méthanol. Différents taux de charge sont considérés : 0, 3, 6, 10, 20 et 30% en poids sec. Cette suspension est agitée pendant quatre jours à température ambiante et à l'abri de la lumière puis coulée sous vide dans des moules en Téflon, et séchée sous argon à 40°C pendant 3 semaines. Les films obtenus sont ensuite séchés sous vide pendant une semaine, la température atteignant alors 75°C. L'épaisseur finale des films est de l'ordre de 200-300 µm.

Les films extrudés sont obtenus à partir d'une suspension de PEO à 6% en poids de ramie, préparée selon la procédure décrite ci-dessus. Cette suspension est ensuite dégazée sous vide puis lyophilisée. La poudre ainsi obtenue est extrudée sous balayage d'azote et à 180°C, dans un mélangeur bi-vis, le microcompounder DSM, équipé d'une filière plate de 0.6 mm d'entrefer et 1 cm de longueur, et d'une calandreuse. L'épaisseur finale des films est d'environ 400 µm

2.2 Méthodes de caractérisation

Nous avons utilisé les microscopes électroniques à balayage et en transmission en vue d'analyser la morphologie et la microstructure des films chargés.

L'analyse thermique est réalisée par DSC. Les échantillons sont chauffés de -100 à +100°C, puis refroidis jusqu'à 0°C à une vitesse de 10°C/min. La dégradation des films est étudiée au moyen d'une analyse thermogravimétrique, l'échantillon de 10mg étant amené à 500°C, à une vitesse de 10°C/min, sous air.

Un spectromètre est utilisé pour déterminer la tenue mécanique des films chargés. Les caractérisations sont réalisées dans le domaine de comportement linéaire, les mesures du module E' , sont réalisées entre -100 et 150°C avec un balayage en température de 2°C min⁻¹.

Pour finir, le comportement en écoulement est caractérisé sur un rhéomètre ARG2 à déformation contrôlée, à 90°C et sous balayage d'azote. Les modules G' et G'' , sont mesurés dans le domaine de comportement linéaire. Des mesures de fluage sont également réalisées sur les films obtenus par coulée-évaporation et par extrusion.

3. Films obtenus par coulée-évaporation

3.1 Morphologie

Les observations MEB de la surface des films obtenus par coulée-évaporation avec la solution de PEO et le nanocomposite PEO/ ramie à 6 wt% de ramie sont représentées en figure 1a et 1b respectivement.

Le PEO non chargé présente une surface homogène ; la surface du film nanocomposite est plus chaotique,

caractérisée par une dispersion homogène de points blancs. Leurs dimensions sont plus élevées que celles d'un whiskers isolé. En fait, il a été montré qu'ils résultent d'effets de charges électriques augmentant la section apparente des whiskers [6].

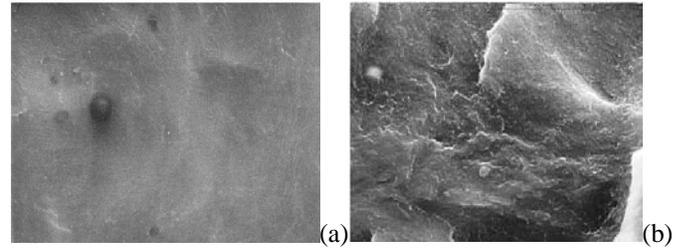


Figure 1: Observations au MEB de la surface des films obtenus par coulée-évaporation pour a) le PEO non chargé et b) le nanocomposite PEO/ramie à 6 wt% de whiskers.

3.2 Caractérisation thermique

3.2.1. Fusion et cristallisation

Les températures de fusion et de cristallisation diminuent lorsque le taux de whiskers augmente (figure 2).

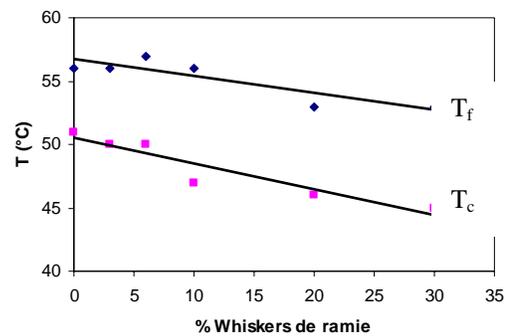


Figure 2: Températures de fusion et de cristallisation du film nanocomposite en fonction du % de whiskers de ramie.

Ce résultat est en accord avec les travaux de Azizi Samir et al. [7] sur des PEO renforcés avec des whiskers de tunicier. Pour la température de fusion, il est attribué à deux effets conjoints : i) interaction moléculaire à travers des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles présents à la surface des whiskers et les groupements éther du PEO et ii) entrave de la croissance cristalline du PEO du fait de la présence des charges. La diminution de la température de cristallisation peut être attribuée quant à elle à un effet d'anti-nucléation provoqué par la charge, l'affinité PEO/cellulose limitant la mobilité des chaînes de polymère.

3.2.2. Dégradation

La figure 3 montre les courbes de perte de masse en fonction de la température pour le polymère, les charges et les films nanocomposites associés.

Pour la matrice polymère, la dégradation commence à

205°C et est achevé à 400°C. La dégradation de la ramie se produit selon deux processus. Le premier vers 270°C ; le second à haute température, vers 400°C, chacun de ces processus étant associé à des dégradations spécifiques en accord avec [8, 9].

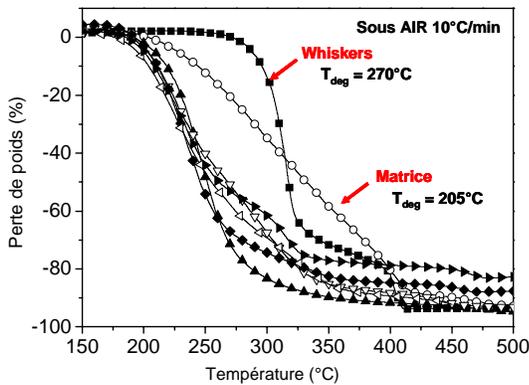


Figure 3: Perte de masse pour le PEO non chargé (○), les whiskers de ramie (■) et les films nanocomposites renforcés à 3 (▲), 6 (▽), 10 (◆), 20 (▷) et 30 wt% (◀) de whiskers de ramie, en fonction de la température. Essais réalisés sous air.

Pour les films composites, on note une baisse significative de la température de dégradation, 25 à 30°C plus faible que pour la matrice. Cet effet est effectif dès les faibles taux de charge. La cinétique de dégradation est quant à elle accélérée, la dégradation étant achevée à 300°C pour les films composites ; il fallait atteindre 400°C pour la dégradation complète de la matrice. La présence des whiskers de cellulose affecte la stabilité de la matrice, bien que la dégradation de la cellulose seule n'intervienne qu'à partir de 270°C. Nous avons montré, mais cela dépasse le cadre de ce résumé, que cet effet était associé à la présence d'acide à la surface des whiskers, qui affecte nettement la stabilité thermique du PEO [10].

3.3 Tenue mécanique

La variation du module de conservation en fonction de la température pour les films de PEO et les films nanocomposites associés est représentée en figure 4. Le comportement de la matrice est typique d'un polymère semi-cristallin, caractérisé par un effondrement du module à 70°C, correspondant à la température de fusion.

L'effet notable apporté par l'incorporation de la ramie est la stabilisation thermique du module au-delà de la température de fusion du PEO et jusqu'à 100°C environ. Par ailleurs, la valeur du module à haute température est d'autant plus élevée que la concentration en ramie augmente. Nous avons montré que cet effet est compatible avec la formation d'un réseau rigide percolant de whiskers dans la matrice polymère, du fait de liaisons

hydrogène fortes entre les whiskers [1].

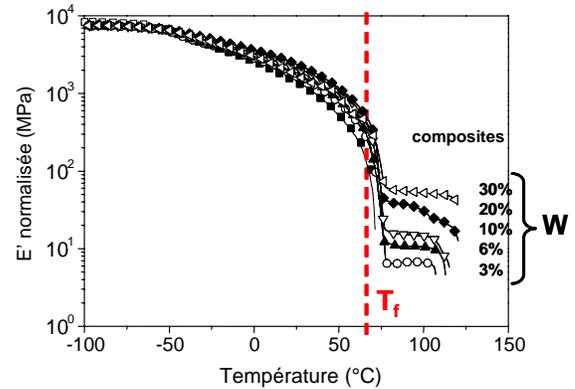


Figure 4: Module de conservation E' en fonction de la température pour les films obtenus par coulée-évaporation pour le PEO (■) et les nanocomposites à 3 (○), 6 (▲), 10 (▽), 20 (◆) et 30 wt% (◀) de whiskers de ramie.

4. Effet du procédé de mise en forme

Des films PEO/Ramie à 6% en poids ont été mis en forme par extrusion. L'impact de ce procédé, sur les propriétés thermiques et de tenue mécanique notamment, est analysé en comparant les résultats obtenus sur le film extrudé d'une part, le film coulée-évacué d'autre part.

4.1. Propriétés mécaniques

Les résultats des mesures de DMA sont représentés en figure 5 pour les films PEO/ramie à 6%, obtenus par coulée-évaporation et par extrusion. Pour les films extrudés les mesures sont réalisées dans la direction d'extrusion et dans la direction transversale à l'extrusion.

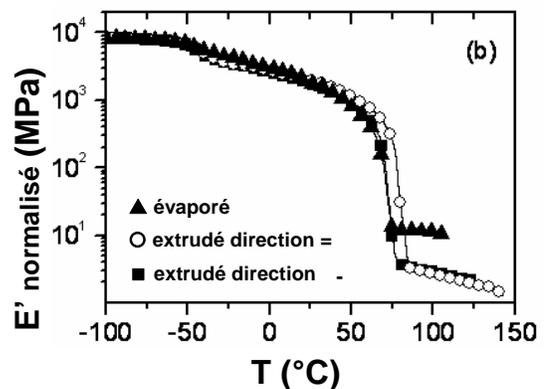


Figure 5: Module de conservation en fonction de la température pour les films PEO/ramie à 6% obtenus par coulée-évaporation (▲), par extrusion dans la direction de l'extrusion (○) et dans la direction transversale (■)

Les résultats montrent que la stabilisation thermique du module, au-delà de la température de fusion de la matrice polymère, est maintenue par l'extrusion. Elle est cependant moindre que pour les films obtenus par coulée-évaporation. Par ailleurs, l'extrusion n'induit pas d'effet

d'orientation des whiskers, les propriétés mécaniques des films étant similaires dans les deux directions d'extrusion testées.

4.2. Morphologie des whiskers après extrusion

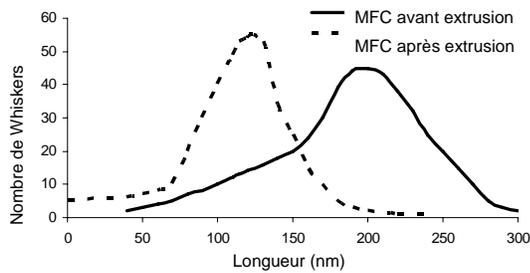


Figure 6: Distribution de longueur des charges de whiskers mesurée par microscopie électronique en transmission

Les observations en MEB montre que l'extrusion entraîne la formation d'agrégats de whiskers. L'observation au MET d'une suspension de ramie et d'un nanocomposite PEO/ramie à 6% a permis de mesurer la taille des whiskers avant et après extrusion (Figure 6).

Il apparaît clairement que ce procédé provoque une diminution de la longueur moyenne des charges, de 200 nm avant extrusion à 120 nm après extrusion. Par ailleurs, la distribution des longueurs est plus étroite après extrusion, attestant d'une amélioration de la monodispersité. Le même effet a été relevé sur les diamètres. L'impact des variations de longueur et de diamètre, du fait de l'extrusion, étant similaire, l'effet de ce procédé sur le facteur de forme est quasi nul.

4.3. Propriétés en écoulement

Des mesures de rhéométrie en régime linéaire et en fluage ont été réalisées. On voit en figure 7 les résultats de fluage obtenus sur les nanocomposites PEO/ramie à 6% obtenus par extrusion et par coulée-évaporation. Pour les films coulés, la déformation atteint un plateau au bout de 1500 s, attestant d'un comportement viscoplastique. Pour le film extrudé, la déformation augmente continûment.

Ce résultat peut être attribué à deux effets : i) une diminution de la masse du PEO à travers la dégradation mécanique des chaînes du fait de l'extrusion [12], ii) la dégradation mécanique des whiskers et la formation d'agrégats, révélées par la microscopie, qui réduisent les possibilités de percolation des whiskers.

5. Conclusion

Des films nanocomposites à matrice PEO renforcée par des whiskers de ramie ont été obtenus par coulée-évaporation et par extrusion. Le résultat essentiel tient à l'amélioration sensible de la tenue mécanique des films

nanocomposites dès les faibles taux de charge.

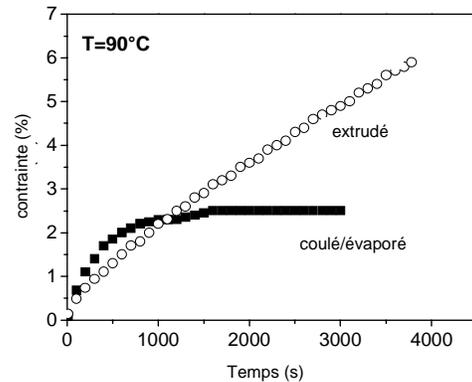


Figure 7: Fluage ($\tau = 5 \mu\text{Nm}$) pour les nanocomposites PEO/ramie à 6% obtenus par extrusion (○) et coulée-évaporation (■) à 90°C sous azote.

Les films obtenus par coulée-évaporation révèlent un renfort mécanique spectaculaire, au delà de la température de fusion de la matrice. Les mesures de rhéométrie mettent en évidence le comportement viscoplastique de ces films nanocomposites. Ces effets ont été reliés à la formation d'un réseau percolant de whiskers à travers les liaisons hydrogène entre whiskers.

L'analyse microstructurale des films nanocomposites obtenus par extrusion a montré une tendance à l'agrégation ainsi qu'une diminution de la dimension des charges. La tenue mécanique obtenue à haute température est plus faible que pour les films obtenus par coulée-évaporation. Par ailleurs, le comportement en écoulement est viscoélastique, attestant d'une cohésion faible entre whiskers. Il apparaît donc que, du fait de l'extrusion, les phénomènes de percolation et la formation du réseau de whiskers sont limités.

Références

- 1) Azizi Samir, M.A.S.; Alloin, F.; Sanchez, J.-Y.; El Kissi, N.; Dufresne, A. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1386
- 2) Favier, V.; Canova, G.R.; Cavailé, J.Y.; Chanzy, H.; Dufresne, A.; Gauthier, C. *Polym. Adv. Technol.*, **1995**, *6*, 351
- 3) Oksman, K.; Mathew, A.P.; Bondeson, D.; Kvien, I. *Compos. Sci. Technol.*, **2006**, *66*, 2776
- 4) Bondeson, D.; Oksman, K. *Composites Part A*, **2007**, *38*, 2486
- 5) Habibi, Y.; Dufresne, A. *Biomacromolecules*, **2008**, *9*, 1974
- 6) Anglés M.N., Dufresne A., *Macromolecule*, **2000**, *33*, 8344
- 7) Azizi Samir, M.A.S.; Alloin, F.; Sanchez, J.-Y.; Dufresne, A. *Polymer*, **2004**, *45*, 4149
- 8) Soares, S.; Camino, G.; Levchik, S. *Polym. Degrad. and Stab.*, **1995**, *49*, 275
- 9) Alvarez, V.; Terenzi, A.; Kenny, J.M.; Vazquez, A. *Polym. Eng. and Sci.*, **2004**, *44*, 1907
- 10) Chauvin, C.; Alloin, F.; Iojoiu, C.; Sanchez, J.-Y. *Electrochimica Acta*, **2006**, *51*, 5876
- 11) Takayanagi, M.; Uemura, S.; Minami, S. *J. of Polym. Sci C*, **1964**, *5*, 113
- 12) Bossard, F.; El Kissi, N.; D'Apréa, A.; Alloin, A.; Sanchez, J.-Y.; Dufresne, A., *Rheol. Acta*, **2010**, *49*, 529

Modélisation du comportement rhéologique des suspensions de NTC

C. Cruz¹, F. Chinesta², G. Régier¹ et M. Mackley³

¹ Laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM, UMR CNRS 8006, Arts et Métiers ParisTech, 151 bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France;

² EADS Corporate International Chair, Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noë - BP 92101, 44321 Nantes, France

³ Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, Pembroke Street, CB2 3RA, Cambridge, UK

Résumé : Lorsqu'une suspension diluée de nanotubes de carbone (NTC) fonctionnalisés est soumise à un cisaillement simple, un comportement rhéo-fluidifiant est observé. Ce comportement rhéologique est correctement modélisable à travers d'un modèle d'orientation du type Fokker-Planck. Par ailleurs, lorsque cette suspension est soumise à un essai dynamique dans le cadre de viscoélasticité linéaire, une réponse élastique non négligeable est observée dans l'intervalle de fréquences testé. Dans ce cas, le modèle d'orientation du type Fokker-Planck n'est pas capable de prédire l'élasticité observée. L'origine physique de cette réponse élastique a suscité plusieurs hypothèses : la formation d'un faible réseau élastique, la répulsion électrostatique entre nanotubes et aussi la flexion des nanotubes. A travers des simulations en Dynamique Brownienne nous montrons qu'un modèle de filament semi-flexible prenant en compte les défauts structuraux dans la structure des NTC peut rendre compte de la contribution viscoélastique trouvée lors des sollicitations dynamiques.

Mots-clé : Nanotubes de carbone, équation de Fokker-Planck, Dynamique Brownienne

1. Introduction

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des cylindres constitués par des feuillets de graphite enroulés. Leur diamètre oscille entre 0.4 nm et quelques nanomètres et leur longueur peut atteindre plusieurs millimètres [1]. Ces matériaux exhibent une excellente performance mécanique et des intéressantes propriétés de conduction thermique et électrique [2]. Des nombreuses applications envisagées avec ces matériaux passent par une mise en suspension des NTC à l'intérieur d'une matrice suivi par un procédé de transformation en phase liquide. En termes de qualité du produit une dispersion homogène des NTC est très souhaitable, cependant les NTC ont une basse solubilité dans la plupart de solvants et l'obtention d'une suspension est souvent difficile [3]. Afin de promouvoir leur dispersion, les NTC sont souvent soumis à une fonctionnalisation chimique sur leur paroi extérieure [4]. Ce travail est dédié particulièrement à la modélisation du comportement rhéologique des suspensions diluées des NTC mono-paroi fonctionnalisés à l'intérieur d'une résine newtonienne.

2. Cisaillement simple

Les courbes expérimentales de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de NTC mono-paroi fonctionnalisés et non-fonctionnalisés à l'intérieur d'une résine époxy exhibent un comportement rhéo-fluidifiant [5]. Pour la même charge de NTC (0.33wt%) l'augmentation de la viscosité apparente est beaucoup plus importante pour les NTC non-

fonctionnalisés que pour ceux fonctionnalisés. Ce fait est explicable par l'existence des micro-agrégats dans la suspension de NTC non-fonctionnalisés. Pour les deux cas une diminution progressive de la viscosité jusqu'à la viscosité de la matrice est observé au fur et à mesure que le taux de cisaillement augmente. Les phénomènes physiques utilisés pour modéliser ce comportement rhéologique sont l'orientation des NTC donnée par l'écoulement imposé et la diffusion des NTC due à l'interaction thermique (stochastique) avec le solvant. Dans le modèle les NTC sont supposés comme des fibres avec un rapport de forme élevé. Mathématiquement, la fonction de distribution d'orientation des NTC est donnée par une équation de Fokker-Planck (FP), au lieu d'utiliser les approximations de fermeture des tenseurs d'orientation. Dans cette modélisation les interactions nanotube-nanotube sont représentées par un coefficient effectif de diffusion.

2.1 Formulation mathématique

La microstructure de la suspension de NTC est décrite par un tenseur d'orientation. Nous supposons que les NTC sont des fibres ellipsoïdales rigides et que la cinématique de la suspension est donnée par un gradient de vitesses homogène $\nabla \mathbf{v}(\mathbf{x})$. Si \mathbf{p} représente le vecteur unitaire aligné dans la direction de la fibre alors son évolution dans le temps est donné par l'équation de Jefferey [6]:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{p} + k\mathbf{D} - k(\mathbf{D} : (\mathbf{p} \otimes \mathbf{p}))\mathbf{p} \quad (1)$$

où k est un facteur de forme, $\mathbf{\Omega}$ est le tenseur de vorticité et \mathbf{D} est le tenseur de taux de déformation. Afin de formuler un modèle mesoscopique nous introduisons la fonction de distribution d'orientation $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ comme dans les approches de théorie cinétique. L'évolution de la fonction de distribution d'orientation est gouvernée par l'équation de Fokker-Planck :

$$\frac{d\psi}{dt} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \left(\frac{d\mathbf{p}}{dt} \psi \right) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \left(D_r \frac{d\psi}{d\mathbf{p}} \right) \quad (2)$$

où le champ d'advection $d\mathbf{p}/dt$ est donné par l'équation de Jefferey ( quation 1) et $d\psi/dt$ est le dérivé matériel :

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \psi \quad (3)$$

Le coefficient de diffusion D_r en (2) est un paramètre ajustable du modèle qui tient compte des effets d'orientation et de dispersion aléatoire. Etant donné que la cinématique imposée induit une distribution homogène, le dérivé matériel est réduit au dérivé partiel. Par ailleurs, la contribution au tenseur de contraintes des fibres à rapport de forme élevé est définie par [7] :

$$\boldsymbol{\tau}_f = 2\eta N_p \left({}^4\mathbf{a} : \mathbf{D} \right) + \beta D_r \left({}^2\mathbf{a} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right) \quad (4)$$

où η est la viscosité du solvant, N_p est un coefficient dépendant de la concentration et du rapport de forme des fibres, β est une constante, ${}^2\mathbf{a}$ et ${}^4\mathbf{a}$ sont les tenseurs d'orientation de deuxième et quatrième ordre respectivement et \mathbf{I} est la matrice identité. Dans le cadre d'un cisaillement simple la contribution des forces stochastiques (deuxième terme dans l'équation 4) est négligeable en comparaison avec le terme visqueux et, en conséquence, la contrainte au cisaillement peut être écrite de la façon suivante :

$$\tau_{12} = \eta \dot{\gamma} + 2\eta N_p a_{1212} \dot{\gamma} \quad (5)$$

2.2 Ajustement du modèle

Le modèle d'orientation FP a été appliqué au cas de suspensions de NTC fonctionnalisés dans le régime de concentration dilué (0.05wt% et 0.2wt%) et semi-dilué (0.33wt% et 0.5wt%). La viscosité apparente dans le modèle est contrôlée par deux paramètres principaux : N_p et D_r . L'ajustement a fait apparaître $D_r = 0.005 \text{ s}^{-1}$, qui est du même ordre de grandeur que la prédiction théorique du coefficient de diffusion Brownienne pour un NTC. N_p , comme attendu, est directement proportionnel à la concentration de NTC dans la suspension. En résumé, le modèle valide l'hypothèse que le phénomène responsable du comportement rhéo-fluidifiant de la suspension est dû au fort alignement des NTC dans la direction de

l'écoulement. Cependant, ce modèle ne décrit pas de façon satisfaisante le comportement rhéo-fluidifiant de suspensions de NTC non-fonctionnalisés d  à la présence d'agrégats optiquement observables. Un modèle plus complexe d'agrégation/orientation (A/O) rend compte des mesures rhéologiques obtenus dans ce cas [8].

3. Cisaillement dynamique en viscoélasticité linéaire

La contribution des NTC fonctionnalisés au module complexe d'une suspension chargée au 0.2wt% exhibe une réponse élastique non négligeable dans l'intervalle de fréquences testé (0.1rad/s – 100rad/s). Etant donné que la réponse élastique de la matrice est négligeable ($G'_{\text{epoxy}} \sim 0$) nous constatons une importante contribution élastique provenant de la présence des NTC. Cette évolution du module de conservation en fonction de la fréquence est cohérente avec d'autres résultats expérimentaux [9]. Cependant, ce comportement ne correspond pas à une contribution du type Maxwell qui est normalement attendue pour des fibres rigides Browniennes (modèle physique utilisé dans le cas de cisaillement simple). Dans ce contexte, le modèle d'orientation du type Fokker-Planck n'est pas satisfaisant car les données expérimentales ne peuvent être reproduites qu'en utilisant une relation empirique du coefficient de diffusion en fonction de la fréquence appliquée. D'autres explications physiques, au-delà de celles inclus dans le modèle d'orientation, doivent être considérées pour tenir compte des mesures faites. Entre les hypothèses postulées on compte l'existence d'un faible réseau de NTC et la flexion des NTC sous certaines conditions d'écoulement. Nous partons de cette dernière piste pour formuler un modèle physique plus détaillé de NTC basés sur deux faits expérimentaux :

- l'observation directe de la flexion des NTC fonctionnalisés par action thermique à l'intérieur d'une suspension aqueuse [10],
- l'observation fréquente des tortuosités dans les images de NTC prises par STEM, TEM et AFM et qui sont explicables par l'existence naturelle des défauts topologiques dans la structure des NTC [11].

De cette manière nous proposons un modèle de filament semi-flexible avec une configuration d'équilibre non-rectiligne pour représenter les NTC fonctionnalisés. Pour étudier la réponse dynamique du modèle nous utilisons une approche par Dynamique Brownienne (DB). Pour cela, le modèle de filament semi-flexible a été discr tiss  par un système multi-barres composé de n billes avec position \mathbf{r}_i , connectées par $n-1$ barres rigides de longueur a . Les billes sont considérées comme les points de résistance hydrodynamique, à l'image de la plupart des

modèles mécaniques en théorie cinétique de polymères. Les barres sont supposées infiniment rigides. Un potentiel de flexion inter-barres tient compte de la raideur en flexion des NTC.

3.1 Formulation mathématique

L'évolution cinématique du modèle multi-barres est donnée, d'une part, par la solution de n bilans des forces établis sur chacune des n billes du système :

$$\mathbf{0} = \mathbf{F}_i^d + \mathbf{F}_i^b + \mathbf{F}_i^\phi - \mathbf{n}_{ij}\lambda_j \text{ pour } i=1\dots n \text{ et } j=1\dots n-1 \quad (6)$$

où \mathbf{F}_i^d est la force hydrodynamique dans la bille i , \mathbf{F}_i^b est la force Brownienne dans la bille i , \mathbf{F}_i^ϕ est la force du potentiel de flexion dans la bille i et λ_j est une force de tension associée à la barre qui connecte les billes j et $j+1$. L'opérateur \mathbf{n}_{ij} est défini par :

$$\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{u}_j (\delta_{i,j+1} - \delta_{i,j}) \quad (7)$$

$$\mathbf{u}_j = (\mathbf{r}_{j+1} - \mathbf{r}_j) / a \quad (8)$$

où \mathbf{u}_j est un vecteur colinéaire à la barre qui connecte les billes j et $j+1$. D'autre part, nous avons $n-1$ équations qui décrivent l'inextensibilité des $n-1$ barres :

$$\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{u}_i - \dot{\mathbf{r}}_{i+1} \cdot \mathbf{u}_i = 0 \quad (9)$$

où $\dot{\mathbf{r}}_i$ est la vitesse instantanée de la bille i . La force hydrodynamique \mathbf{F}_i^d est donné par :

$$\mathbf{F}_i^d = \zeta (\mathbf{D} \cdot \mathbf{r}_i - \dot{\mathbf{r}}_i) \quad (10)$$

où ζ est le coefficient local de friction et \mathbf{D} est le tenseur de taux de déformation. L'ensemble de forces stochastiques suit une distribution Gaussien, définie par les moments suivants :

$$\langle \mathbf{F}_i^b(t) \rangle = \mathbf{0} \quad (11)$$

$$\langle \mathbf{F}_i^b(t) \otimes \mathbf{F}_j^b(t') \rangle = \frac{2\zeta k_B T}{\Delta t} \mathbf{I} \quad (12)$$

La présence de restrictions dans les directions des barres rigides requiert une projection géométrique des forces générées de façon aléatoire (équations 11 et 12) donnée par [12]:

$$\mathbf{0} = \mathbf{F}_i^b \cdot \mathbf{n}_{ij} \text{ pour } j=1\dots n-1 \quad (13)$$

Le potentiel de flexion pour une configuration d'équilibre non-rectiligne présente la forme suivante :

$$\phi = -\frac{K_b}{a} \sum_{i=2}^{n-1} \mathbf{Z}_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_{i-1} = -\frac{K_b}{a} \sum_{i=2}^{n-1} \mathbf{u}'_i \cdot \mathbf{u}_{i-1} \quad (14)$$

où K_b est une constante de rigidité, \mathbf{Z}_i est un opérateur de rotation qui aligné les barres pour la configuration d'équilibre et \mathbf{u}'_i est le vecteur ayant subi la rotation $\mathbf{Z}_i \mathbf{u}_i$. En conséquence, l'expression de la force de flexion devient:

$$\mathbf{F}_k^\phi = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{K_b}{a} \sum_{i=2}^{n-1} \frac{\partial (\mathbf{u}'_i \cdot \mathbf{u}_{i-1})}{\partial \mathbf{r}_k} \quad (15)$$

Finalement, l'introduction des forces provenant du potentiel interne de flexion dans l'équation 6 nécessite une contre-rotation afin de tenir compte de la configuration réelle du système.

Un schéma d'intégration explicite est implémenté pour computer l'évolution cinématique du modèle multi-barres. Pour calculer la contribution des NTC au tenseur de contraintes nous utilisons l'expression de Kramers-Kirkwood dans un schéma semi-implicite :

$$\boldsymbol{\tau} = \eta \dot{\boldsymbol{\gamma}} + c \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{R}_i^{t+\Delta t} \otimes \mathbf{F}_i^{d,t+\Delta t} \rangle \quad (16)$$

où c est le nombre de NTC par volume et $\mathbf{R}_v = \mathbf{r}_v - \mathbf{r}_c$ est la position relative de la bille v par rapport au centre de masse \mathbf{r}_c de la chaîne.

2.2 Exploitation du modèle

La formulation mathématique précédente a été implémentée en 2D dans un algorithme pour émuler un essai dynamique en mode de balayage en fréquence. Le modèle et l'algorithme ont été validés de façon satisfaisante pour le cas d'un système à deux barres en libre rotation (trimer) dont la solution analytique est connue [13]. Une ample gamme de réponses dynamiques est obtenue dans les simulations en DB en variant les configurations à l'équilibre, les valeurs de la constante de rigidité et le nombre de barres constitutives. Dans le cas d'un modèle à deux barres, les réponses dynamiques d'un système en libre rotation, en rotation non-libre rectiligne (à l'équilibre) et en rotation non-libre non-rectiligne (à l'équilibre) sont comparées dans la Figure 1. Nous constatons l'apparition des nouveaux processus de relaxation aux fréquences intermédiaires quand la constante de rigidité est plus importante que le coefficient thermique ($K_b > k_B T$). Par ailleurs, nous observons que l'évolution du module de conservation en fonction de la fréquence varie de façon substantielle selon que la configuration à l'équilibre est rectiligne ou pas.

Les simulations en DB ont montré que la fréquence caractéristique à laquelle l'élasticité intermédiaire est activée augmente avec l'incrément de la constante de rigidité. D'autre part, l'intensité de l'élasticité activée et

l'intervalle de fréquences associé varie aussi de façon directe avec la constante de rigidité.

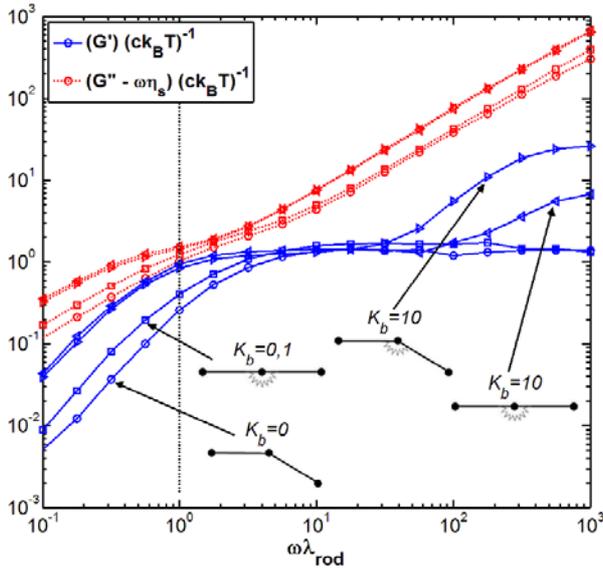


Figure 1. Prédications en DB du module complexe en fonction de la fréquence pour systèmes à deux barres : en rotation libre, en rotation non libre rectiligne ($K_b=0.1$ et $K_b=10$) et en rotation non libre non rectiligne ($K_b=10$). Paramètres en DB : $k_B T=0.1$, $\zeta=1$, $a=1$, $c=1$, $\gamma_0=1$.

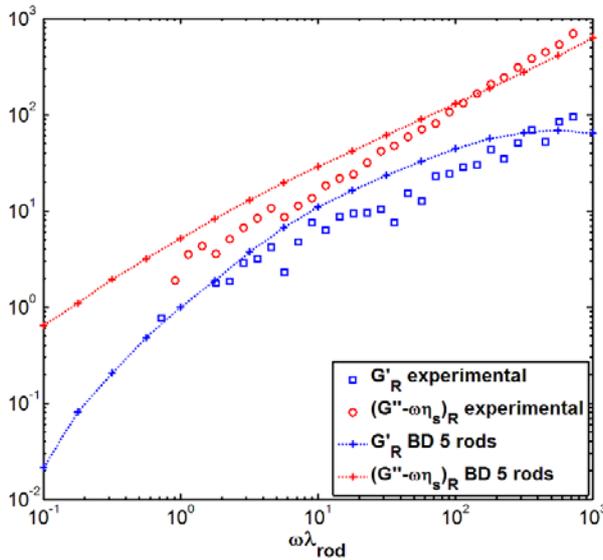


Figure 2. Comparaison entre la réponse dynamique expérimentale (0.2wt% NTC) et celle prédite par DB pour un système à 5 barres avec configuration non-rectiligne à l'équilibre.

Finalement, nous avons trouvé que le nombre de barres dans le modèle (qui est fonction directe de la flexibilité et de la densité linéaire de défauts dans la structure du NTC) modifie de manière importante la réponse dynamique du système, notamment le module de conservation. Pour un nombre plus important de barres, un incrément plus important de G' et une pente supérieure de G' en fonction de la fréquence sont obtenus. Une comparaison en échelle

réduite entre les données expérimentales et une prédiction par DB (modèle à 5 barres avec configuration non-rectiligne à l'équilibre) est présentée dans la Figure 2.

4. Conclusions

Basés sur les prédictions du modèle du type FP l'orientation préférentielle des NTC dans la direction de l'écoulement est le phénomène responsable de la réduction de la viscosité apparente lorsque leurs suspensions diluées sont cisillées. D'autre part, les simulations par DB montrent que la structure courbée des NTC due à la présence de défauts structuraux combinée avec la flexibilité intrinsèque du NTC peuvent expliquer l'apparition d'une contribution élastique non-négligeable lorsque leurs suspensions sont soumises à des essais dynamiques de petite amplitude.

4. Références

- [1] Pan ZW, Xie SS, Chang BH, Wang CY, Lu L, Liu W, Zhou WY, Li WZ, Qian LX. Very long carbon nanotubes. *Nature*, 394, 631-632 (1998).
- [2] Dresselhaus MS, Dai H. Carbon nanotubes : continued innovations and challenges. *MRS Bull.*, 29, 237-243 (2004).
- [3] Clavert P. Nanotubes composites: A recipe for strength. *Nature (London)*, 399, 210-211 (1999).
- [4] Dyke CA, Tour JM. Overcoming the insolubility of carbon nanotubes through high degrees of side-wall functionalization. *Chem. Eur. J.*, 10, 812-817 (2004).
- [5] Ma AWK, Chinesta F, Mackley MR. The rheology and modelling of chemical treated carbon nanotubes suspensions. *J. Rheol.*, 53(3), 547-573 (2009).
- [6] Jefferey GB. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 102:161-179 (1922).
- [7] Batchelor GK. The stress generated in a nondilute suspension of elongated particles by pure straining motion. *J. Fluid Mech.*, 46:813-829 (1971).
- [8] Ma AWK, Chinesta F, Ammar A, Mackley MR. Rheological modelling of carbon nanotube aggregate suspensions. *J. Rheol.*, 52:1311-1330 (2008).
- [9] Song YK, Youn JR. influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. *Carbon*, 43:1378-1385 (2005).
- [10] Tsybolski DA, Bachilo SM, Weisman RB. Versatil visualisation on individual single-walled carbon nanotubes with near-infrared fluorescence microscopy. *Nano Lett.*, 5, 975-979 (2005).
- [11] Lijima S, Ichihashi T, Ando Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, 356, 776-778 (1992).
- [12] Fixman M. Simulation of polymer dynamics. I. General theory. *J. Chem. Phys.*, 69, 1527-1537 (1978).
- [13] Hassager O. Kinetic theory and rheology of bead-rod models for macromolecular solutions. II Linear unsteady flow properties. *J. Chem. Phys.*, 60, 4001-4008 (1974).

Evolution des propriétés électriques d'un PA12 renforcé de NTC dans un écoulement en cisaillement.

S. Versavaud¹, G. Régnier¹ et M. Vincent²

¹ Arts et Métiers ParisTech, Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, UMR CNRS 8006
Arts et Métiers ParisTech, Paris, France

Email : sophie.versavaud@paris.ensam.fr, gilles.regnier@paris.ensam.fr

² Mines ParisTech, CEMEF, UMR CNRS 7635

Mines ParisTech, Sophia-Antipolis, France

Email : michel.vincent@mines-paristech.fr

Résumé : Des composites Polyamide 12 (PA12)/Nanotubes multi-parois (MWNT) sont caractérisés par des mesures rhéologiques couplées à des mesures électriques alors qu'ils sont soumis à un écoulement de cisaillement continu. Les réponses mécaniques et électriques dépendent de la concentration en MWNT de la matrice mais aussi du taux de cisaillement mis en œuvre. L'application de différents taux de cisaillement montre la destruction et la formation d'un réseau de percolation. Ainsi, le couplage de ces données permet d'appréhender plus facilement les interactions entre MWNT et l'évolution du réseau.

Mots-clé : Rhéologie, Conductivité électrique, propriétés diélectriques, Couplage rhéo-électrique, Polyamide 12, Nanotubes de Carbone Multi-Parois, Composites

1. Introduction

La découverte des Nanotubes de Carbone (NTC), observés pour la première fois par Sumio Iijima en 1991, a ouvert la voie à de nouvelles applications [1]. On distingue deux types de NTC, les SWNT (Nanotubes simple-parois) présentant un diamètre d'environ 1 nm, et les MWNT (Nanotubes multi-parois) dont la structure est un empilement de 2 à 50 tubes coaxiaux pouvant atteindre un diamètre extérieur de 10 nm [1]. Le module d'Young peut atteindre 1 TPa et la conductivité électrique varie de $0.2 \cdot 10^3$ à $0.2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ selon le type de NTC. De plus, ces matériaux présentent des densités très faibles, d'environ $800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour les SWNT, et $1750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour les MWNT [2]. Ces caractéristiques exceptionnelles font des NTC un matériau privilégié qui devrait entrer dans la composition de nombreux composites.

Une bonne dispersion des charges est nécessaire au renforcement mécanique des composites polymères/NTC, afin d'éviter toute concentration de contrainte [3]. La dispersion influence aussi les propriétés électriques, cas de charges conductrices. La conduction électrique s'opère alors par contact entre charges ou par effet tunnel [4]. Des expériences réalisées par Pegel et al., montrent que les propriétés diélectriques peuvent varier de plusieurs décades selon leur état de dispersion [5]. Leur caractérisation devrait alors permettre de déterminer l'état de conduction des nanocomposites.

Ainsi, nous avons tout d'abord caractérisé les propriétés rhéologiques, diélectriques et électriques de composites PA12/MWNT. Ces deux types de mesures sont ensuite couplés afin d'étudier l'influence d'un écoulement de cisaillement sur l'état de conduction.

2. Dispositif expérimental

2.1 Matériaux

Un mélange maître, CM1-20, contenant 20% en masse de MWNT (wt% MWNT) dispersés dans une matrice de polyamide Rilsan[®]12, ont été fournis par la société Arkema. Les NTC présentent un diamètre extérieur moyen de 10 nm et leur longueur peut atteindre 10 μm .

2.2 Préparations des échantillons

Quatre mélanges sont préparés, de concentrations 0.67, 1.33, 2 et 4wt% MWNT. Pour ce faire, le CM1-20 et le PA12 sont mélangés dans une extrudeuse bi-vis, Brabender PlastiCorder, à $T=190-210-220^\circ\text{C}$ et pour une vitesse de rotation des vis de 50 rpm. Les granulés sont moulés par compression en disques de diamètre 25 mm et d'épaisseurs 1 ou 0.5 mm.

2.3 Mesures rhéologiques et électriques

Les essais rhéologiques sont réalisés sur un rhéomètre rotationnel ARES, possédant des plateaux parallèles de 25 mm de diamètre. Des plateaux similaires, électriquement isolés, permettent de mesurer les parties réelle et imaginaire de la conductivité complexe, σ' et

σ'' , ainsi que les parties réelle et imaginaire de la permittivité relative complexe, ϵ' et ϵ'' . Ils sont montés sur l'ARES et reliés à un électromètre Agilent 4284A. Outre un diamètre extérieur de 25mm, l'un des plateaux est annulaire, son diamètre intérieur est de 15mm, afin de réduire le gradient de cisaillement.

Les mesures sont réalisées à une fréquence électrique de 10^4 Hz. La température des tests, $T=220^\circ\text{C}$, se rapproche des conditions des procédés industriels et évite une dégradation trop rapide de la matrice. La durée des tests n'excède pas 1800s, temps au-delà duquel la matrice commence à se dégrader.

3. Résultats et discussions

3.1 Caractérisation en rhéologie rotationnelle

Les figures 1(a), (b) présentent l'évolution du module de conservation, G' , et de la viscosité complexe, η^* , en fonction de la pulsation du PA12 et de composites à $T=220^\circ\text{C}$.

La variation de la pulsation n'a pas d'influence sur η^* , figure 1(b), pour le PA12, le PA12/0.67wt% et le PA12/1.33wt% MWNT. Pour des taux de MWNT supérieurs à 1.33wt%, l'addition de MWNT a un effet rhéo-fluidifiant très marqué. Ainsi la disparition progressive du plateau newtonien avec l'addition des MWNT indique une restriction de la relaxation des longues chaînes polymère [6].

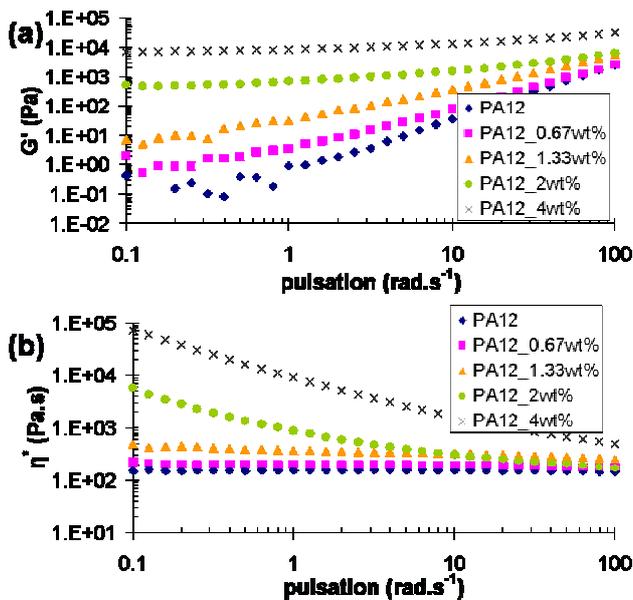


Figure 1. Effet du taux de NTC sur le module de conservation (a) et sur la viscosité complexe (b) des composites PA12/MWNT à $T=220^\circ\text{C}$

Les valeurs de G' , observés figure 1(a), augmentent fortement avec le taux de MWNT, notamment aux basses fréquences. Pötschke et al. observe des résultats similaires pour un composite polycarbonate (PC)/MWNT. L'addition de MWNT augmente les interactions entre tubes qui tendent alors à dominer le comportement du système composite [7].

3.2 Evolution des propriétés électriques et diélectriques hors déformation

Les figures 2(a), (b), représentent l'évolution des paramètres diélectriques et électriques caractéristiques, ϵ' et σ' , à l'état fondu et hors déformation.

La figure 2 (a) montre l'augmentation de ϵ' , donc de l'effet capacitif, avec le taux de MWNT. Pötschke et al., observe le même effet, après addition de NTC dans du PC, expliqué par l'existence d'un espace entre les MWNT et la matrice, formant ainsi des micro-capacités[8]. Par contre, l'ajout d'une faible quantité de MWNT n'affecte pas l'état conduction de la matrice [9]. Les mesures présentées figures 2(a), (b), dans le cas des composites de concentrations 1.33wt% MWNT et supérieures montrent une évolution croissante de ϵ' et σ' . La mise en forme des échantillons induit une structure orientée qui relaxe sous l'effet de la température [4]. Les MWNT tendent alors à s'agréger sous l'influence des interactions de Van der Waals [8 ; 10]. En effet, Alig et al., montre par observation TEM qu'un échantillon initialement bien dispersé contient des agrégats après un recuit de deux heures.

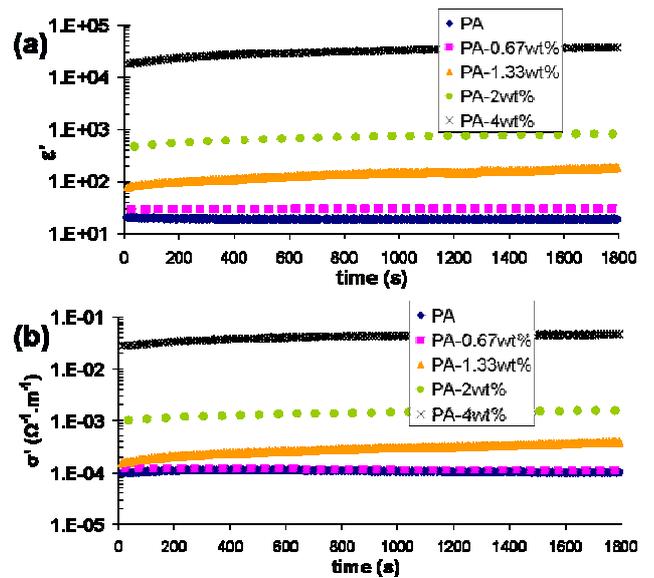


Figure 2. Evolution de la permittivité relative réelle ϵ' (a) et de la conductivité réelle (b) pour les composites PA12/MWNT à 220°C et $f=10^4$ Hz

L'augmentation de conductivité enregistrée après recuit est attribuée à la création de chemins de percolation entre agrégats [11].

Le saut de conductivité observé sur la figure 2(b), entre le PA12 et le PA12/4wt% MWNT est d'environ 2.5 décades, à T=220 °C, alors que pour un composite PC/MWNT, Pötschke et al. 2003 montre un saut à température ambiante de 10 décades [8]. De fait, la conductivité intrinsèque du polyamide est élevée à l'état fondu [12 ; 13].

Le comportement isolant du PA12 et du PA12/0.67wt% MWNT s'oppose à celui du PA12/4wt% MWNT qui est conducteur. Les composites PA12/1.33wt% et PA12/2wt% MWNT présentent un caractère intermédiaire qui tend à être plus ou moins conducteur selon l'organisation du réseau de NTC.

3.3 Evolution des propriétés rhéologiques et électriques sous un écoulement de cisaillement

Nous nous intéressons à l'évolution couplées de la viscosité, η , et de σ' , rassemblées en figure 3. Tout d'abord, les composites ne sont soumis à aucun effort pendant 600s. Une vitesse de cisaillement de 0.02 s^{-1} ou de 1 s^{-1} est ensuite appliquée pendant 600s. Enfin, la matière relaxe pendant 600s.

Lorsque les échantillons sont soumis à un faible cisaillement, figures 3 (a) et (b), seule l'évolution de σ' pour le PA12/1.33wt% MWNT est notablement affecté par cet effort. On suppose que le mouvement des MWNT, induit par le cisaillement, entraîne l'apparition de nouveaux chemins de percolation par

agglomération. En effet, η augmente pendant le cisaillement ce qui suggère l'apparition d'agrégats. D'après les travaux de Skipa et al., les MWNT, placés dans un écoulement de cisaillement, tendent à s'agglomérer puis à s'orienter lorsqu'une déformation suffisante est appliquée au composite [14]. Nous observons un phénomène analogue dans le cas du PA12/2wt% MWNT. Nous supposons pour les composites à teneur en MWNT inférieures que nous n'atteignons pas des valeurs de déformation suffisantes dans nos essais pour observer leur orientation.

Dans le cas d'un cisaillement de 1 s^{-1} , les courbes η présentent un pic dans les premières secondes de l'essai puis chute jusqu'à se stabiliser à une valeur s'approchant de la viscosité de la matrice. Ainsi, la présence des MWNT ne semble pas influencer sur le comportement rhéologique lorsque le taux de cisaillement augmente. Les mesures de σ' couplées aux mesures de η montrent une influence nette du cisaillement de 1 s^{-1} sur l'état de conduction des composites testés. Dans tous les cas, l'application du cisaillement entraîne une forte perturbation du réseau de conduction qui se traduit figure 3 (d) par une chute brutale de σ' .

Dans le cas du PA12/2wt% MWNT, le cisaillement entraîne la réduction et la stabilisation de la valeur de σ' pendant l'effort, due à une orientation des charges comme l'indique la chute de η . Après cisaillement, le recouvrement est instantané mais pas total et σ' reste constant tout au long de l'étape de relaxation.

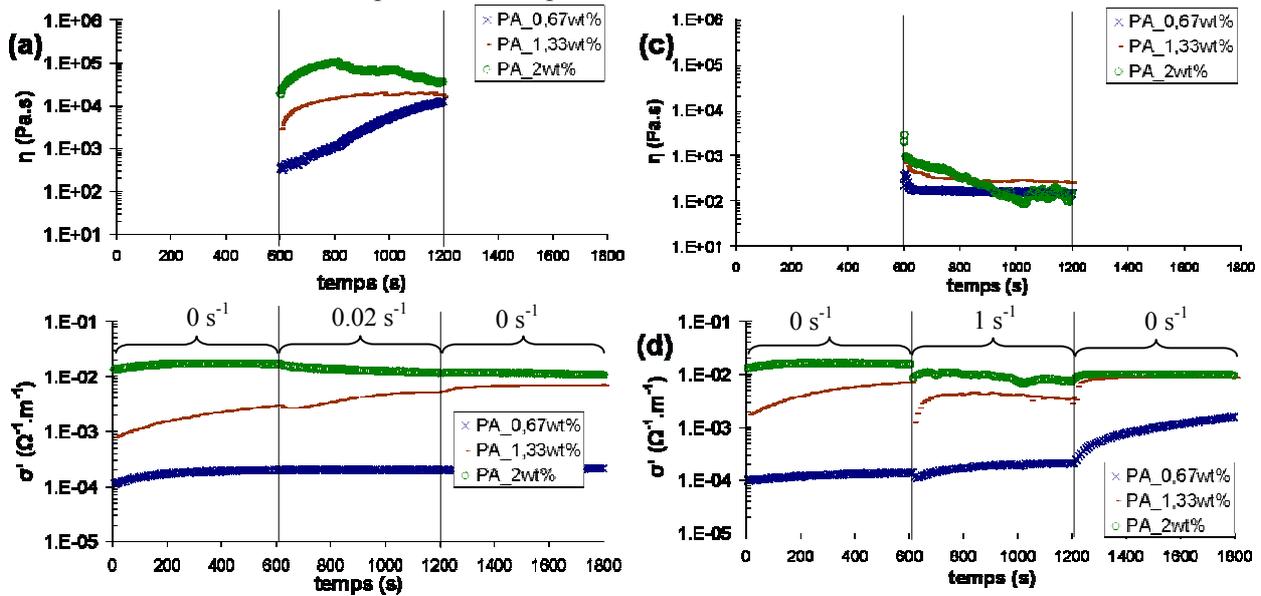


Figure 3. Evolution de η_{app} (a), (c) et de σ' (b), (d) enregistrées pour les composites à teneur : 0.67%, 1.33% et 2% en masse de MWNT. Les essais sont réalisés à différents cisaillements: 0.02 s^{-1} (a), (b) et 1 s^{-1} (c), (d)

Le PA12/1.33wt% MWNT affiche la plus forte chute de σ' , indiquant la destruction du réseau de MWNT. Nous observons ensuite une augmentation de σ' qui se stabilise après 200s de cisaillement. En même temps, les variations de η nous indiquent une orientation des charges pendant 200s puis la stabilisation du système. Nous supposons que les agrégats formés pendant la première phase sont rompus. Nous supposons que les MWNT orientés sont alors distribués de façon plus homogène dans le PA12 permettant ainsi leur rapprochement statistique et la conduction par effet tunnel. Durant la relaxation, σ' augmente à nouveau jusqu'à atteindre une valeur constante proche de celle du PA12/2wt% MWNT.

Enfin, le composite PA12/0.67wt% MWNT présente un comportement qui évolue tout au long de l'essai. Pendant les 600 premières secondes d'essai, σ' est stable. L'application du cisaillement entraîne une légère chute de cette valeur puis son accroissement. Il est possible que l'orientation des MWNT sous l'action du cisaillement puisse les rapprocher, aidant ainsi à la formation d'agrégats, entraînant l'augmentation de la conductivité. Durant cette phase, les NTC sont présumés très contraints dans l'écoulement. Lorsqu'ils relaxent, leur liberté de mouvement s'accroît. Leur agrégation est alors plus aisée. Elle se traduit par une nouvelle augmentation de σ' , qui semble tendre vers des valeurs observées pour des composites dont la teneur en MWNT est supérieure au seuil de percolation, mesuré à température ambiante entre 0.9 et 1.2wt% MWNT.

4. Conclusion

L'effet du cisaillement sur les propriétés électriques des composites PA12/MWNT diffère selon la charge de nanotubes et l'intensité du cisaillement. Au repos, σ' du PA12/1.33wt% MWNT, composite proche du seuil de percolation, présente une évolution non-négligeable, qui est expliquée par la formation d'un réseau de conduction par agrégation de MWNT sous l'action des forces de Van der Waals. Lorsque ce composite est cisailé à faible vitesse, une formation d'agrégats induites par déformation expliquerait l'augmentation importante de la viscosité et une continuité de l'évolution de σ' . Dans le cas du PA12/0.67wt% MWNT, la formation d'agrégats entraîne une hausse de viscosité mais ceux-ci ne permettent pas la formation de chemins de percolation. Lorsque l'intensité du cisaillement augmente, le comportement rhéofluidifiant tout comme la chute quasi-instantanée de σ' s'expliquent par la destruction d'agrégats ainsi que l'orientation de MWNT isolés, pour des taux de

MWNT inférieurs au seuil de percolation, sinon par la destruction d'un réseau de percolation, cas des concentrations en MWNT supérieures au seuil de percolation. Les variations les plus marquées des propriétés électriques, pour les deux vitesses de cisaillement, correspondent au composite PA12/1.33wt% MWNT, un fait qui s'explique par sa proximité au seuil de percolation.

Références

- [1] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58 (1991).
- [2] Xie, X.L. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix : A review. *Mater. Sci. Eng.*, 49, 974-984 (2005).
- [3] Coleman, J.N. Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes. *Adv. Mat.*, 18, 689-706 (2006).
- [4] Tchmutin, I.A. Electrical Transport in 0-3 Epoxy Resin-Barium- Titanate-Carbon Black Polymer Composite. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 36, 1847-1856 (1998).
- [5] Pegel, S. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer*, 49, 974-984 (2007).
- [6] Abbasi, S. Rheological properties and percolation in suspensions of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate. *Rheol. Acta.*, 48, 943-959 (2009)
- [7] Pötschke, P. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer*, 43, 3247-3255 (2002)
- [8] Pötschke, P. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 44, 50223-5030 (2003)
- [9] Pötschke, P. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 45, 8863-8870 (2004)
- [10] Logakis, E. Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multiwalled carbon nanotubes composites. *Polymer*, 50, 5103-5111 (2006)
- [11] Alig, I. Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer Rheology and conductivity spectroscopy. *Polymer*, 49, 3524-3552 (2008)
- [12] Lellinger, D. Influence of the injection moulding conditions on the in-line measured electrical conductivity of polymer-carbon nanotube composites. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 245, 2268-2271 (2008)
- [13] Alig, I. Destruction and formation of a conductive carbon nanotube network in polymer melts: In-line experiments. *Polymer*, 49, 1902-1909 (2008)
- [14] Skipa, T. Influence of shear deformation on carbon nanotube networks in polycarbonate melts: Interplay between build-up and destruction of agglomerates. *Polymer*, 51, 201-210 (2010)

Impact de la synergie entre nanotubes de carbone et noir de carbone sur les propriétés rhéologiques et électriques d'un élastomère

M. Charman^{1,2}, F. Léonardi¹, C. Derail¹, C. Bissuel²

1 - Université de Pau et de Pays de l'Adour, Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux, UMR5254- Equipe de Physique et Chimie des Polymères, 2, Avenue du Président Angot, 64053 Pau
2 - EMAC Elastomères, BP 52, 64130 Mauléon

Résumé : La dispersion des Nanotubes de Carbone (NTC) dans une matrice élastomère de type EPM est explorée ici en employant un copolymère statistique comme agent dispersant. Dans cette étude, nous travaillons avec les outils classiques de mélange des élastomères (mélangeur interne et un mélangeur à cylindres) qui sont des techniques douces de mélange. Nous avons plus précisément étudié des mélanges à base d'EPDM chargés par des NTC, du noir de carbone ou le mélange des deux. Nous présenterons l'influence des charges et leur éventuelle synergie sur les propriétés rhéologiques et électriques des mélanges. En particulier, nous comparerons les seuils de percolation rhéologiques et électriques en présence de charge et quantifierons leur impact sur la cinétique de vulcanisation des élastomères.

Mots-clés : Nanotube de carbone, élastomère, nanocomposites, propriétés rhéologiques et électriques

1. Introduction

Grâce à leurs propriétés mécaniques [1] et électroniques élevées [2], les nanotubes de carbone (NTC) semblent être les nanocharges idéales pour conférer des propriétés optimales à des matériaux composites, comme par exemple ceux basés sur des matrices élastomères [3].

Il a été montré que, malgré des états de dispersion relativement peu élevés, les NTC entraînaient des niveaux de renforcement mécanique et de percolation électrique meilleurs que les charges utilisées classiquement dans l'industrie des élastomères (noir de carbone, silice, ...). Cependant, pour obtenir une amélioration encore plus importante des propriétés des composites, une bonne dispersion des NTC dans la matrice est nécessaire. Il a été montré que le greffage de copolymère à blocs à la surface des nanotubes [4,5] ou leur enrobage par du copolymère [6] améliorait cette individualisation. Malgré tout, une approche de modification de la surface des NTC ou une polymérisation du polymère en présence des NTC (polymérisation *in situ*) [7] semblent deux voies difficilement transposables dans l'industrie.

La dispersion des NTC dans une matrice élastomère de type poly(éthylène-co-polypropylène) (EPM) est explorée, en employant un copolymère statistique comme agent dispersant. L'association entre l'EPM et le poly(éthylène-stat-acétate de vinyl) (EVA) étant très courante dans l'industrie du caoutchouc (câblerie, mise sur support de matières actives,...), nous avons choisi d'explorer cette voie car l'EVA semble avoir une bonne

affinité avec les NTC améliorant ainsi leur dispersion [8]. De plus, l'association entre les NTC et une charge comme le noir de carbone peut entraîner des effets de synergies et combiner les bénéfiques des deux types de charges sur les propriétés finales du matériau [9,10]. En outre, la combinaison d'une charge de prix élevé (NTC) avec une charge à prix plus faible (noir de carbone), pour des niveaux de propriétés supérieurs, permettra de réduire le coût des élastomères à base de NTC.

Dans cette étude, nous avons plus précisément travaillé sur des mélanges à base d'EPDM chargés par des nanotubes de carbone, du noir de carbone ou le mélange des deux. Nous présenterons l'influence des charges et leur synergie sur les propriétés rhéologiques et électriques des mélanges.

2. Etude expérimentale

2.1 Matériaux

Dans un premier temps, un mélange maître chargé à 20% de NTC a été préparé. Il est composé d'un mélange à 70/30 entre un EPM (ML (1+4) à 100°C = 10, %E = 50) et un EVA (18% de Vinyl Acétate, MFI = 150). Les NTC utilisés dans cette étude sont le grade C100 produit par la société Arkema. Ils se présentent sous la forme d'agrégats d'environ 400µm et possèdent un diamètre d'environ 20nm et une longueur d'au moins 0,1µm (Données Arkéma).

Le mélange maître a ensuite été dosé à différents taux dans une matrice élastomère de type EPDM (ML (1+4) à 125°C = 65, %E = 48 et %ENB = 9). Le noir de carbone

conducteur utilisé dans cette étude ne sera pas décrit (confidentiel EMAC). La formulation utilisée est décrite dans le tableau 1.

Elastomère	100
Noir de carbone	0, 5, 10, 15, 25, 50
Mélange maître NTC	0,12.5, 25, 50, 100, 200
Synergie noir de carbone /mélange maître	15/25, 100, 200
Plastifiant	20
ZnO	5
Agents de protections	4
Agent de mise en œuvre	1
Coagent de vulcanisation	2
Peroxyde	8

^a Partie pour cent d'élastomère

Tableau 1 : Ingrédients des mélanges préparés

2.2 Préparation des échantillons

Les mélanges ont été réalisés au sein d'un mélangeur interne de type Banbury. Le mélange maître chargé à 20% en NTC est mélangé pendant 12 min jusqu'à une température de 170°C (échauffement interne). L'incorporation des ingrédients de mélange, du noir de carbone conducteur et/ou du mélange maître chargé à 20% en NTC dans la formulation EPDM est réalisée dans le mélangeur interne pendant 8 min jusqu'à atteindre la température de 120°C. Le système de vulcanisation est, quant à lui, introduit sur mélangeur à cylindres afin d'éviter tout grillage de l'élastomère au sein du mélangeur interne.

Les mélanges sont enfin vulcanisés dans une presse chauffante à 180°C pendant 10 min. Nous obtenons alors des plaques d'environ 2 mm d'épaisseur.

2.3 Analyse et caractérisations

La cinétique de vulcanisation a été réalisée avec un rhéomètre à chambre mobile MDR2000 (Alpha Technologies) à 180°C pendant 10min.

La mesure de la viscosité Mooney a été réalisée à 100°C pendant 4 min au moyen d'un viscosimètre MV2000 d'Alpha Technologies.

La rhéologie en mode dynamique des mélanges vulcanisés a été réalisée avec une géométrie de torsion rectangulaire (30*10*2mm) sur un rhéomètre à déformation imposée de type RDA2 (Rheometric Scientific). Une analyse thermomécanique a été réalisée à une fréquence de 1 rad.s⁻¹, dans une gamme de températures comprises entre -60°C et 120°C à une vitesse de 2°C.min⁻¹.

Les mesures de conductivité électriques en surface ont été déterminées sur des films vulcanisés ayant une épaisseur de 200µm en utilisant un multimètre Keithley 2700.

3. Résultats et discussions

3.1 Propriétés du mélange maître EPM-EVA-NTC

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à caractériser l'évolution des propriétés du mélange maître formulé à différents taux de NTC. Pour cela, des mesures de viscosité Mooney ont été réalisées (figure 1).

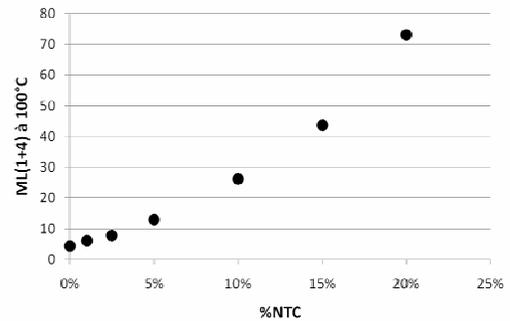


Figure 1 : Evolution de la viscosité Mooney ML(1+4) à 100°C pour différents taux de NTC

On peut remarquer que la viscosité des élastomères augmente avec le taux de charges. En effet, la viscosité est multipliée par 17 lorsque 20% de nanotubes de carbone sont introduits dans la phase élastomère. Malgré tout, cette augmentation reste modérée pour la dilution et la mise en œuvre du mélange maître.

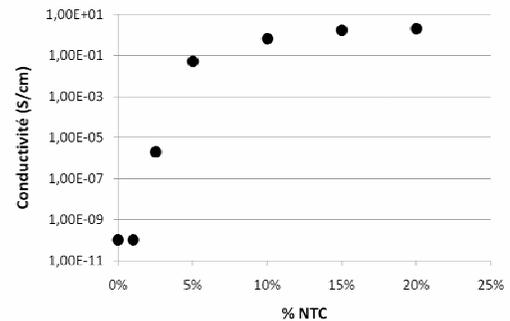


Figure 2 : Evolution de la conductivité électrique en fonction du taux de NTC dans le mélange

L'incorporation de NTC dans un élastomère permet d'améliorer la conductivité électrique du matériau [4, 10]. L'évolution de la conductivité électrique des élastomères en fonction du taux de NTC est donnée sur la figure 2. La conductivité électrique d'élastomères chargés ne présente pas une augmentation linéaire en fonction de la concentration. Pour de faibles taux de charges, les particules conductrices sont séparées les unes des autres et le matériau est isolant. A partir du taux de percolation, le mélange devient conducteur. On remarque que la

percolation est atteinte pour une concentration d'environ 3% en nanotubes de carbone. Le mélange maître chargé à 20% en NTC possède quant à lui une conductivité de l'ordre de 2 S.cm^{-1} .

3.2 Comparaison noir de carbone et nanotubes de carbone

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à la comparaison entre le noir de carbone conducteur et les NTC introduits directement ou issus du mélange maître chargé à 20%.

Les cinétiques de vulcanisation ont été étudiées afin de comprendre l'impact des charges (figure 3). Ces courbes peuvent être divisées en trois régions distinctes. La première est appelée « période d'induction » durant laquelle aucune réticulation n'a lieu. La seconde est matérialisée par une forte augmentation du couple et correspond à la formation d'un réseau. La dernière illustre un plateau caractéristique d'un état de vulcanisation maximal.

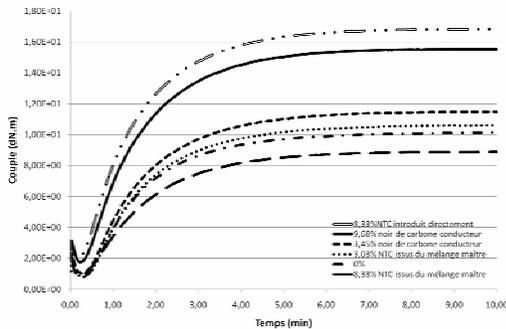


Figure 3 : Cinétique de vulcanisation des mélanges à base d'EPDM pour différents taux de charge

On remarque une augmentation des couples minimum et maximum lorsque l'on augmente le taux de noir de carbone conducteur ou que l'on introduit des nanotubes de carbone directement dans les mélanges. A contrario, dans le cas des mélanges contenant de fortes concentrations en mélange maître chargés à 20% NTC, on observe une forte diminution du couple maximum. Cette diminution est due à un déficit de vulcanisation liée à l'incorporation de la matrice EPM-EVA du mélange maître. En effet, cette phase limite la création de ponts dans le matériau et détériore la vulcanisation.

L'évolution de la viscosité Mooney pour différents taux de charges (figure 4) montre qu'elle augmente fortement avec le taux de noir de carbone et de nanotubes de carbone introduits directement dans la formulation. Lorsque les NTC sont issus du mélange maître, on n'observe aucune modification de la viscosité. Ces résultats laissent à penser que la phase EPM-EVA

introduite en même temps que les NTC permet de contrer l'effet « viscosifiant » des NTC.

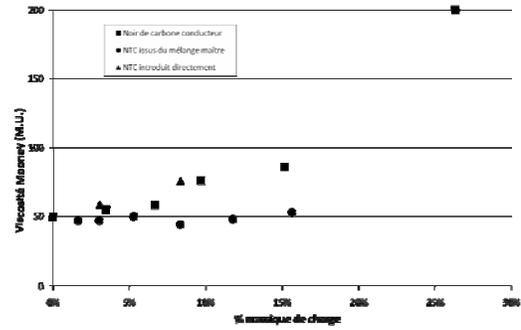


Figure 4 : Evolution de la viscosité Mooney en fonction du taux de charges

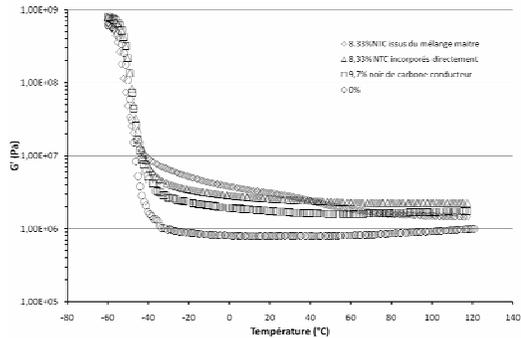


Figure 5 : Evolution du module élastique en fonction de la température pour différents types de charges ($\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$)

La figure 5 présente l'évolution du module élastique en fonction de la température pour l'EPDM et des mélanges chargés en noir de carbone ou NTC. On peut tout d'abord remarquer que le module augmente sensiblement en présence de charge. Ce phénomène est dû au renforcement hydrodynamique apparaissant après l'introduction de charges dans une matrice polymère. Ensuite, il est possible de remarquer que pour des taux de charges quasiment équivalents, le renforcement est plus important en présence de NTC. Les écarts de propriétés entre le noir de carbone et les nanotubes de carbone trouvent une explication dans les différences de morphologies des charges, comme leur structure et leur anisotropie. En effet, il est connu que le renforcement hydrodynamique dépend de la fraction volumique et du facteur de forme de la particule [11].

3.3 Synergies noir de carbone et NTC

Nous avons ensuite réalisé des mélanges contenant une association entre le noir de carbone conducteur et les nanotubes de carbone issus du mélange maître. Le couplage de ces deux charges est imaginé dans le but de créer des interactions entre elles afin d'obtenir une synergie des propriétés.

Des essais de rhéologie en régime dynamique ont été réalisés entre -60°C et 120°C et sont présentés sur la figure 6. On observe que la combinaison entre noir de carbone conducteur et NTC entraîne un renforcement supérieur par rapport aux résultats observés pour les différentes charges prises séparément. Il existe donc un effet de synergie entre les deux charges.

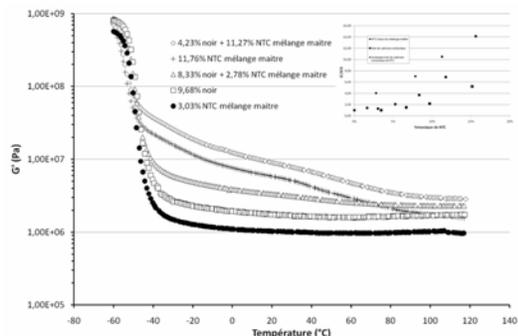


Figure 6: Variation du module élastique pour des combinaisons entre noir de carbone et NTC

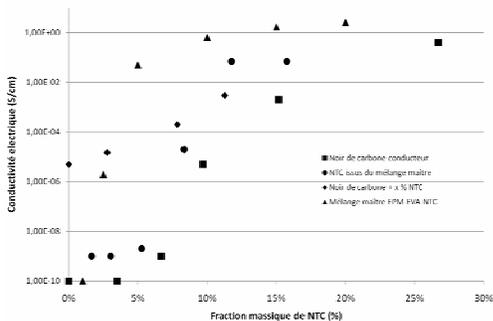


Figure 7 : Evolution de la conductivité pour les mélanges à base d'EPDM contenant du noir de carbone, des NTC ou les deux

Nous avons étudié l'évolution de la conductivité électrique pour des mélanges contenant des NTC, du noir de carbone ou les deux (figure 7). Tout d'abord, on remarque que formuler avec les NTC issus du mélange maître entraîne une diminution des conductivités, qui reste malgré tout supérieure à celles obtenues avec le noir de carbone seul. Ensuite, on observe que la conductivité augmente faiblement lorsque les deux charges sont associées. Il ne semble exister que de faibles interactions entre les deux charges qui n'entraînent pas une synergie des propriétés électriques. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Bokobza et al. [9] qui ont montré qu'une synergie entre noir de carbone et NTC sur les propriétés électriques était observée sur des mélanges préparés en voie solvant et non comme dans la présente étude, en voie fondu.

4. Conclusions

Nous avons pu montrer qu'il était possible d'obtenir, par des méthodes industrielles de mise en œuvre, un mélange

maître chargé à fort taux de NTC ayant de très bonnes propriétés de conduction et des niveaux de viscosités permettant leur mise en œuvre future. Nous avons également pu comparer ce mélange maître à un mélange à base de noir de carbone conducteur actuellement utilisé dans l'industrie des élastomères. Nous avons observé que les propriétés mécaniques et électriques sont meilleures en présence de NTC. Malgré tout, il nous est aussi apparu que la phase polymère du mélange maître provoque une perturbation de la vulcanisation. Enfin, la combinaison des deux charges a montré qu'il existe des interactions entre les charges permettant une synergie au niveau des propriétés mécaniques mais pas de synergie constaté au niveau des propriétés de conductivité électrique.

5. References

- [1] Treacy, M.M.J. Ebbesen, T.W. Gibson, J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, 381, 678-680, (1996)
- [2] Hamada, N. Sawada, S. Oshiyama, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579-1581, (1992)
- [3] Bokobza, L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review, *Polymer*, 48, 4907-4920, (2007)
- [4] Datsyuk, V. Billon, L. Guerret-Piécourt, C. Dagréou, S. Passade-Boupatt, N. Bourrigaud, S. Guerret, O. Couvreur, L. In situ nitroxide-mediated polymerized poly(acrylic acid) as a stabilizer/compatibilizer carbon nanotube/polymer composites, *J. Nanomater.*, (2007)
- [5] Do, I. *Nanocomposites nanotubes de carbone/élastomère : propriétés rhéologiques et électriques*, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France, (2007)
- [6] Bhattacharyya, A.R. Pötschke, P. Abdel-Goad, M. Fischer, D. Effect of encapsulated SWNT on the mechanical properties of melt mixed PA12/SWNT composites, *Chem. Phys. Lett.*, 392, 28-33, (2004)
- [7] Courbaron Gilbert, A.C., El Bouunia, N.E., Péré, E., Billon, L., Derail, C., Dispersion improvement of carbon nanotubes in epoxy resin using amphiphilic block copolymers, *Adv. Mat. Res.*, 112, 29-36, (2010)
- [8] Peeterbroeck, S. Breugelmans, L. Alexandre, M. Nagy, J.B. Viville, P. Lazzaroni, R. Dubois, P. The influence of the matrix polarity on the morphology and properties of ethylene vinyl acetate copolymers-carbon nanotube nanocomposites, *Comp. Sci. Tech.*, 67, 1659-1665, (2007)
- [9] Bokobza, L., Rahmani, M., Belin, C., Bruneel, J-L, EL Bouunia, N E, Blends of carbon blacks and multiwall carbon nanotubes as reinforcing fillers for hydrocarbon rubbers, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 46, 1939-1951, (2008)
- [10] Yan, N. Wu, J.K. Zhan, Y.H. Xia, H.S. Carbon nanotubes/carbon black synergistic reinforced natural rubber composites, *Plast. Rubb. Comp.*, 38, 290-296, (2009)
- [11] Guth, E. Theory of filler reinforcement, *J. Appl. Phys.*, 16, 20-25, (1945)

Polymérisation in situ de nanoparticules dans un mélangeur/réacteur à écoulement élongationnel : vers un nouveau procédé d'intensification en chimie macromoléculaire

I. Souilem⁽¹⁾, B. Paci⁽¹⁾, Y. Holl⁽²⁾, M. Bouquey⁽¹⁾, C. A. Serra⁽¹⁾ et R. Muller⁽¹⁾,

¹ Groupe d'Intensification et d'Intrapolation des Procédés Polymères (G2IP) / Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT) – Eac(CNRS) 4379,

² Equipe Colloïdes et Macromolécules / Institut Charles Sadron
École de Chimie Polymères et Matériaux (ECPM) - Université de Strasbourg (UdS)

contact : souilem@unistra.fr

Résumé : Le développement d'un nouvel outil pour le mélange et la polymérisation en phase dispersée nécessite une étude approfondie des phénomènes liés aux mécanismes de dispersion qui y sont associés. Dans ce contexte, une étude comparative avec les performances des appareils existants est également effectuée.

Mots-clé : Mélangeur, Réacteur, Emulsion, Polymérisation

1. Introduction

Le terme de miniémulsion décrit une émulsion « huile dans eau » de taille submicronique et stable sur des périodes s'étalant de quelques heures à plusieurs mois. Elle est constituée de gouttelettes finement divisées (50-500 nm) et relativement hétérogènes en taille et en composition. Les outils classiquement utilisés pour la synthèse des miniémulsions sont à ce jour les ultrasons, et les mélangeurs de type Ultra-Turrax® et homogénéiseur haute pression. Certes, ces procédés permettent de descendre à des tailles nanométriques mais les dimensions obtenues restent typiquement supérieures à 100 nm avec une polydispersité importante. C'est dans ce contexte que nous avons développé un nouveau type de mélangeur/réacteur, appelé RMX et basé sur un concept entièrement original qui privilégie les écoulements élongationnels. Cette caractéristique conduit à une très bonne qualité à la fois du mélange distributif et dispersif [1].

2. Contexte de l'étude

2.1 Mélangeur [2], [3], [4]

La caractéristique principale du RMX est de pouvoir enchaîner un nombre variable de cycles d'écoulements convergents-divergents pour une même quantité de matière. Pour cela, nous avons conçu un système simple composé d'un élément mélangeur statique et de deux pistons reliés chacun à un actionneur (figure 1).

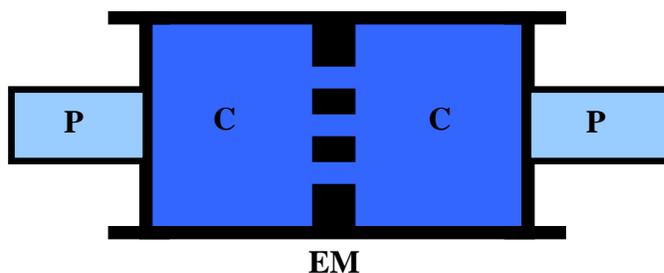


Figure 1 : P pistons ; C chambres de mélange ; EM élément de mélange

Cette conception du dispositif RMX présente de nombreux avantages par rapport à tous les mélangeurs existants à savoir un volume de matière variable entre 5 et 45 cm³, une température pouvant atteindre 300°C, une pression maximale de 25 bars, une géométrie parfaitement étanche et le caractère essentiellement élongationnel de l'écoulement.

2.2 Un élément de mélange spécifique :

L'élément de mélange est une grille possédant un certain nombre de trous variant entre 1 et 30 avec des diamètres variant de 0,2 mm à 1 mm comme le montre la figure 2.

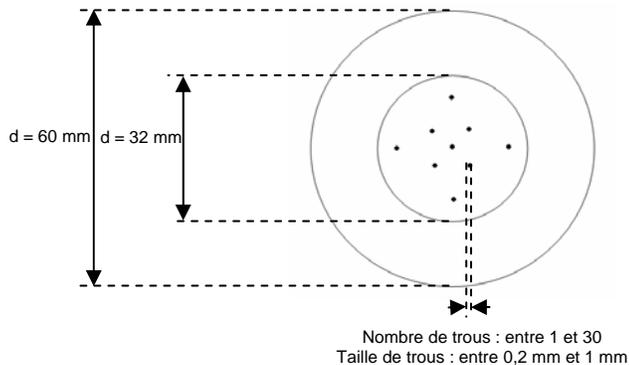


Figure 2 : Représentation schématique de l'élément de mélange

2.2 Méthode

Une première partie de cette étude consiste à tester l'efficacité du mélangeur, en particulier sa capacité à disperser des gouttelettes de viscosité variable dans une matrice de faible viscosité. En effet, dans l'étape de polymérisation que l'on envisage de réaliser in situ et sous écoulement, la viscosité des particules augmentera fortement avec le taux de conversion.

Pour cette première partie de l'étude, nous avons ainsi choisi un système de deux phases non miscibles qui sont de l'eau pour la phase dispersante et des huiles silicone de différentes viscosités pour la phase dispersée. Le système émulsionné est stabilisé par une quantité importante de Brij s100® en solution (Aldrich). Pour caractériser les émulsions réalisées, nous mesurons la dispersité et le diamètre des gouttes d'huiles grâce à une analyse par diffusion dynamique de la lumière.

La deuxième partie de l'étude consistera à synthétiser des miniémulsions de poly méthacrylate de méthyle. Le système d'étude est constitué d'eau en tant que phase continue, de méthacrylate de méthyle (MMA), de dodécylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif, de peroxyde

de lauroyle comme amorceur avec un éventuel ajout d'hexadécane (HD) jouant le rôle d'inhibiteur du mûrissement d'Ostwald.

On dissout en premier le SDS dans l'eau, le peroxyde dans le MMA et on mélange les deux phases sous une faible agitation pendant quelques minutes. Par la suite, on introduit l'ensemble du milieu réactif dans le réacteur. Le procédé s'effectue en deux étapes : une étape d'émulsification (dispersion) à température ambiante en imposant un certain nombre de cycles et une étape de polymérisation à 80°C. La taille des particules est déterminée par diffusion dynamique de lumière (DDL) à l'aide d'un Zetasizer (Malvern).

3. Résultats et discussion

3.1 Validation du procédé

Grâce à une gamme d'huiles silicone de viscosité très différentes, nous avons pu déterminer les caractéristiques d'émulsions en fonction du rapport de viscosité dont la valeur allait de 5 à 50. Pour des raisons de stabilité des émulsions et de comparaison des résultats, nous n'avons pas voulu jouer sur le rapport de viscosité en augmentant la viscosité de l'eau en y dissolvant un polymère viscosifiant de type alginate. Seule la viscosité de l'huile a donc été variée. Nous avons ainsi pu étudier la dispersité U des émulsions et le diamètre moyen en volume des particules d définies comme [5]:

$$U = \frac{1}{\bar{d}} \frac{\sum_i N_i d_i^3 |\bar{d} - d_i|}{\sum_i N_i d_i^3} \quad \bar{d} = \frac{\sum_i N_i d_i^4}{\sum_i N_i d_i^3},$$

où N_i représente le nombre de particules de diamètre d_i et \bar{d} le diamètre en dessous duquel la population des gouttes représente la moitié du volume total d'huile dispersée.

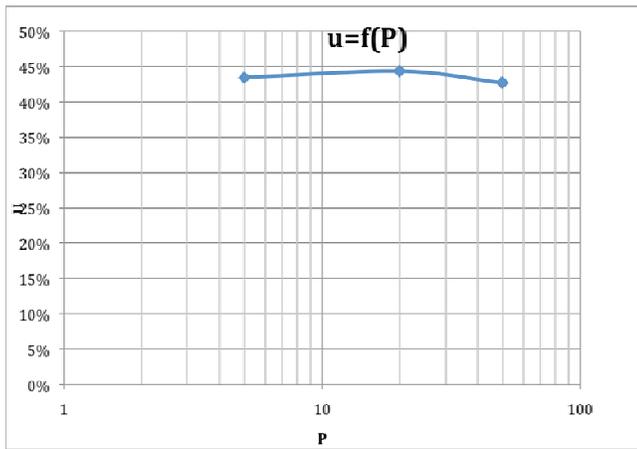


Figure 3 : Variation de la polydispersité en fonction du rapport de viscosité

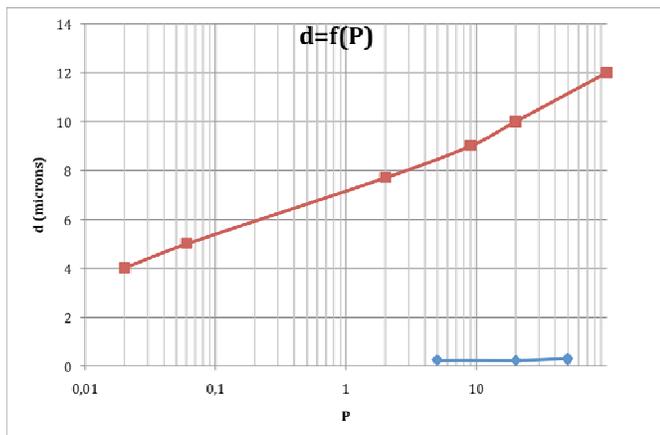


Figure 4 : Variation du diamètre des gouttes en fonction du rapport de viscosité au RMX (courbe bleue) et en cisaillement pur (courbe rouge)

On remarque donc que quel que soit le rapport de viscosité choisi, l'indice de polydispersité reste constant lorsqu'on prend en compte les incertitudes de mesure et de manipulations. Le diamètre des gouttes peut être considéré comme constant car il varie entre 220 et 300 nm ce qui est 10 à 30 fois plus petit que les diamètres obtenus grâce à un procédé de cisaillement pur [5].

Notons aussi que les analyses ont été faites directement à la sortie du réacteur mais aussi plusieurs jours plus tard pour mettre en évidence la stabilité des émulsions créées : aucune évolution des propriétés de l'émulsion n'a été observée.

3.2 Miniémulsion

La synthèse de la miniémulsion [6], comme précisée précédemment, se fait en deux étapes : une étape d'émulsification (dispersion du monomère dans l'eau en présence du tensioactif) à température ambiante et une étape de polymérisation déclenchée par la décomposition de l'amorceur suite à l'augmentation de la température du milieu réactionnel à 80°C. Seule la première étape sera abordée ici.

La figure 5 représente une comparaison de la taille des gouttelettes de monomère, à l'issue de l'étape d'émulsification, entre les procédés par ultrasons, par Ultra-Turrax et par le RMX. Toutes ces mesures ont été effectuées dans les conditions suivantes : 85% eau (en volume), 15% en MMA (en volume), 4g/l en SDS, 1% en poids de peroxyde de lauroyle par rapport au MMA.

Trois valeurs ont été testées pour la pression dans les chambres du RMX : 10, 15 et 22 bars.

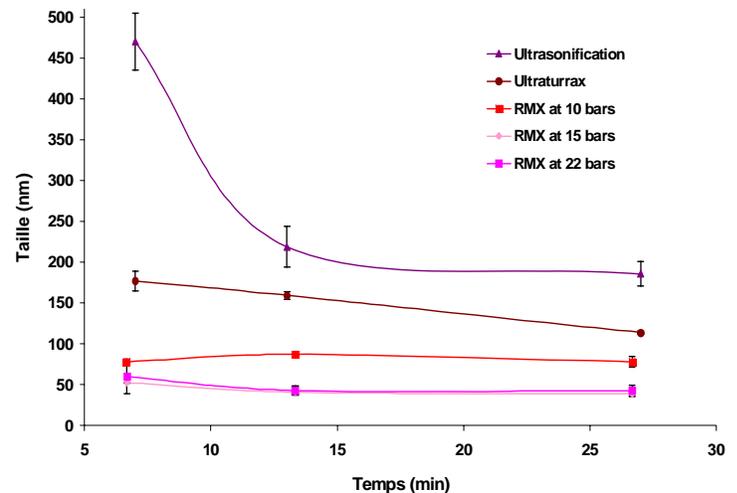


Figure 5 : Evolution de la taille des gouttelettes pendant l'étape d'émulsification : comparaison entre ultrasons, Ultra-Turrax et RMX

Ce premier résultat montre que le RMX est beaucoup plus efficace en termes de dispersion que les méthodes conventionnelles (ultrasons et Ultra-Turrax) puisqu'on arrive à former des gouttelettes de taille inférieure à 100 nm atteignant même les 40 nm. D'autre part, on constate que même à faible pression, on obtient une émulsion finement divisée. Ce qui fait que l'on n'est pas obligé d'imposer une

forte pression pour atteindre de telles tailles : une pression modérée de 15 bars suffit largement.

Ce résultat est aussi confirmé par les valeurs du PDI : indice de polydispersité. En effet, plus le PDI est faible, plus la distribution est monodisperse.

Les valeurs du PDI sont représentées dans la figure 6 et confirment d'une part que les ultrasons conduisent à des distributions largement polydisperses et d'autre part qu'avec le RMX, on arrive à avoir de faibles PDI.

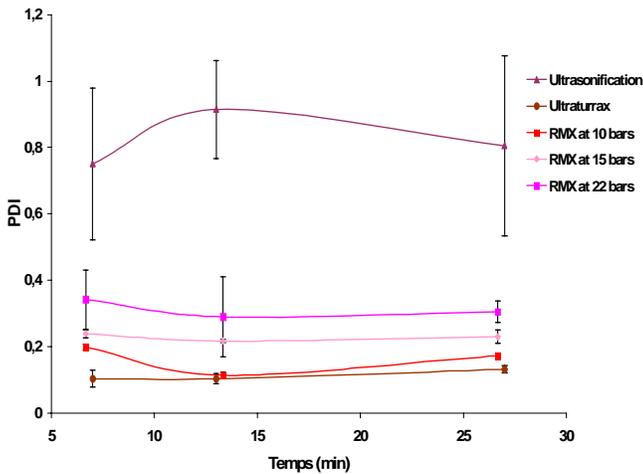


Figure 6 : PDI ; comparaison entre l'ultrason, l'ultraturax et le RMX

Finalement, la figure 7 représente l'évolution de la taille des gouttelettes en fonction de la pression à la fin de l'étape d'émulsification. Ceci confirme la conclusion précédente.

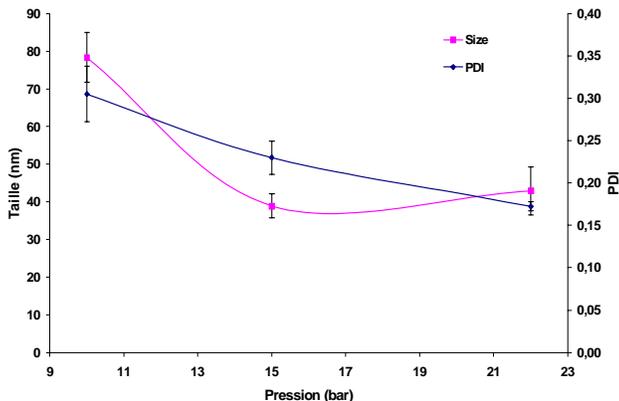


Figure 7 : Evolution de la taille des gouttelettes en fonction de la pression à l'issue de l'étape d'émulsification

4. Conclusion

Les premiers résultats sont prometteurs. On a pu mettre en évidence d'une part l'efficacité de ce nouveau mélangeur : obtention de tailles de gouttelettes inférieures à 100 nm et d'autre part, sa performance par rapport aux méthodes conventionnelles.

5. Références

- [1] M. Bouquey, C. Loux, R. Muller, G. Bouchet : *Morphological study of two-phase polymer blends during compounding in a novel compounder based on elongational flows*, Journal of Applied Polymer Science
- [2] X.Q. Nguyen, L.A. Utracki : *Extensional flow mixer*, US Patent 5451106 (1995)
- [3] M. Tokihisa, K. Yakemoto, T. Sakai, L.A. Utracki, M. Sepehr, J. Li, Y. Simard : *Extensional flow mixer for polymer nanocomposites*, Polymer Engineering and Science (2006)
- [4] W. G. P. Mietus, O. K. Matar, C. J. Lawrence, B. J. Briscoe : *Droplet deformation in confined shear and extensional flow*, Chemical Engineering Science 57 (2002)
- [5] C. Mabilille, F. Leal-Calderon J. Bibette, V. Schmitt, Europhys. Lett., 61 (5), pp. 708-714 (2003)
- [6] G. Farzi, E. Bourgeat-Lami, Mc Kenna : *Miniemulsions using static mixers : a feasibility study using simple In-Line mixers*, Journal of Applied Polymer Science (2009)

Contrôle de morphologies de mélanges compatibilisés Polyamide 6 / Polyéthylène Haute Densité

A. Fabre, P. Sotta, L. Trouillet-Fonti

Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés, UMR5268 CNRS/Rhodia CRTL, 69192 St Fons

Résumé : Les propriétés de mélanges de polymères dépendant de leur morphologie, le défi est de développer une morphologie stable et reproductible, adaptée aux propriétés visées. Parmi les différentes structures (dispersion, dispersion étirée/fibrillaire, co-continue), la co-continuité pourrait être la clé d'un compromis de propriétés. Cette étude porte sur la compréhension des relations entre formulation, mise en œuvre et morphologies dans des mélanges Polyamide 6/Polyéthylène Haute Densité (PA6/PEHD) compatibilisés par un PEHD greffé Anhydride Maléique (PE-g-AM). Un PA6 et trois PEHD de différentes viscosités ont été utilisés et les morphologies obtenues ont été caractérisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Le PE-g-AM étant compatible avec les PEHD et influençant leurs comportements rhéologiques, la phase PE globale correspond à PEHD+PE-g-AM. En faisant varier la formulation (viscosité des PEHD et ratios de composition PA6/phase PE), les différents types de morphologie ont été développés en extrusion bivis et mini extrusion discontinue, plus particulièrement la morphologie co-continue. Cependant, le ratio de viscosités a une influence moins importante que prévue par le modèle d'inversion de phase de Paul et Barlow. Les paramètres procédé, quant à eux (température, vitesse de rotation des vis et temps de séjour), ne semblent pas avoir d'influence, excepté aux frontières entre domaines de différentes morphologies. Ainsi, la composition semble être le paramètre prépondérant, ce qui suggère une stabilité des morphologies au cours d'une deuxième étape de mise en forme.

Mots-clé : Polyamide, Polyéthylène, mélanges, morphologie, formulation, mise en œuvre, compatibilisation

1. Introduction

Les mélanges de polymères ont suscité un grand intérêt ces dernières années. En effet, ils présentent de nombreux avantages : le développement de nouveaux matériaux avec différentes propriétés, l'amélioration du compromis performance-prix en mélangeant un polymère technique comme le Polyamide avec un polymère de commodité comme le Polyéthylène [1,2]. Comme décrit par Utracki [2], les performances des mélanges de polymères dépendent des propriétés de chacun des constituants, de la composition et de la morphologie. Ainsi, le défi est de contrôler et stabiliser les morphologies en fonction des propriétés visées. La majorité des polymères forment des mélanges immiscibles qui présentent des morphologies multiphasées. D'après les mécanismes de rupture de gouttes et de coalescence, différentes morphologies peuvent être développées [3] : dispersée, dispersée étirée/fibrillaire et co-continue. Les dispersions étirées et les fibrilles diffèrent par leur facteur de forme : les fibrilles ont une longueur de plusieurs dizaines de micromètres.

Le principal objectif de cette étude est d'étudier les mélanges compatibilisés Polyamide 6/Polyéthylène Haute Densité et de faire le lien entre (1) formulation et paramètres de mise en œuvre et (2) morphologie. Les mélanges Polyamide/Polyéthylène ont été étudiés dans la littérature. La dispersion de Polyéthylène dans le

Polyamide a notamment été étudiée afin d'améliorer la résistance à l'usure et aux chocs [4,5]. D'une manière générale, il a été montré que les morphologies dispersées apportaient des propriétés moyennes [6]. De nombreux auteurs se sont également intéressés au développement de structures lamellaires (lamelles de PA dans une matrice PE au cours d'un procédé d'étirage en 2D) afin d'augmenter la tortuosité du chemin de diffusion et ainsi les propriétés barrières [3,7]. Même si un grand nombre d'articles traite des mélanges et des morphologies, les conditions pour développer et stabiliser des structures co-continues n'ont pas encore été totalement décrites pour les mélanges Polyamide/Polyéthylène [8,9,10]. Ainsi, une attention particulière a été portée sur le développement de la co-continuité. Nous avons également choisi d'utiliser des taux de compatibilisant importants afin de s'affranchir des phénomènes de diffusion à l'interface. Cette étude a notamment montré comment prendre en compte le compatibilisant pour expliquer les morphologies obtenues.

Le développement des différentes morphologies en extrusion bivis et en mini extrusion discontinue a donc été étudié dans ces systèmes sur une large gamme de compositions afin d'évaluer quels sont les facteurs prépondérants :

- Les paramètres de mise en œuvre ?
- La composition ?

Enfin, pour contrôler les propriétés finales du matériau, les morphologies doivent être stables au cours d'une deuxième étape de mise en forme. Cette étude s'intéresse donc également à la stabilité des morphologies développées.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Un Polyamide 6 fourni par Rhodia (PA6), trois Polyéthylène Haute Densité (PEHD) de différentes viscosités (Eraclene® BC82 et MP94 de Polimeri Europa et Lupolen® 4261AIM de Basell) et un compatibilisant classique (Polyéthylène Haute Densité greffé Anhydride Maléique (1%_{pds}) : PE-g-AM) ont été utilisés. La réaction de compatibilisation mise en jeu entre les fonctions anhydride maléique et les groupements terminaux amine du PA6 est présentée Figure 1.



Figure 1 : Réaction de compatibilisation entre les fonctions anhydride maléique du PE-g-AM et le PA6.

Le compatibilisant PE-g-AM étant compatible avec le PEHD, la fraction globale PE-g-AM + PEHD correspond à une seule phase, qui sera notée par la suite **phase PE**, avec l'index 1 (respectivement 2 et 3) pour le PEHD haute viscosité 1 (respectivement haute viscosité 2 et basse viscosité). Cependant, cette compatibilité à grande échelle n'exclut pas une possible organisation micellaire des fonctions anhydride maléique à l'échelle moléculaire.

Ces matériaux ont été caractérisés par rhéométrie capillaire (Göttfert rheograph 2002) après extrusion (excepté le PE-g-AM). La stabilité de la viscosité de chaque échantillon pendant 10 minutes à 290°C a tout d'abord été validée à un taux de cisaillement constant de 200s⁻¹. Puis, la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 290°C (température d'extrusion) a été mesurée pour les trois PEHD, les phases PE associées (PEHD/PE-g-AM 60/40%_{vol}) et le PA6. Le compatibilisant influençant fortement le comportement rhéologique des PEHD, les ratios de viscosité sont calculés de la manière suivante :

$$R = \frac{\eta_{PEHD+PE-g-AM}(\dot{\gamma})}{\eta_{PA6}(\dot{\gamma})} = \frac{\eta_{PhasePE}(\dot{\gamma})}{\eta_{PA6}(\dot{\gamma})} \quad (1)$$

Les ratios de viscosités après extrusion en fonction du taux de cisaillement sont tracés sur la Figure 2.

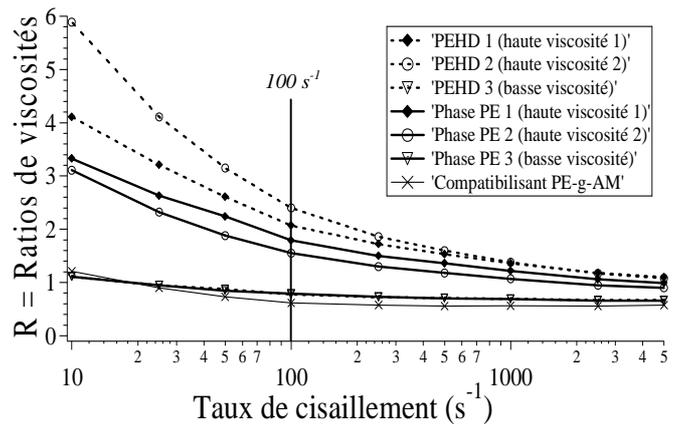


Figure 2 : Ratios de viscosités (PEHD/PA6 et Phase PE (60/40%_{vol})/PA6) à 290°C en fonction du taux de cisaillement, après extrusion (excepté pour le PE-g-AM).

Les ratios de viscosités R obtenus avec les trois phases PE (60/40 %_{vol}) à 100s⁻¹ (ordre de grandeur du cisaillement en extrusion) sont :

- Avec la phase PE 1 : 1,8
- Avec la phase PE 2 : 1,55
- Avec la phase PE 3 : 0,8

2.2 Préparation des mélanges en extrusion

Avant mélange, les matériaux sont séchés pendant 12h sous vide primaire à 90°C. Les mélanges PA6/PEHD ont été réalisés en utilisant deux outils :

- En mini extrusion discontinue (Microcompounder DSM Midi 2000). Différentes conditions ont été utilisées : températures de 270 à 315°C, vitesses de rotation des vis de 10 à 200 tours/min et temps de séjour de 1 à 11 min.
- En extrusion bivis (Leistritz co-rotative, diamètre 34mm et ratio L/D de 35) en utilisant des paramètres procédé fixes : 290°C, 250 tours/min, 10kg/h. Le profil de vis utilisé présente une zone de dégazage afin d'éliminer l'eau produite par la réaction de compatibilisation.

Dans les deux cas, la température moyenne du mélange en sortie de filière est d'environ 290°C.

2.3 Observation des morphologies

Les morphologies obtenues dans les mélanges PA6/PEHD sont caractérisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Pour cela, les échantillons sont inclus dans une résine Epoxy (Araldite) puis placés une nuit dans une étuve à 70°C. Puis les surfaces sont cryo-coupées à -150°C. Enfin, la phase minoritaire en volume (PA6 ou phase PE selon les formulations) est dissoute dans un solvant sélectif.

3. Résultats et discussion

Les différents types de morphologies ont été observés dans les mélanges :

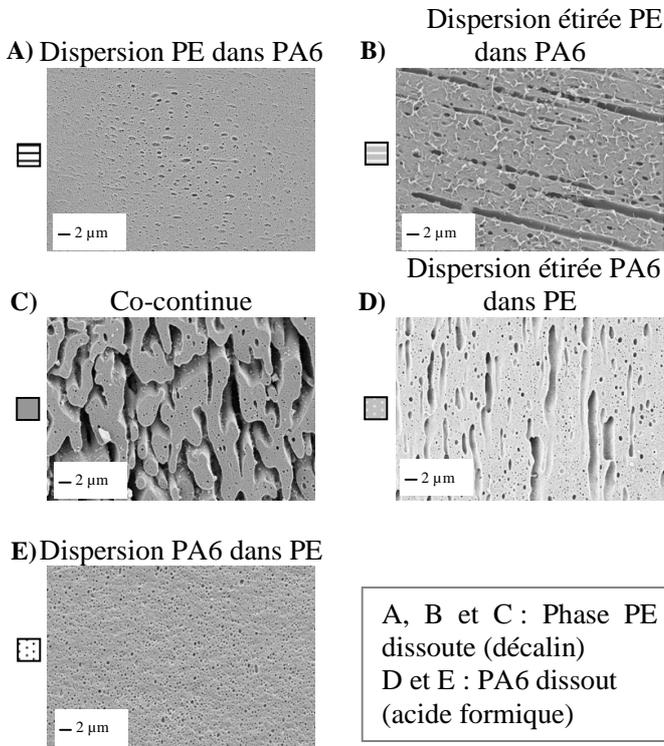


Figure 3 : Exemples de clichés MEB (x 2500) des différents types de morphologie observés.

L'ensemble des morphologies est décalé vers des fractions croissantes de PA6 lorsque le ratio de viscosité diminue. Plus particulièrement, le décalage des compositions d'inversion de phase (ou des domaines co-continus) a été comparé à différents modèles de la littérature utilisant les ratios de viscosités ou les ratios d'élasticités [8,11,12,13]. Les modèles prenant en compte les ratios d'élasticité proposent une évolution inverse de la composition d'inversion de phase par rapport aux données expérimentales. L'évolution observée de la composition d'inversion de phase avec les ratios de viscosité est plus proche du modèle de Paul et Barlow [8] en prenant en compte la phase PE globale :

$$\frac{\phi_{PhasePE}(vol)}{\phi_{PA6}(vol)} = \frac{\eta_{PhasePE}(\dot{\gamma})}{\eta_{PA6}(\dot{\gamma})} \quad (2)$$

Les PEHD 1 et 2 présentent des résultats proches. Ainsi, seules les morphologies obtenues avec le PEHD 2 et le PEHD 3 sont détaillées sur les diagrammes ternaires ci-après. Les différents domaines correspondent aux morphologies de la Figure 3 schématisées par les mêmes

symboles. La ligne en pointillés représente l'inversion de phase prédite par le modèle de Paul et Barlow.

PEHD 3 (Basse viscosité) : Dans ce cas, le compatibilisant n'influence pas la viscosité de la phase PE (Figure 2), la « ligne de co-continuité » prédite par le modèle (Equation 2) est donc rectiligne. Elle permet également de déterminer l'effet du taux de compatibilisant à ratios de viscosités et de composition constants.

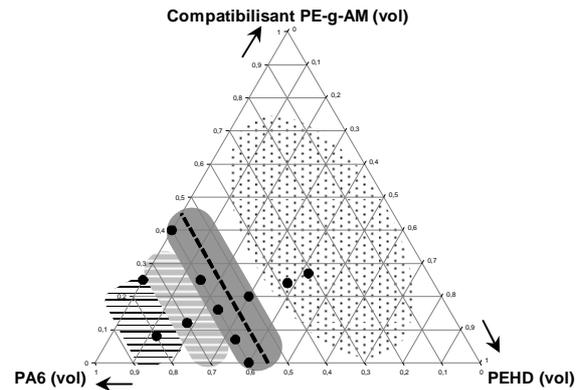
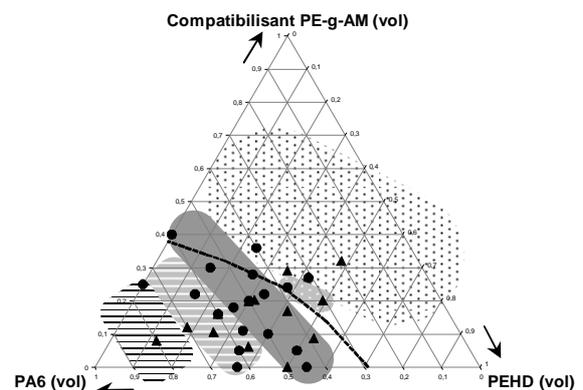


Figure 4 : Diagramme ternaire des morphologies obtenues avec le PEHD 3.

Comme attendu, lorsque le ratio volumique compatibilisant sur PEHD augmente, la quantité d'interface augmente et la morphologie devient plus fine (diminution de 10 – 20μm à ~1μm).

PEHD 2 (Haute viscosité 2) : Dans ce cas, le compatibilisant modifie la viscosité de la phase PE (voir Figure 2), la « ligne de co-continuité » prédite par le modèle est donc courbée. En effet, plus on augmente la fraction de compatibilisant, plus la viscosité de la phase PE diminue (Equation 2).



○ Mélanges réalisés en extrusion bivis : 290°C, 250 tr/min, 10kg/h
 △ Mélanges réalisés en mini extrusion discontinue : différentes températures, vitesses de vis et temps de séjour

Figure 5 : Diagramme ternaire des morphologies obtenues avec le PEHD 2.

Les morphologies obtenues ne dépendent pas des paramètres de mise en œuvre (plusieurs conditions sur 2 outils de différentes échelles), excepté aux frontières entre domaines de différentes morphologies. En effet, à la frontière entre un domaine de morphologie 1 et un domaine de morphologie 2, selon les paramètres procédé, le mélange présentera l'une ou l'autre des deux morphologies.

Les limites des différents domaines de morphologie ont été déterminées (Figures 4 et 5). Les dispersions étirées/fibrilles sont observées à proximité de l'inversion de phase, comme proposé par Huitric et al. [5]. Ainsi, ce type de morphologie serait un indicateur de la proximité de la co-continuité.

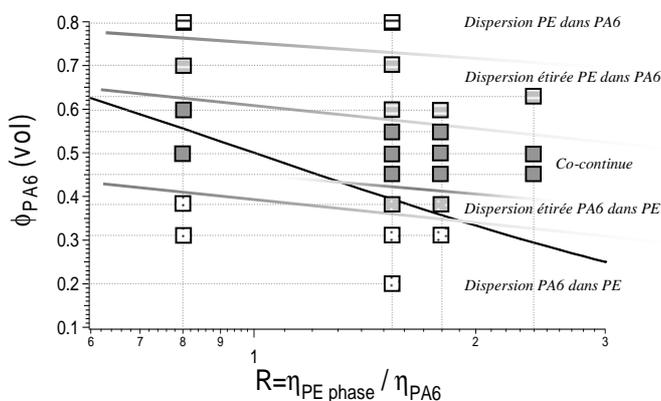


Figure 6 : Modèle de prédiction de l'inversion de phase (courbe noire correspondant au modèle de l'équation (2)) et données expérimentales (les symboles reprennent la nomenclature des différentes morphologies de la Figure 3).

En rassemblant sur un même graphique les données expérimentales obtenues pour les différentes formulations avec les 3 PEHD et le modèle de prédiction d'inversion de phase (Equation 2), il apparaît que les ratios de viscosités ont un effet moins important que prévu d'après le modèle (Figure 6).

3. Conclusions et perspectives

Des mélanges compatibilisés Polyamide 6 / Polyéthylène Haute Densité ont été étudiés, plus particulièrement, les relations entre la formulation, les paramètres de mise en œuvre et les morphologies obtenues. Ainsi, comme attendu, lorsque le ratio volumique compatibilisant sur PEHD augmente, la morphologie devient plus fine (de 10 -20µm à ~1µm).

En ce qui concerne les paramètres procédé, ils n'ont pas d'influence sur la morphologie excepté aux frontières entre domaines de morphologies différentes. Les ratios de viscosités ayant une influence moins importante

qu'attendu, il semblerait donc que la composition (ratios volumiques phase PE/PA6) soit le paramètre prépondérant dans le développement des différentes morphologies, ce qui suggère une probable stabilité des structures.

Dans une prochaine étape, la stabilité de ces morphologies sera étudiée au cours d'une deuxième étape de mise en forme. Enfin, le lien entre ces différentes morphologies et les propriétés sera étudié.

4. Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet Duramat financé par le pôle de compétitivité Axelera. Nous remercions les équipes R&D de Rhodia et plus particulièrement Vincent Curtil, Charlotte Basire, Léo Georges, Louise-Anne Fillot, Ludovic Odoni, Nicolangelo Peduto et le laboratoire de microscopie.

5. Références bibliographiques

- [1] Utracki, L.A. *Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology*. (Utracki L.A., Munich; Vienna; New York, 1989).
- [2] Utracki, L.A. Introduction to polymer blends, In *Polymer blends handbook*. (Utracki LA, Dordrecht, Boston, London, pp 1-122, 2003).
- [3] Kamal, M.R., Garmabi, H., Hozhabr, S. and Arghyris, L. *Polym. Eng. Sci.*, 35, 41-51 (1995).
- [4] Chen, Z.B., Li, T.S., Yang, Y.L., Zhang, Y. and Lai, S.Q. *Macromol. Mater. Eng.*, 289, 662-671 (2004).
- [5] Huitric, J., Mederic, P., Moan, M. and Jarrin, J. *Polymer*, 39, 4849-4856 (1998).
- [6] Subramanian, P.M. and Mehra, V. *Polym. Eng. Sci.*, 27, 663-668 (1987).
- [7] Subramanian, P.M. *Polym. Eng. Sci.*, 25, 483-487 (1985).
- [8] Castro, M., Carrot, C. and Prochazka, F. *Polymer*, 45, 4095-4104 (2004).
- [9] Omonov, T.S., Harrats, C., Groeninckx, G. and Moldenaers, P. *Polymer*, 48, 5289-5302 (2007).
- [10] Pernot, H., Baumert, M., Court, F. and Leibler, L. *Nat. Mater.*, 1, 54-58 (2002).
- [11] Bourry, D. and Favis, B.D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 36, 1889-1899 (1998).
- [12] Lyngaae-Jorgensen, J. and Utracki, L.A. *Polymer*, 44, 1661-1669 (2003).
- [13] Omonov, T.S., Harrats, C., Moldenaers, P. and Groeninckx, G. *Polymer*, 48, 5917-5927 (2007).

Nanoparticules de silices modifiées à l'interface des gouttes : les émulsions de Pickering entre rhéologie et tension interfaciale

M. Boufarguine et L. Benyahia

Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI), UMR 6120, Université du Maine - CNRS

Email : Lazhar.Benyahia @univ-lemans.fr

Résumé : Nous avons étudié la déformation de gouttes de suspension aqueuses dans une matrice newtonienne de PIB. La présence de nanoparticules de silice dans la goutte ralentit considérablement sa relaxation. Le temps de relaxation augmente avec le temps de l'expérience, l'amplitude de la déformation et la concentration en particules jusqu'à induire la formation de gouttes anisotropes. Les phénomènes observés sont attribués à l'adsorption/désorption des particules à l'interface huile/eau. Ce mécanisme engendre la diminution de la tension interfaciale apparente et l'augmentation des propriétés rhéologiques interfaciales.

Mots-clé : goutte, relaxation, rhéologie interfaciale, émulsion de Pickering

1. Introduction

Un moyen simple pour inventer de nouvelles saveurs dans l'agroalimentaire ou des propriétés rhéologiques inédites de nouveaux bitumes ou matériaux polymères par exemple, est de mélanger des éléments et des matériaux souvent incompatibles ce qui conduit inévitablement à une séparation de phases. Pour y remédier, on utilise généralement des tensioactifs ou des copolymères qui diminuent l'incompatibilité entre les deux phases et ralentissent ou inhibent la séparation de phase. Pickering et Ramsden [1,2] ont découvert que l'utilisation de particules solides peut conduire à une grande stabilisation des émulsions, appelées émulsions de Pickering, du fait de l'adsorption irréversible des particules à l'interface, contrairement aux molécules de surfactants qui s'adsorbent et se désorbent facilement et rapidement de l'interface [3].

Dans les deux dernières décennies, il y a eu un regain d'intérêt pour les émulsions de Pickering grâce à la création de particules avec de nouvelles fonctionnalités physicochimiques stimulables. En ajoutant un sel ou en changeant le pH [4-7], on peut moduler l'activité de surface des particules et donc stabiliser ou déstabiliser les émulsions. Cependant, la majorité, pour ne pas dire la totalité, des travaux de la bibliographie s'intéresse exclusivement au caractère tensioactif des particules et à la caractérisation des émulsions finales mais très peu de travaux ont été conduits sur les propriétés de cette classe de matériaux sous déformation. Ce point est d'une importance capitale car la qualité de l'émulsion dépend de la présence des particules à l'interface et par conséquent de la dynamique de ces dernières lors d'une histoire de déformation donnée. Récemment, Bécu et al. [8] ont montré que la cinétique de relaxation d'une goutte

décorée de particules solides dépend de l'amplitude de la déformation contrairement à son homologue dont l'interface est nue.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement (relaxation) d'une goutte d'eau, chargée de nanoparticules de silice, isolée dans une matrice de polyisobutylène, et soumise à un saut de déformation. En particulier, nous avons exploré le rôle de l'histoire de déformation, et la physicochimie des particules sur leur cinétique de relaxation après différentes amplitudes de saut de déformation.

Soumise à un champ de déformation, une goutte s'allonge selon l'axe L et se rétrécit selon les axes mineurs B et W (Fig. 1) en décrivant un angle θ par rapport aux lignes de courant. L'anisotropie de forme, qui résulte du ratio des forces visqueuses et des forces élastiques, désigné par le nombre capillaire $Ca = \eta_m \dot{\gamma} \Gamma / r_0$ et du rapport de viscosité $K = \eta_d / \eta_m$, est souvent décrite par le paramètre $D = (L-B)/(L+B)$ ou la déformation apparente de Henky, notée $\varepsilon_L = \ln(L/2r_0)$. η_d et η_m représentent la viscosité de la goutte et de la matrice respectivement, $\dot{\gamma}$ est le gradient de cisaillement, Γ est la tension interfaciale, r_0 le rayon initial de la goutte. Dans ce travail, nous avons analysé en particulier la relaxation de la goutte suite à des sauts de déformations successifs.

2. Matériaux

La phase dispersée (goutte) est une suspension aqueuse diluée de nanoparticules de silice. La fraction volumique en silice Φ_{vol} est de 11% et $\eta_d = 1.5$ mPa.s.

La phase continue (matrice) est une huile newtonienne de polyisobutylène (INDOPOL H100 de BP) dont $\eta_m = 30$

Pa.s. La tension interfaciale eau/huile est déterminée avec la méthode de relaxation de goutte ellipsoïdale. Elle est estimée à 20 ± 1 mN/m.

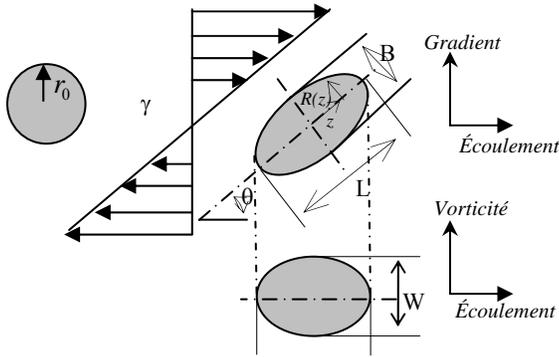


Fig. 1 : Schéma d'une goutte déformée avec ses dimensions caractéristiques.

Les particules sont des nanosphères de silice ($\varnothing=120$ nm), éventuellement modifiées par adsorption de surfactants pour moduler leur affinité avec l'interface huile/eau. Les surfactants cationiques utilisés (CTAB, TTAB, DDTAB et DTAB) sont achetés chez Acros. La surface de silice nue (chargée négativement) est couverte par les ions CTA^+ du surfactant à pH basique en laissant la suspension sous agitation pendant 48 heures dans un Roller Mixer. La quantité de surfactant ajouté est calculée pour avoir un taux de couverture inférieur à la saturation de la surface tout en restant inférieur à la CMC.

Les mesures rhéologiques sont réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée (ARG2, TA instruments) avec une géométrie cône plan (20 mm, 2°) et sur le Lowshear 40 avec une géométrie Couette (MS-DIN412).

La rhéologie interfaciale a été réalisée sur l'ARG2 équipé d'une géométrie interfaciale : Double Wall Ring (TA instruments). Les mesures sont effectuées en plaçant l'anneau DWR à l'interface séparant l'huile et l'eau. Par la suite, une suspension de particules est injectée soit au niveau de la phase aqueuse soit au niveau de l'interface.

La visualisation des gouttes déformées est réalisée avec un dispositif de cisaillement contrarotatif développé au laboratoire PCI [9]. La matrice est d'abord introduite entre deux plateaux en verre transparents directement fixés à deux moteurs. Une goutte de la phase dispersée, de rayon r_0 de 250 μm environ, est injectée dans la matrice en utilisant une micropipette. Après l'application d'un saut de déformation, la relaxation de la goutte est observée par une caméra CCD. Les dimensions caractéristiques de la goutte ont été mesurées utilisant un logiciel de traitement d'images (ImageJ). Les mesures

sont effectuées à température ambiante dans une salle climatisée.

3. Résultats

La Fig. 2 représente la relaxation d'une goutte soumise à des sauts de déformation successifs de $\gamma=2$ ce qui correspond à une augmentation de l'aire interfaciale d'un facteur 2. Il ressort que la relaxation de la goutte ralentit au fur et à mesure que les sauts de déformations sont répétés jusqu'au point où la goutte reste déformée et ne retrouve pas sa forme sphérique. Ce ralentissement de la cinétique de relaxation est la signature d'une évolution des propriétés de l'interface huile/eau engendrée probablement par l'adsorption des particules de silices à l'interface.

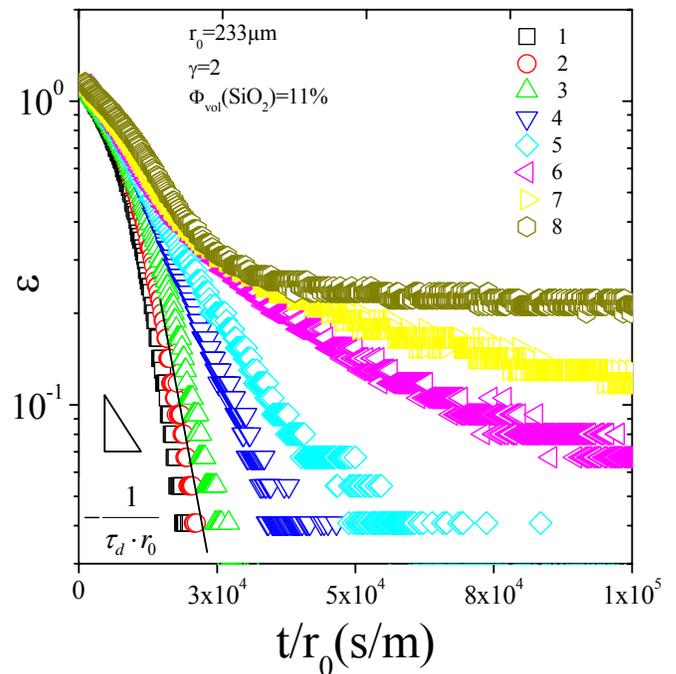


Fig. 2 : déformation de Henky de l'axe principal L d'une goutte soumise à des sauts de déformations successifs d'une amplitude $\gamma=2$. L'axe des temps est normalisé par la taille de la goutte Les particules de silices sont modifiées par du CTAB dont la concentration est de 0.0125mg/m^2 . La droite représente la décroissance exponentielle terminale dont la pente donne le temps de relaxation τ_d .

Le temps de relaxation terminale τ_d de la goutte est déterminé aux faibles déformations quand la goutte adopte une forme ellipsoïdale et que ε_L décroît exponentiellement avec le temps : $\varepsilon_L \propto \exp(-t/\tau_d)$. τ_d est donné par l'équation de Oldroyd [10] :

$$\tau_d = \frac{\eta_m r_0}{\Gamma} \times \frac{(19K + 16)(2K + 3)}{40(K + 1)} \quad (1)$$

La tension interfaciale apparente Γ est tracée en fonction de l'histoire de la déformation sur la Fig. 3. Pour une interface chargée de particules il convient de parler de tension interfaciale "apparente" vu le caractère hétérogène de l'interface. Γ diminue avec la répétition de γ et tend vers zéro pour les derniers sauts de déformation où l'on peut même observer une relaxation stoppée due à un "Jamming de l'interface".

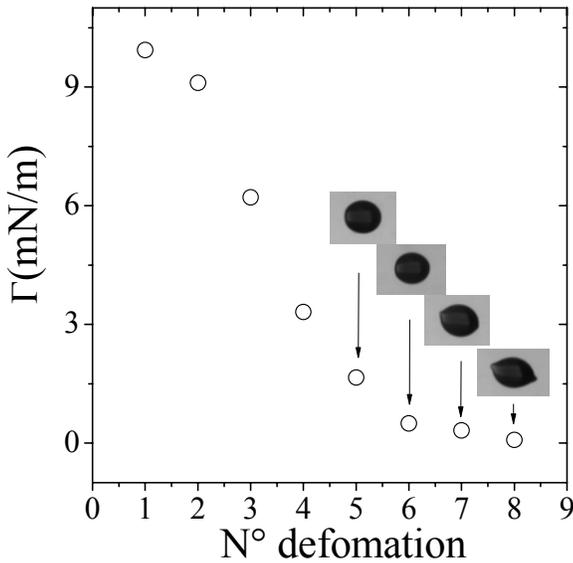


Fig. 3: tension interfaciale apparente en fonction de l'ordre de l'application de γ . Les images correspondent à la forme finale de la goutte.

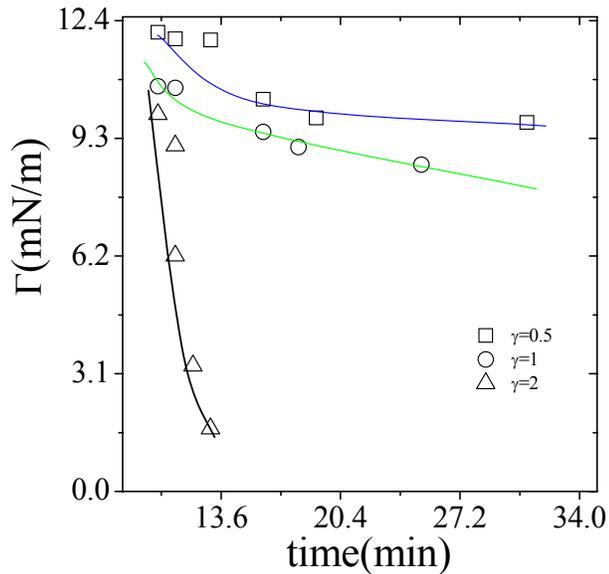


Fig. 4: tension interfaciale apparente en fonction de l'histoire de la déformation pour 3 gouttes et trois amplitudes de déformation comme indiquées sur la figure. Les courbes solides sont juste un guide pour l'œil.

Sur la Fig. 4 est porté Γ en fonction du temps de l'application de déformation pour différentes amplitudes. Les résultats montrent que plus la déformation est importante plus la relaxation est ralentie. D'autre part pour les petites déformations on n'a pas observé un blocage de la relaxation de la goutte malgré que le temps de relaxation ne cesse d'augmenter.

La Fig. 5 montre l'effet de la fraction volumique en particules présentes dans la goutte sur la tension interfaciale apparente. Plus la concentration en particules augmente et plus la tension interfaciale apparente diminue rapidement avec l'histoire de la déformation

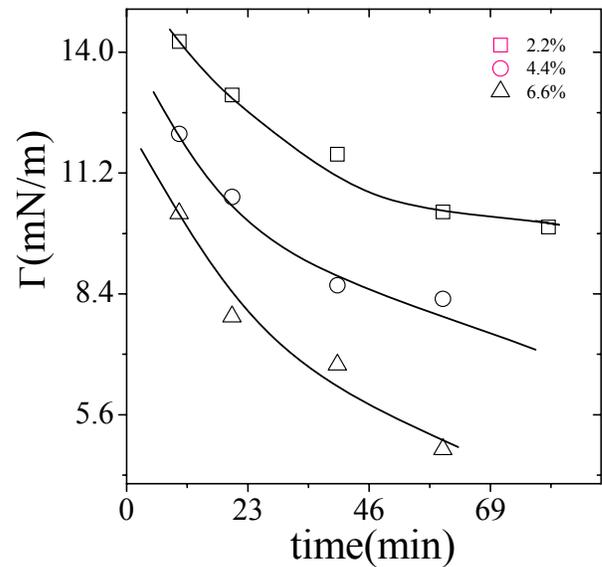


Fig. 5: tension interfaciale apparente en fonction de l'histoire de la déformation pour 3 gouttes de concentration en particules différentes comme indiqué sur la figure. Les courbes solides sont juste un guide pour l'œil.

4. Discussions

Les résultats montrent que la relaxation d'une goutte chargée de particules après un saut de déformation dans une matrice liquide dépend étroitement de l'histoire. Bécu et al. [8] ont suggéré de lier cet effet à la dynamique des particules à l'interface. Lorsque la goutte se déforme, l'aire interfaciale augmente offrant ainsi plus d'espace aux particules pour s'adsorber à l'interface (Fig. 6).

Lors de la relaxation, un certain nombre de particules se trouve chassé de l'interface par la réduction de l'aire. Les particules restantes modifient la composition de l'interface et par conséquent sa rhéologie. De ce fait, la relaxation de la goutte se trouve alors ralentie jusqu'au point de conduire au Jamming de l'interface et l'obtention de gouttes anisotropes. La Fig. 7 présente l'évolution de la viscosité complexe de l'interface après l'injection des particules de silices modifiées.

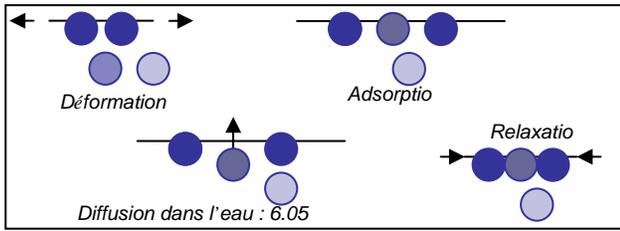


Fig. 6: schéma d'adsorption (désorption) des particules à l'interface d'une goutte lors de la déformation (relaxation)

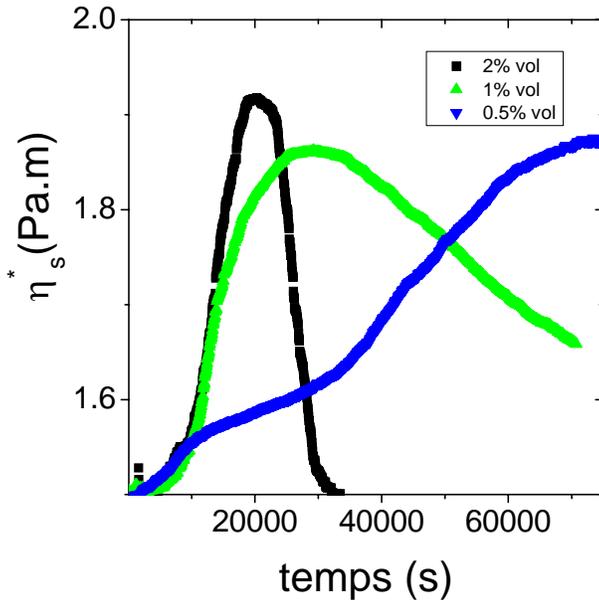


Fig. 7: viscosité dynamique à l'interface eau/huile après l'injection d'une suspension de particules de silice modifiée (2%vol, 1%vol et 0.5%vol – concentration surfacique du CTAB = 0.0125mg/m². $\omega=0.5\text{rad/s}$, couple = 0.1 $\mu\text{N.m}$).

On observe une augmentation de la viscosité interfaciale due à l'adsorption des particules de silice qui s'organise par la suite jusqu'à la formation d'une structure solide à l'interface. La viscosité η_s maximale est atteinte après une durée de 5h pour $\Phi_{\text{vol}}=2\%$, 8h pour $\Phi_{\text{vol}}=1\%$ et 20h pour $\Phi_{\text{vol}}=0.5\%$. Par la suite, la viscosité interfaciale diminue progressivement, probablement suite à la destruction de la structure solide créée à l'interface. En revanche, les temps caractéristiques sur cette expérience restent quelques ordres de grandeur plus importants que ceux observés sur l'évolution des temps de relaxation des gouttes après déformation.

5. Conclusion

L'ajout de particules solides dans une goutte liquide augmente considérablement les temps de relaxation. Ces derniers croissent avec le temps d'application de la déformation et peuvent même diverger si l'amplitude de la déformation appliquée ou la concentration en particules augmente, donnant naissance ainsi à des gouttes anisotropes. Par ailleurs, le résultat surprenant est l'effet de la déformation sur ce mécanisme qui se révèle même plus efficace que le temps d'attente sur la réduction de la relaxation de la goutte. La rhéologie interfaciale met en évidence une adsorption des particules à l'interface et une organisation possible mais les temps caractéristiques restent très grands devant les temps observables sur l'expérience de déformation de goutte.

Références

- [1] Peckering, S., Pickering : emulsions, in J. Chem. Soc., Trans. 1907. p. 2001-2021.
- [2] Ramsden, W. Proceedings of the Royal Society of London, 72, 156-164 (1903).
- [3] Binks, B.P. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 7, 21-41 (2002).
- [4] Gautier, F., et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 9, 6455-6462 (2007).
- [5] Yang, F., et al. Journal of Colloid and Interface Science, 302, 159-169 (2006).
- [6] Binks, B.P., et al. Langmuir, 22, 2050-2057 (2006).
- [7] Melle, S., M. Lask, and G.G. Fuller. Langmuir, 21, 2158-2162 (2005).
- [8] Bécu, L. and L. Benyahia. Langmuir, 25, 6678-6682 (2009).
- [9] Assighaou, S., G. Pavy-Le Du, and L. Benyahia. Rhéologie(Châtenay-Malabry), 11, 45-56 (2007).
- [10] Oldroyd, J.G. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 218, 122-132 (1953).

Localisation des charges dans les mélanges de polymères

N. Dufaure¹, B. Brûlé¹, F. Briand^{1,2} et J.-F. Tassin²

1- *Cerdato, Arkema, route du Rilsan, 27470 Serquigny, France*

2- *Polymères, Colloïdes, Interfaces, CNRS – Université du Maine, avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans, France*

Résumé Nous nous sommes intéressés à la localisation de charges dans des mélanges de polymères, en particulier aux phénomènes pilotant cette localisation. Le but est de pouvoir à terme positionner ces additifs aux interfaces, afin d'obtenir certaines propriétés, comme une conductivité électrique élevée, avec les taux les plus bas possibles de charges. Nous avons pour cela étudié différents mélanges, dans lesquels les constituants présentaient différentes affinités entre eux et avec la charge. L'effet de la viscosité des phases a aussi été exploré.

Mots-clé : mélanges de polymères, charges, localisation, rhéologie, conductivité électrique, affinité chimique

1. Introduction

Les matériaux polymères sont d'excellents candidats pour le remplacement du métal en raison de leur faible densité et de leur facilité de mise en œuvre. Ce remplacement s'accélère, poussé par les économies d'énergie qui peuvent être apportées par des structures plus légères, en particulier dans les domaines de l'aéronautique et de l'automobile. Les métaux conservent néanmoins un certain nombre d'avantages par rapport aux polymères classiques. Parmi les propriétés avantageuses dans nombre d'applications nous pouvons citer la conductivité électrique, qui est un élément fondamental dans certaines lignes essences, où elle permet d'éviter les accumulations d'électricité statique. C'est cette propriété que nous avons cherché à améliorer dans cette étude.

La conductivité dans les polymères peut être augmentée en incorporant des charges carbonées (noir de carbone ou nanotubes de carbone). Ces dernières charges permettent d'atteindre des conductivités équivalentes aux mélanges comportant du noir pour des taux de charges beaucoup plus faibles. Dans cette étude, nous nous sommes, pour commencer, intéressés aux premières charges, moins chères, et de géométrie plus simple. Le taux de percolation pour le noir de carbone se situe à des taux proches de 20%, or de telles teneurs affectent fortement les propriétés mécaniques et les propriétés rhéologiques des polymères, comme le montre le graphique ci-dessous ^[1].

L'utilisation de mélanges de polymères permet de diminuer la teneur en noir de carbone en

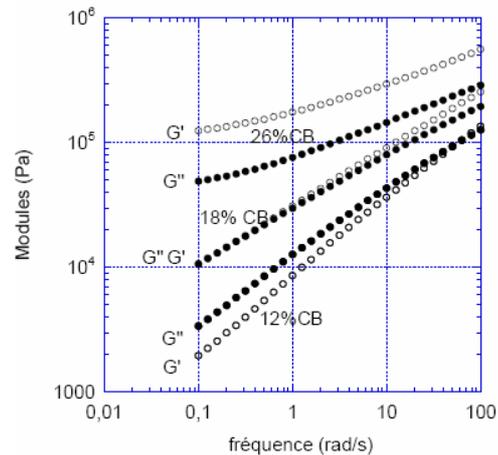


Figure 1 : Modules élastiques et visqueux de Polyamide 12 chargé à 3 taux de noir de carbone [1]

localisant la charge dans la phase continue ^[2]. Nous aimerions pouvoir encore réduire ces taux en positionnant ces additifs, non pas dans la matrice, mais aux interfaces entre les deux polymères. Des études précédentes ^[3] avaient permis d'observer la localisation de noir de carbone aux interfaces. Ce phénomène dépendant des conditions de mélange, nous avons alors cherché à mieux comprendre le mécanisme de positionnement des charges aux interfaces, afin de pouvoir le reproduire plus facilement. Nous avons pour cela étudié l'effet de la viscosité des deux phases, de l'affinité entre les différents constituants du mélange et des conditions de mélange.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Deux familles de polymères ont été utilisées : un polyéthylène basse densité Lotrene® fourni par la société Total Petrochemicals, des EVA® Evatane fournis par la société Arkema. Les EVA utilisés ont principalement été un 2805 et un 2825, contenant tous deux 28% d'acétate de vinyle, l'Evatane® 2805 a une viscosité proche de celle du PE à 180°C, le 2825 est quant à lui plus fluide, la viscosité à 10 rad/s et 180°C est deux fois plus faible (450 vs 900 Pa.s). Pour l'étude de l'affinité entre les phases, trois EVA de viscosité proche mais de teneurs différentes en comonomères ont été utilisés : il s'agit des Evatane® 18500, 28420 et 33400, contenant respectivement 18, 28 et 33% d'acétate de vinyle. Le noir utilisé est de l'Ensaco® 250 fourni par la société Timcal, il sera dénommé CB par moments.

2.2 Méthodes

Les mélanges ont été préparés soit à l'aide d'une micro-extrudeuse bi-vis d'une capacité de 15cc, munie d'un canal de recirculation et fournie par la société DSM, soit d'un mélangeur interne de marque Brabender d'une capacité de 50cc.

Les analyses rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée RMS 800, équipé de plateaux parallèles de 25 mm de diamètre.

Les mesures de résistivité ont été effectuées à l'aide d'une cellule de mesure Keithley 8009 couplée à un mégohmmètre Sefelec M1500P. Cette cellule permet de mesurer les résistances superficielles et volumiques.

Les observations microscopiques ont été menées suite à une découpe au microtome afin d'obtenir des échantillons de 0.5 à 2 μm d'épaisseur. Un microscope optique Olympus AX70 et un microscope Hyperion couplé à un spectromètre infrarouge Bruker Vertex 70 ont été utilisés. Le second microscope nous a servi à repérer et différencier les phases de PE et d'EVA.

3. Résultats et discussion

3.1 Relation entre rhéologie et conductivité

Des mélanges contenant du PE et de l'EVA 2825 en quantités égales mais avec différents taux de noir de carbone ont été analysés en rhéologie, et leur conductivité électrique a été mesurée. Les mélanges à 1, 2 et 5% de noir présentaient des résistances superficielles de $10^{12} \Omega$, et ceux à 10 et 20% de noir avaient des résistances de $10^3 \Omega$. Ce qui signifie que nous avons un réseau percolé de noir à 10 et 20 % mais pas à plus bas taux. Les courbes rhéologiques, présentées sur la figure 2, montrent

une viscosification consécutive à l'ajout de cet additif, mais aussi un comportement correspondant à un réseau de charge (G' tend vers un plateau aux basses fréquences et $\tan \delta$ devient inférieur à 1) pour les mélanges à 10 et 20% de CB. Ces deux analyses donnent donc des informations cohérentes sur la présence d'un système percolé.

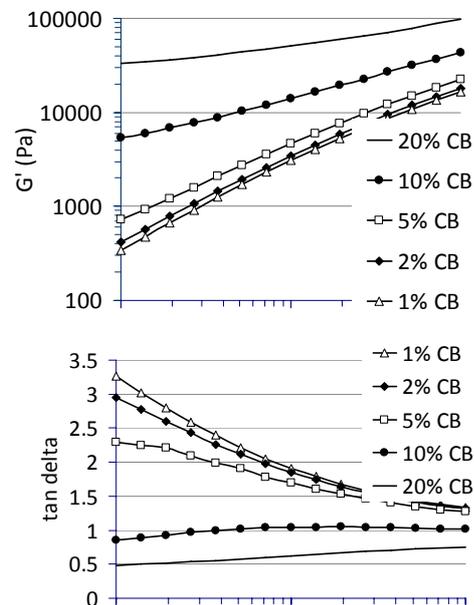


Figure 2 Comportement rhéologique à 180°C de mélanges PE / EVA 2825 à différents taux de CB

Les observations microscopiques de ces mélanges nous ont permis de voir que le polyéthylène était la phase dispersée, et que le noir de carbone se trouvait majoritairement dans cette phase. Aux hauts taux de noir de carbone, il s'en trouvait une partie significative dans l'EVA, ce qui permettait d'atteindre le réseau continu de charges aux taux les plus élevés.

3.2 Effet de l'ordre d'introduction dans le mélangeur

Des essais ont été menés pour voir si l'ordre d'introduction des constituants dans le mélange pouvait affecter la conductivité des mélanges. Trois types de mélanges ont été réalisés. Dans le premier, les trois constituants étaient introduits simultanément, puis le tout était mélangé ; dans le second, le PE et le noir de carbone étaient préalablement mélangés ensemble, puis l'EVA était ajouté ; et enfin dans le dernier cas, EVA et noir de carbone étaient préalablement mélangés, puis le PE était ajouté.

Dans tous les cas, la morphologie finale, pour des temps de mélanges supérieurs à 20 minutes, comprenait le PE dispersé et incluant le noir. Les mélanges avec plus de 10% de noir étaient

systématiquement conducteurs lorsque préparés au Brabender sur des temps longs, alors qu'avec la micro-DSM, des taux de 15% étaient nécessaires pour être conducteur dans tous les cas. Ce dernier mélangeur présentant un cisaillement bien plus élevé que le Brabender, les constituants sont mieux dispersés et l'obtention d'un réseau percolant est plus difficile.

Nous nous sommes ensuite intéressés plus spécifiquement aux mélanges à base d'Evatane® 2825. Pour les deux premiers types de mélange, la résistivité ne changeait pas au cours du mélange (des prélèvements étaient effectués à différents intervalles de temps), par contre dans le cas où le PE était introduit dans un mélange EVA / noir de carbone, la résistivité variait pour certaines compositions. La figure 3 présente l'évolution de la résistance au cours du mélange pour une composition avec 10% de noir de carbone. Nous constatons que jusqu'à 5 minutes, le produit reste antistatique ($R = 10^8 \Omega$), puis au-delà de 10 minutes, il devient isolant. Lorsque ce type d'essai est mené avec des taux de charges plus faibles, le matériau devenait beaucoup plus rapidement isolant. Avec 7 % de noir, il fallait 30 secondes pour atteindre cet état. Avec le Brabender, ce phénomène pouvait être observé à un taux plus bas, à 5% de noir, il fallait alors 1 minute pour passer d'un état antistatique à isolant.

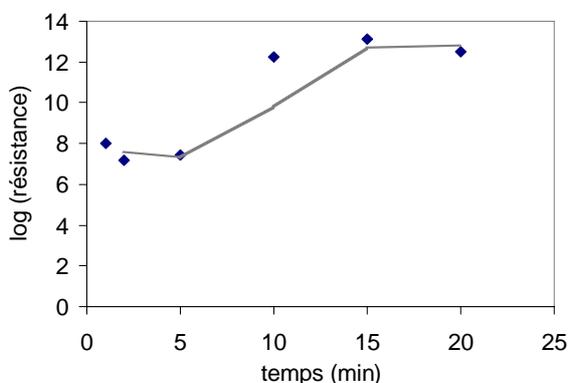


Figure 3 Evolution de la résistance lors du mélange pour une composition PE / (EVA/CB) 45 / (45 / 10)

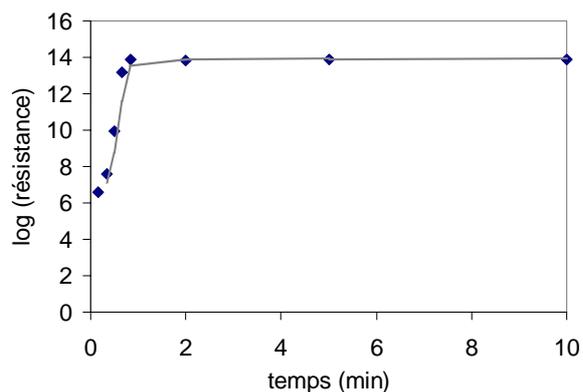


Figure 4 Evolution de la résistance lors du mélange OR-23 pour une composition PE / (EVA/CB) 46.5 / (46.5 / 7)

Des observations microscopiques nous ont permis de voir que ces changements de résistance étaient associés à une migration du noir de carbone de la phase EVA vers la phase PE, et non à une évolution significative de la morphologie des phases de PE et d'EVA. Dans tous les cas étudiés ici, le noir présentait une plus forte affinité pour le PE et finissait systématiquement par se trouver dans cette phase. Des observations à de faibles taux de noir, nous ont permis de voir qu'il était localisé pendant un très court moment à l'interface. Néanmoins, cette durée est beaucoup trop courte pour permettre de préparer de tels mélanges de manière reproductible. Nous avons observé dans une autre étude que pour certains mélanges, ce transfert était beaucoup plus long [3] et permettait une localisation des charges à l'interface.

3.3 Effet de l'affinité entre les phases

Le noir de carbone utilisé dans cette étude présentait une affinité beaucoup plus grande pour le PE que pour l'EVA 2825, ce cas n'était pas favorable au placement des charges à l'interface. De manière générale, les charges s'y positionnent plus facilement lorsque le coefficient de mouillage est proche de 0, c'est-à-dire que la charge a pratiquement la même tension interfaciale avec chaque polymère^[4].

Des tests ont alors été réalisés en utilisant des EVA avec différents teneurs en comonomères, afin de faire varier l'affinité entre les deux phases polymères, les EVA utilisés avaient des teneurs en acétate de vinyle variant de 18 à 33 % massique. Nous n'avons observé aucune différence significative de comportement entre les mélanges préparés avec les trois EVA. Malgré le haut taux d'éthylène de l'EVA 18500 (18% VA, 82% éthylène), le noir de carbone conserve une bien plus grande affinité pour le PE.

3.4 Effet de la viscosité des phases

Nous avons ensuite cherché à voir si le rapport de viscosités des phases pouvait avoir un effet significatif sur les cinétiques de transfert du noir de carbone d'une phase à l'autre. L'Evatane® 2805 a été ici utilisé, ce produit ayant une viscosité plus proche du PE que celle de l'Evatane® 2825, tout en conservant la même structure chimique, le rapport des comonomères étant identique dans les deux polymères. Malgré ce rapport de viscosités plus favorable à une continuité partielle du PE, les mélanges étaient au moins aussi isolants qu'avec l'Evatane® 2825, les temps de transfert du noir de

carbone d'une phase à l'autre étaient même beaucoup plus courts. Pour certains mélanges en limite d'état isolant / antistatique, nous observons même après 10 minutes de mélange une résistance 1 à 2 décades plus basse pour le mélange avec l'Evatane® 2825. Dans ce cas, le fait d'avoir des rapports de viscosités plus proches engendrait une migration du noir plus rapide, alors même que la phase contenant initialement le noir de carbone était plus visqueuse. Cela peut s'expliquer par le fait qu'ayant une morphologie plus fine (vérifiée en microscopie), la migration du noir d'une phase à l'autre se faisait plus rapidement. Une autre possibilité est que l'EVA étant plus visqueux, l'énergie transmise au système pour un même cisaillement est plus élevée, accélérant le transfert du noir de carbone.

3. Conclusion

Cette étude nous a permis de mieux comprendre le placement du noir de carbone dans un mélange de polyéthylène et d'EVA. L'affinité du noir pour le PE est le facteur clé de la localisation de cette charge. En jouant sur les conditions de mélange, il est possible d'obtenir un mélange antistatique lorsque le PE est la phase dispersée, cet état n'est néanmoins pas stable et le passage du noir de carbone d'une phase à l'autre se fait très

rapidement. Nous avons également vu que les conditions de procédés, en particulier le taux de cisaillement, peuvent radicalement influencer la conductivité des mélanges. Les prochaines études sur ces produits porteront sur le contrôle de la conductivité lors de la transformation, afin de déterminer les conditions procédés (température, taux de cisaillement...) permettant de conserver une bonne conductivité du milieu. Pour cela une filière plate permettant d'enregistrer la résistivité en ligne a été mise au point.

^[1] Leboeuf, M. *Influence des paramètres du procédé sur les propriétés électriques et rhéologiques des polyamides chargés noir de carbone*. Thèse de doctorat, ENSMP, France (2008).

^[2] Foulger, S. H. Reduced Percolation Thresholds of Immiscible Conductive Blends *J. Pol. Sci.: Part B: Pol. Phys.*, 37, 1899-1910 (1999)

^[3] Brûlé, B. ; Devaux, N. ; Flat, J.-J. New conductive polymer blends based on the conductive fillers localization at the interface *Polymer Blends* Palermo, 2007

^[4] Sumita, M.; Sakata, K.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Nakagawa, H. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black *Polym. Bull.*, 25, 265-271 (1991)

Contribution de l'interphase dans les mélanges de polymères immiscibles chargés de nanoparticules d'argile : de la structure à la rhéologie

J. Ville, J. Huitric, P. Médéric et T. Aubry

*Equipe Rhéologie, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne EA 4250
Université de Bretagne Occidentale, 6 avenue Victor Le Gorgeu, CS 93 837, 29 238 Brest cedex 3, France.*

Résumé : Dans cette étude, nous nous intéressons aux mélanges polyéthylène/polyamide/nanoparticules d'argile, préparés par malaxage simultané des composants, avec une fraction de phase dispersée (polyéthylène ou polyamide) de 20% et une fraction massique d'argile variant de 1 à 6% par rapport au polyamide. La phase dispersée, observée par microscopie électronique à balayage, se présente sous forme nodulaire. Les entités argileuses sont observées par microscopie électronique en transmission et sont caractérisées par diffraction des rayons X. L'argile est localisée i) à l'interface matrice/nodule, créant ainsi une interphase argileuse intercalée de chaînes de polyamide et ii) dans la phase polyamide. Les caractéristiques de l'interphase (taux de continuité, épaisseur, nombre de feuillets d'argile empilés) sont déterminées. Dans le cas des systèmes à matrice polyéthylène, l'argile, exclusivement localisée à l'interface, crée une interphase discontinue à de faibles fractions d'argile, et continue à des fractions plus élevées dont l'épaisseur moyenne augmente avec le taux de charge. L'étude rhéologique met en évidence le processus de relaxation de forme des nodules de polyamide associé à un temps caractéristique d'une dizaine de secondes. Lorsque l'interphase est suffisamment épaisse, les spectres de relaxation ainsi que l'ajustement à l'aide d'un modèle phénoménologique superposant deux modèles de Carreau-Yasuda mettent en évidence un temps caractéristique supplémentaire, de l'ordre de 80 s, attribué à la contribution viscoélastique de l'interphase argile/polyamide-intercalé. A l'inverse, pour les systèmes à matrice polyamide, l'interphase est continue dès les plus faibles taux de charge. Son épaisseur moyenne augmente, puis diminue avec la fraction d'argile. Cette diminution d'épaisseur peut s'expliquer par l'existence, à forts taux de charge, d'un phénomène de pelage de l'interphase observé par microscopie électronique en transmission. Pour de tels systèmes, la contribution rhéologique de l'interphase est masquée par celle des nanoparticules dispersées dans la matrice polyamide.

Mots-clé : mélange de thermoplastiques immiscibles, interphase argileuse, structure, rhéologie, relaxation.

1. Introduction

Les mélanges de polymères immiscibles chargés de nanoparticules d'argile font l'objet d'un nombre croissant d'études. Les propriétés mécaniques de ces matériaux mettent en jeu deux niveaux de structuration : un premier niveau, à l'échelle micrométrique, relatif à la morphologie nodulaire ou fibrillaire du mélange biphasique matrice/inclusions et un second niveau, à l'échelle nanométrique, correspondant à la structure intercalée ou exfoliée des feuillets d'argile. La plupart des auteurs ont montré que la localisation des entités argileuses à l'interface matrice/nodule favorise la formation d'une interphase [1, 2]. Dans le cas de systèmes ternaires polyéthylène/polyamide/argile à morphologie nodulaire, une première étude a permis de quantifier, pour un taux de charge donné, la répartition de l'argile à l'interphase et dans le polyamide [3, 4]. L'objectif de la présente étude consiste d'abord à décrire la structuration de l'interphase argile/polyamide pour des systèmes à matrice polyéthylène ou polyamide, à différents taux de charge. Ensuite, la contribution viscoélastique de l'interphase sera mise en évidence et

discutée en relation avec les caractéristiques structurales et morphologiques des mélanges étudiés.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Le copolymère éthylène-butène (PE FLEXIRENE® FG 20F) et le polyamide 12 (PA RILSAN® PA-12) utilisés dans cette étude sont respectivement commercialisés par Enichem et Arkema. Les caractéristiques de ces deux polymères sont présentées dans le tableau 1.

	PE FG20F (PE)	PA-12 (PA)
ρ (g.cm ⁻³)	0,92	1,01
M_w (g.mol ⁻¹)	140 000	37 000
M_n (g.mol ⁻¹)	37 000	20 000
T_f (°C)	121	183
η_0 (Pa.s) à T=200°C	10 750	1 600

Tableau 1. Caractéristiques des matériaux de base.

Le caractère fortement hydrophile du PA nécessite un étuvage à 80°C pendant 4 heures. L'argile utilisée est une montmorillonite modifiée, Cloisite® C30B, fournie par Southern Clay Products. Il s'agit d'une argile organophile de densité 1,98 obtenue par échange cationique. En raison

de sa polarité, le PA présente une bonne affinité avec la Cloisite 30B.

2.2 Elaboration des échantillons

Tous les systèmes sont préparés par malaxage simultané des composants à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 600 fonctionnant à une température de 200°C, pendant 12 minutes à un taux de cisaillement moyen de 17 s⁻¹. La dégradation thermique des ions alkylammonium, importante au-delà de 200°C, et la température de fusion du PA justifient un tel choix de température de malaxage. Pour chaque système ternaire, la fraction de phase dispersée (PE ou PA) est de 20% et le taux de charge massique ϕ_{C30B} varie de 1 à 6% relativement au PA.

2.3 Techniques de caractérisation

La morphologie des mélanges est observée en microscopie électronique à balayage (MEB). Le diamètre des nodules (D_i) de la phase dispersée (Figure 1) est mesuré pour un nombre (Σn_i) d'inclusions de l'ordre de 350. Le diamètre moyen en nombre D_n est ensuite déterminé.

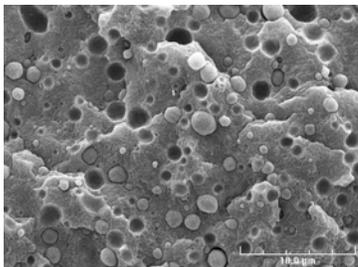


Figure 1. Cliché MEB. Morphologie nodulaire d'un système PE/PA/C30B à matrice PE ($\phi_{C30B}=1\%$).

La structuration des entités argileuses est caractérisée par microscopie électronique en transmission (MET) et par diffraction des rayons X (DRX). Les essais rhéométriques en viscoélasticité linéaire sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre (Rheometrics Scientific RDAII) à déformation imposée à 200°C, sur une gamme de pulsations comprises entre 0.01 rad.s⁻¹ et 100 rad.s⁻¹. Nous avons utilisé une géométrie plan/plan avec un diamètre de 25 mm et un entrefer de 2 mm. Afin de limiter l'oxydation des systèmes durant l'expérience, les essais sont effectués sous atmosphère d'azote.

3. Résultats expérimentaux et discussion

3.1 Caractérisation structurale et morphologique

La morphologie des systèmes ternaires étudiés est nodulaire (Figure 1) pour les taux de charge considérés. Le diamètre moyen en nombre des nodules de PA et de PE diminue fortement avec l'ajout de faibles fractions d'argile et tend à se stabiliser à 1,2 µm environ à partir de $\phi_{C30B}=2\%$ [3, 4].

La Figure 2 représente un cliché obtenu au MET ainsi qu'un schéma de l'interphase pour le système PE/PA/C30B à matrice PE, préparé avec $\phi_{C30B}=4\%$.

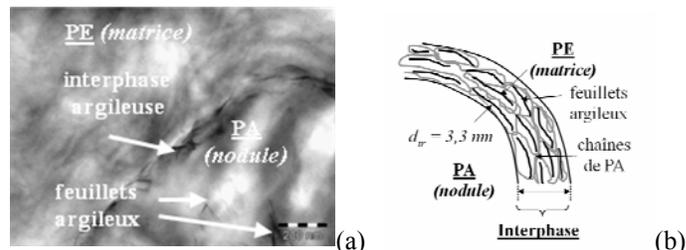


Figure 2. a) Cliché MET du système ternaire PE/PA/C30B préparé avec $\phi_{C30B}=4\%$, b) schéma de structuration de l'interphase.

Dans le cas des systèmes à matrice PE, l'argile est localisée préférentiellement à l'interface matrice/nodule (Figure 2.a). Ceci conduit à la formation d'une interphase argileuse composée de chaînes de PA intercalées dans l'espace interfoliaire (Figure 2.b). Précédemment, nous avons montré que l'interphase était continue à partir de $\phi_{C30B}=2\%$, et que son épaisseur augmentait avec le taux de charge [3, 4]. Pour $\phi_{C30B}=4\%$, l'épaisseur de l'interphase atteint 21 nm et quelques rares feuillets argileux sont dispersés dans les nodules de PA (Figure 2.a).

La Figure 3 représente un cliché obtenu au MET ainsi qu'un schéma de l'interphase pour le système PE/PA/C30B à matrice PA, préparé avec $\phi_{C30B}=6\%$.

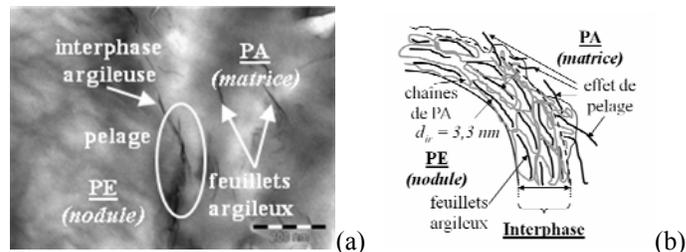


Figure 3. a) Cliché MET du système ternaire PE/PA/C30B préparé avec $\phi_{C30B}=6\%$, b) schéma de structuration de l'interphase.

Pour les systèmes à matrice PA, l'argile est localisée non seulement à l'interface matrice/nodule mais aussi dispersée sous forme de feuillets isolés et d'empilements dans la matrice (Figure 3.a). En outre, dès les plus faibles taux de charge, l'interphase argileuse est continue et son épaisseur augmente avec la fraction d'argile [3, 4]. Au-delà de $\phi_{C30B}=2\%$, l'épaisseur moyenne de l'interphase diminue légèrement, un effet de pelage de la couche supérieure de l'interphase par arrachement d'entités argileuses est observé (Figure 3.b).

La figure 4 représente les diffractogrammes (courbes lissées) obtenus pour différents mélanges ternaires PE/PA/C30B ainsi que pour un nanocomposite binaire PA/C30B.

Un premier pic étroit et bien défini est observé aux faibles angles ($2\theta \sim 2,7^\circ$) pour le nanocomposite PA/C30B. Ce pic est associé à une distance inter-réticulaire $d_{ir} \sim 3,3$ nm.

Pour les systèmes ternaires à matrice PE, la présence d'un pic élargi, légèrement décalé vers les faibles angles ($2\theta \sim 2,5^\circ$) par rapport au pic observé pour les nanocomposites PA/C30B, peut être attribuée à la formation d'une interphase argile/PA-intercalé continue (Figure 2). La distance inter-réticulaire, $d_{ir} \sim 3,6$ nm, légèrement plus élevée que celle déterminée pour les nanocomposites PA/C30B, pourrait être attribuée à la courbure des nodules.

Pour les systèmes ternaires à matrice PA, la forme du pic observé aux faibles angles ($2\theta \sim 2,7^\circ$) pourrait résulter de la contribution de la structure intercalée de la matrice et de celle de l'interphase (Figure 3).

Par ailleurs, un second pic, observé pour tous les systèmes à un angle $2\theta \sim 5,6^\circ$ est attribué à la phase cristalline γ du PA.

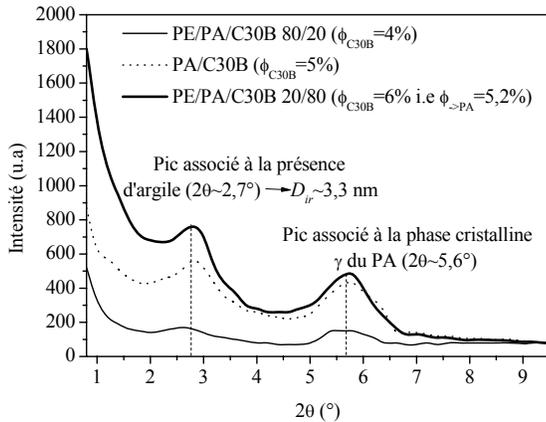


Figure 4. Diffractogramme de systèmes ternaires PE/PA/C30B et d'un nanocomposite PA/C30B.

La localisation de l'argile a pu être quantifiée avec précision en considérant non seulement la taille des nodules ainsi que celle des feuillet, mais aussi en supposant pour les empilements argileux une distance inter-réticulaire $d_{ir} \sim 3,3$ nm, valeur obtenue par DRX pour des nanocomposites PA/C30B (Figure 4). Ainsi, pour $\phi_{C30B} = 6\%$, une fraction d'argile à l'interphase $\phi_{int} = 0,8\%$ et une fraction d'argile dans la matrice PA $\phi_{\rightarrow PA} = 5,2\%$ ont été calculées [3, 4].

3.2 Etude rhéologique

La Figure 5 représente pour les systèmes ternaires à matrice PE, la viscosité complexe en fonction de la pulsation. Les valeurs expérimentales sont ajustées avec le modèle phénoménologique de Carreau-Yasuda :

$$\eta^*(\omega) = \eta_0^* \left[1 + (\lambda\omega)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (2)$$

où η_0^* est la viscosité Newtonienne mesurée à faibles pulsations, λ un temps caractéristique, a un paramètre d'ajustement et m l'indice de pseudoplasticité.

Pour $\phi_{C30B} \leq 2\%$, les systèmes ternaires à matrice PE présentent un comportement Newtonien proche de celui de l'alliage PE/PA : la viscosité Newtonienne η_0^* augmente de 18 000 à 50 000 Pa.s avec le taux de charge alors que le temps caractéristique $\lambda \sim 10$ s reste du même

ordre de grandeur que le temps de relaxation de forme des nodules de PA [3, 4].

Lorsque $\phi_{C30B} = 4\%$, la viscosité complexe peut être décrite par la superposition de deux modèles de Carreau-Yasuda : l'un aux basses pulsations (1) et l'autre aux pulsations élevées (2). Sur la région (2), le temps caractéristique λ est de l'ordre d'une dizaine de secondes, ce qui correspond au temps de relaxation de forme des nodules de PA. Sur la région (1), la viscosité Newtonienne atteint 65 000 Pa.s et le temps caractéristique λ est d'environ 80 s.

En outre, quel que soit le taux de charge, l'indice de pseudoplasticité, m , reste du même ordre de grandeur que celui de la matrice PE ($m=0,6$).

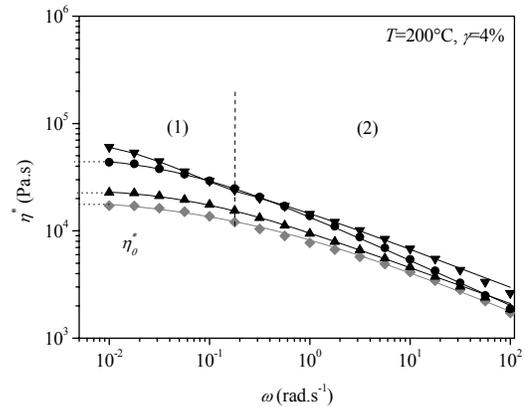


Figure 5. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation pour l'alliage PE/PA 80/20 (◆) et les systèmes ternaires préparés à différents taux de charge : (▲) 1%, (●) 2% et (▼) 4% ; modèle de Carreau-Yasuda (trait plein).

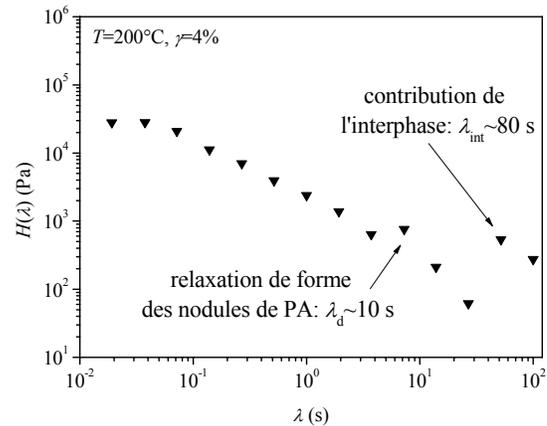


Figure 6. Spectre de relaxation associé aux modules viscoélastiques du système ternaire à matrice PE préparé avec $\phi_{C30B} = 4\%$.

Le spectre de relaxation associé aux modules viscoélastiques du système ternaire à matrice PE préparé avec un taux de charge de 4% (Figure 6) met également en évidence ces deux processus de relaxation :

- un premier pic, associé à un temps λ_d d'une dizaine de secondes est attribué à la relaxation de forme des nodules de PA. Dans ce cas, la présence de rares entités argileuses dans les nodules de PA (Figure 2.a) semble ne pas

influencer la relaxation de forme de ces nodules, qui est de l'ordre d'une dizaine de secondes [4].

- un deuxième pic, associé à un temps λ_{int} de l'ordre de 80 s est observé à $\phi_{C30B}=4\%$. Un tel temps de relaxation est attribué à la contribution de l'interphase composée de chaînes de PA intercalées dans l'espace interfoliaire (Figure 2.b).

La figure 7 représente pour les systèmes ternaires à matrice PA, la viscosité complexe en fonction de la pulsation.

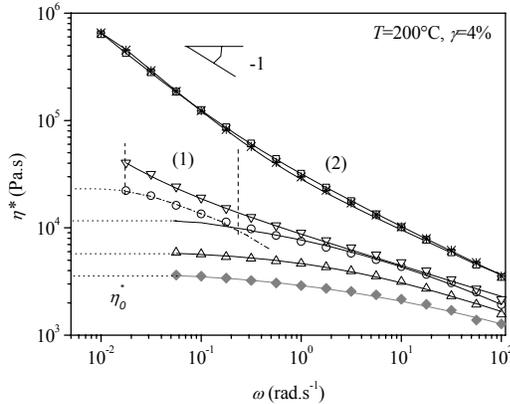


Figure 7. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation pour l'alliage PE/PA 20/80 (\blacklozenge) et les systèmes ternaires préparés à différents taux de charge : (Δ) 1%, (\circ) 2%, (∇) 4%, (\square) 5% et ($*$) 6%; modèle de Carreau-Yasuda (trait plein).

Pour $\phi_{C30B}=1\%$ (i.e $\phi_{int}=0,3\%$ et $\phi_{\rightarrow PA}=0,7\%$), le comportement du système ternaire à matrice PA est semblable à celui de l'alliage PE/PA 20/80.

Pour $\phi_{C30B}=2\%$ (i.e $\phi_{int}=0,8\%$ et $\phi_{\rightarrow PA}=1,2\%$), le comportement peut être ajusté en superposant deux modèles de Carreau-Yasuda. Le plateau de viscosité observé aux basses pulsations (1) est associé à un temps caractéristique λ d'environ 40 s qui peut être attribué à la contribution de l'interphase argileuse, dont l'épaisseur moyenne est d'environ 12 nm. Rappelons, que pour une interphase argileuse d'une vingtaine de nanomètres d'épaisseur, le temps caractéristique de relaxation atteint environ 80 s. Ainsi, nous suggérons que le temps de relaxation de l'interphase argileuse augmente avec l'épaisseur moyenne de celle-ci.

A partir de $\phi_{C30B}=4\%$ l'ajustement du comportement rhéologique avec le modèle de Carreau-Yasuda à seuil met en évidence l'existence d'une contrainte seuil ($\eta^* \propto \omega^{-1}$) dont la valeur augmente avec le taux de charge.

Très clairement, à partir de $\phi_{C30B}=4\%$, le pelage de la couche supérieure de l'interphase (Figure 3.b) favorise la

présence, dans la matrice PA, de nombreuses entités argileuses (Figure 4), qui sont responsables de l'existence d'une contrainte seuil.

4. Conclusion

La formation d'une interphase argile/PA-intercalé a été mise en évidence en MET. La structuration de cette interphase a été étudiée en DRX et sa relaxation a pu être mise en évidence par l'étude en viscoélasticité linéaire.

- La localisation exclusive de l'argile à l'interface conduit à la formation d'une interphase continue, d'une vingtaine de nanomètres d'épaisseur, caractérisée par un temps de relaxation de l'ordre de 80 s (systèmes à matrice PE fortement chargés). Dans ce cas, le rôle compatibilisant de l'argile à l'interface a été montré lors d'une précédente étude [3, 4].
- Le temps de relaxation d'une interphase argile/PA-intercalé continue semble augmenter avec l'épaisseur moyenne de celle-ci.
- Le pelage de la couche supérieure de l'interphase conduit à la dispersion d'une forte quantité d'argile dans la matrice PA et à l'apparition d'une contrainte seuil.

Si le comportement des systèmes à matrice PE est comparable à celui d'un mélange compatibilisé par ajout d'un copolymère [5], les systèmes ternaires à matrice PA ont un comportement qui s'apparente à celui d'un nanocomposite PA/C30B [4].

- [1] Sook Hong, J., Namkung, H., Hyun Ahn, K., Jong Lee, S., Kim, C. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. *Polymer*, 47, 3967-3975 (2006).
- [2] Mehrabzadeh, M., Kama, M. R. Polymer-Clay Nanocomposites Based on Blends of Polyamide-6 and Polyethylene, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80, 1083-1092 (2002).
- [3] Huitric, J., Ville, J., Médéric, P., Moan, M., Aubry, T. Rheological, morphological and structural properties of PE/PA/nanoclay ternary blends: Effect of clay weight fraction, *Journal of Rheology*, 53 (5), 1101-1119 (2009).
- [4] Ville, J. Alliages de thermoplastiques immiscibles Polyéthylène/Polyamide charges de nanoparticules d'argile: relations structure – morphologie – rhéologie, *Thèse de Doctorat*, Université de Bretagne Occidentale, Brest (2009).
- [5] Moan, M., Huitric, J., Médéric, P. Rheological properties and reactive compatibilization of immiscible polymer blends, *Journal of Rheology*, 44 (5), 1-19 (2000).

Rhéophysique et vieillissement du beurre de cacao sous forme semi-solide

D. Habouzit et P. Snabre

Centre de Recherches Paul Pascal (CRPP), Université Bordeaux 1,
en partenariat avec le centre de ressources technologiques Agro-alimentaire Innovation Recherche (AGIR)
et en collaboration avec la société Barry Callebaut France SAS
Email : habouzit@crpp-bordeaux.cnrs.fr

Résumé : Les matériaux à base de matière grasse cristallisable présentent une structure hors équilibre dont les évolutions temporelles sont encore mal comprises et donc insuffisamment maîtrisées. Parmi eux, le beurre de cacao sous forme semi-solide dont la microstructure et les propriétés physiques peuvent évoluer en raison du polymorphisme des triglycérides qui le composent. Nous avons analysé les propriétés rhéologiques du beurre de cacao lors du vieillissement isotherme des cristaux et analysé les transitions de phase en fonction de la température du matériau. D'autre part, une technique de diffusion multiple multispeckle de la lumière a permis une analyse en temps réel de la stabilité du matériau, en relation avec la température de conservation et les réarrangements des triglycérides au sein de la microstructure. Les expériences montrent une influence de la cinétique de refroidissement et des conditions de conservation du beurre de cacao sur la stabilité physico-chimique du matériau.

Mots-clé : Rhéophysique, Beurre de cacao, Vieillissement, Transition polymorphique

1. Introduction

Le beurre de cacao est une matière grasse polymorphique dont les propriétés physiques dépendent des triglycérides qui le composent [1,2].

Forme	γ	α	β' III	β' IV	β V	β VI
Plage de fusion (°C)	-5 à 5	17 à 22	20 à 25	25 à 27	28 à 34	32 à 37

Tableau 1. : Les formes polymorphiques du beurre de cacao

La cristallisation sous une forme polymorphique instable (α ou β') conduit à des instabilités de la microstructure et un vieillissement prématuré de la matrice. Des spots blancs apparaissent alors à la surface du beurre de cacao. Ce défaut, appelé blanchiment gras et peu apprécié des consommateurs de chocolat, est un problème majeur rencontré par les industriels. Il est provoqué par les transitions polymorphiques des formes métastables vers la forme stable β VI.

Le processus de tempérage consiste en une pré-cristallisation dirigée du beurre de cacao ayant pour but de limiter la formation de cristaux instables. Il a pour effet de limiter le vieillissement du beurre de cacao mais reste insuffisant pour garantir la stabilité dans le temps de la matrice. Cette étude a pour objectif d'identifier les

facteurs à maîtriser pour limiter le vieillissement prématuré du beurre de cacao.

2. Matériels et méthodes

Les expériences consistent à étudier les propriétés mécaniques du beurre de cacao sous une forme semi-solide à l'aide d'un rhéomètre dynamique (AR2000 - TA Instruments), équipé d'une géométrie plan / plan de 40mm de diamètre. Les analyses sont réalisées en régime dynamique pour une fréquence de sollicitation de 1Hz et une contrainte de 20Pa. La mesure du module élastique $G' = \tau(t) / \varepsilon(t)$ renseigne sur le taux de déformation de la matrice en relation avec l'état de cristallisation de l'échantillon.

Nous avons appliqué différents traitements thermiques au beurre de cacao. La fonte du matériau indique les types de cristaux présents, chacune des formes polymorphiques présentant une plage de fusion spécifique.

Parallèlement, nous avons effectué des analyses de la stabilité de la matrice par diffusion multiple multispeckle de la lumière (MSDWS). La méthode consiste à éclairer la matrice semi-solide avec un faisceau laser cohérent et analyser en temps réel les fluctuations temporelles de la figure de speckle avec une Webcam pilotée sous un environnement ImageJ. Les évolutions du temps de décorrélation de la figure de speckle renseignent sur la dynamique des événements associés aux instabilités de la matrice et aux transitions de phase dans le matériau [3].

3. Résultats et discussion

3.1 Tempéragé du beurre de cacao

Le beurre de cacao est préalablement fondu à 50°C. Le refroidissement du liquide à 5°C/min jusqu'à 30°C puis à 2°C/min pour atteindre 19°C (Fig.1), permet la nucléation à la fois de cristaux instables α et de cristaux métastables β' III. Une remontée en température à 24°C permet la refonte des cristaux α en vue de sélectionner la seule forme β' III. Le refroidissement final à 10°C permet la cristallisation à partir des germes β' III présents.

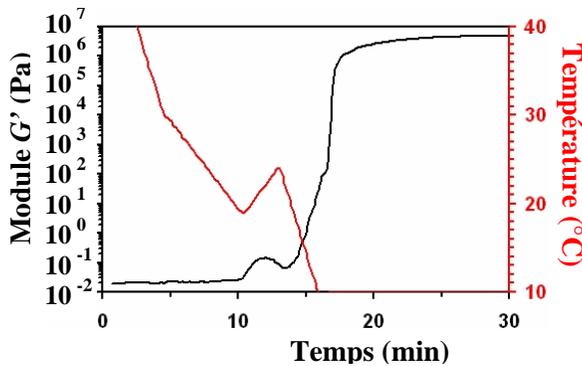


Fig.1. : Evolution du module élastique lors du processus de tempérage du beurre de cacao

Lors du chauffage à 1°C/min du beurre de cacao tempéré, les premiers cristaux fondent à partir de 21°C, correspondant à la plage de fusion des cristaux β' III (Fig.2). La fonte est complète à 29°C avec la disparition des cristaux β' IV. Le tempérage permet donc de supprimer les germes α et de favoriser la transition polymorphique de la forme β' III vers la forme β' IV.

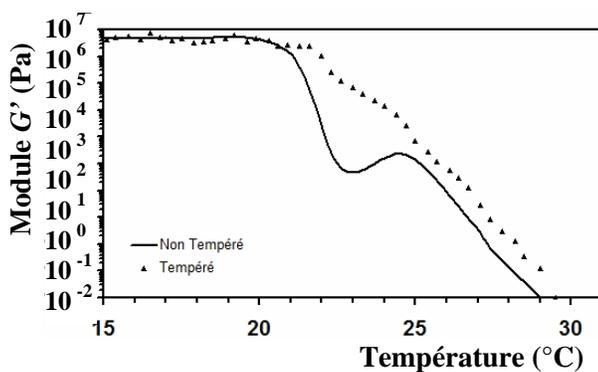


Fig.2. : Evolution du module élastique lors de la fonte à 1°C/min du beurre de cacao tempéré

La seule étape de tempérage ne permet pas de cristalliser la matrice sous la forme β' V, qui est la forme stable recherchée. Nous avons donc étudié l'influence spécifique de la cinétique de refroidissement au terme du processus de tempérage.

3.2 Cinétique de refroidissement

La phase de refroidissement est déterminante pour éviter de reformer les germes α , et favoriser la transition de la forme β' III vers la forme β' IV. Le refroidissement influe ainsi sur la stabilité ultérieure du beurre de cacao.

Au terme du tempérage, le beurre de cacao est refroidi de 24°C à 10°C à une vitesse constante comprise entre 0.1°C/mn et 5°C/mn (Fig.3). Le beurre est laissé 2h à 10°C pour qu'il cristallise complètement avant la fonte.

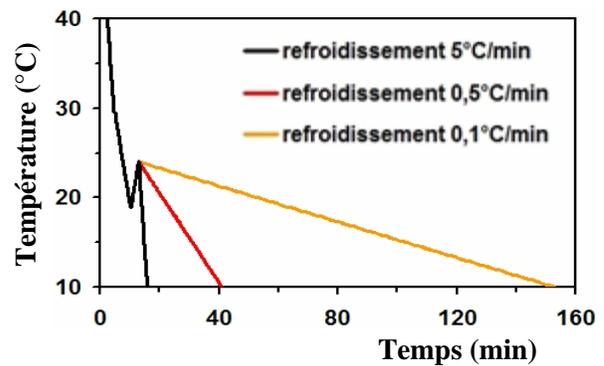


Fig.3. : Vitesse de refroidissement après le tempérage

Après cristallisation à 10°C du beurre de cacao pendant 2h, la matrice subit un chauffage à 1°C/min (Fig.4). Les résultats indiquent une stabilité thermique accrue du matériau pour un refroidissement à 0.1°C/mn. Un refroidissement lent permet le développement de cristaux stables à partir des germes sélectionnés lors du tempérage. Le beurre de cacao refroidi à 0,1°C/min se compose ainsi essentiellement de cristaux β' IV, et de cristaux β' V qui se sont développés en moindre proportion pendant la phase de refroidissement. En revanche, un refroidissement rapide ne laisse pas le temps nécessaire au développement de la forme stable β' V et induit une nouvelle nucléation de germes moins stables β' III.

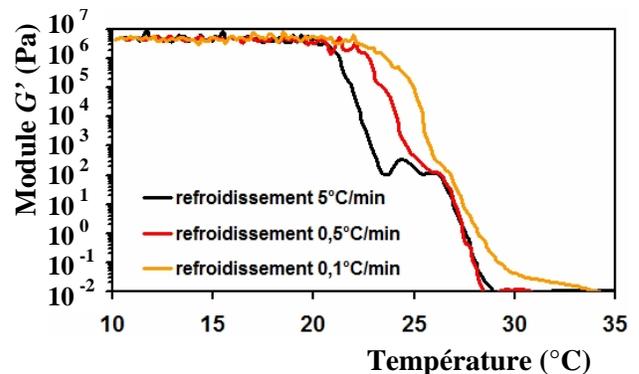


Fig.4. : Evolution du module élastique lors de la fonte à 1°C/min du beurre de cacao tempéré. Influence de la vitesse de refroidissement à 10°C

3.3 Température de stockage

Le tempérage ne permettant pas de cristalliser la matrice sous la forme stable recherchée βV , nous avons également étudié l'impact du stockage isotherme. Après un tempérage et un refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$, le beurre de cacao est conservé 48 heures à 10°C ou 20°C puis fondu à $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La comparaison avec un échantillon jeune montre l'importance de la température de stockage isotherme (Fig.5). Le beurre conservé à 10°C présente une fonte identique à un échantillon jeune. Le stockage à 10°C bloque la matrice dans un état métastable (cristaux $\beta'III$ et $\beta'IV$), alors que la maturation à 20°C autorise les transitions polymorphiques vers la forme stable βV .

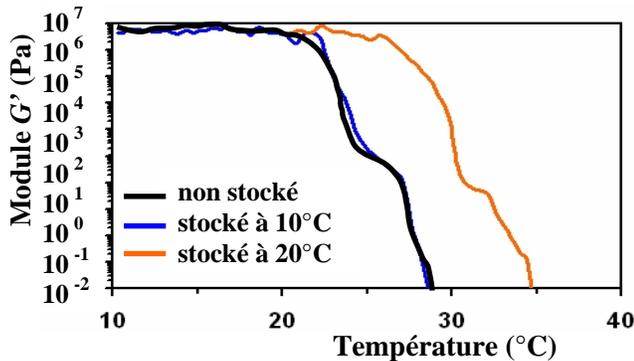


Fig.5.: Evolution du module élastique lors de la fonte à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ du beurre de cacao tempéré. Influence de la conservation isotherme à 10°C ou à 20°C pendant 48 heures

La dynamique des événements de recristallisation à 20°C a été étudiée par diffusion multiple multispeckle de la lumière (MSDWS). Le beurre de cacao est tempéré puis refroidi pendant 1 heure à 10°C avant analyse. La méthode MSDWS permet de mesurer le temps caractéristique τ_v de décorrélation de la figure de speckle (temps de vieillissement de la microstructure) en fonction du temps d'expérience $0 < t < 4$ jours pendant la conservation à 20°C du beurre de cacao (Fig.6).

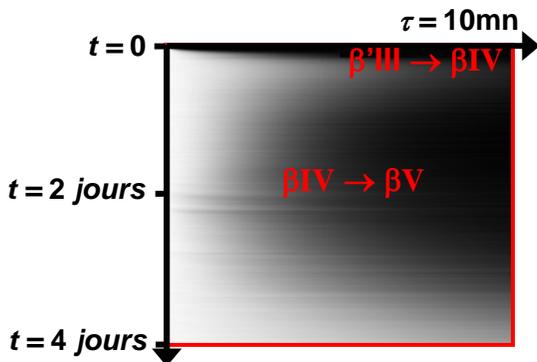


Fig.6: Matrice de corrélation $G(\tau, t)$ des fluctuations de la figure de speckle pendant la maturation à 20°C du beurre de cacao tempéré

La matrice de corrélation $G(\tau, t)$ montre une transition de la forme $\beta'III$ vers la forme $\beta'IV$ à faible échelle de temps $10\text{mn} < t < 30\text{mn}$ (Fig.7). La transition vers la forme stable βV nécessite par contre un à plusieurs jours et contribue à une décorrélation plus rapide de la figure de speckle pour $10^3\text{mn} < t < 4.10^3\text{mn}$.

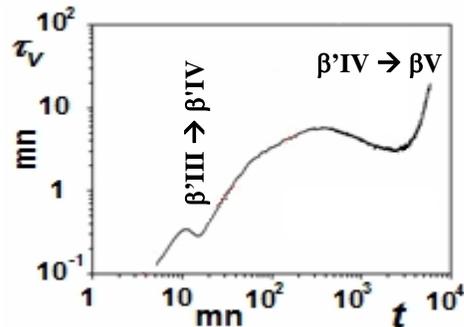


Fig.7: Evolution du temps caractéristique de vieillissement τ_v avec le temps t de conservation à 20°C du beurre de cacao tempéré.

4. Conclusion

Le tempérage du beurre de cacao est une étape essentielle dans la maîtrise de la stabilité du matériau mais ne peut être efficace que si la phase de post-tempérage permet le développement de formes stables. La vitesse de refroidissement ainsi que le stockage du beurre de cacao doivent permettre de supprimer les formes instables. Dans le cas contraire, des variations de la température pourront conduire à des transitions polymorphiques des formes instables vers la forme stable βVI responsable du blanchiment gras.

La rhéologie dynamique permet ainsi de caractériser l'état de cristallisation des matériaux sous une forme semi-solide. La spectroscopie de diffusion multiple détecte par ailleurs les événements de restructuration et renseigne sur la stabilité de la matrice pour fournir des informations complémentaires de la rhéologie.

[1] Loisel C., G. Keller, G. Lecq, C. Bourgaux, and M. Ollivon, Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. JAOCS, 75, 425-438 (1998).

[2] Van Malssen K.F., A. Van Langevelde, R. Peschar and H. Schenk, Phase Behavior and Extended Phase Scheme of Static Cocoa Butter Investigated with Real-Time X-Ray Powder Diffraction. JAOCS, 76, 669-676 (1999).

[3] Snabre P., J. Crassous, Multispeckle diffusing wave spectroscopy of colloidal particles suspended in a random packing of glass spheres. Eur. Phys. J. E. 29, 2, 149-155 (2009).

Rôle des complexes d'inclusion nanométrique dans le renforcement des propriétés rhéologiques des pâtes céréaliers.

M. Wagner^{1,2}, G. Della Valle², J. Abecassis¹, A. Buleon², D. Lourdin², M.H. Morel¹, B. Cuq¹

1- INRA, Montpellier SupAgro, UMR 1208 IATE, 2, place Pierre Viala, 34060 Montpellier Cedex 01, France

2- INRA, UR 1268 BIA, Rue de la Géraudière, BP 71627, 44316 Nantes Cedex 03, France

Résumé : Après cuisson dans l'eau, la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture de pâtes céréaliers traitées varient selon une courbe maîtresse, qui ne peut être expliquée par le seul mécanisme de plastification par l'eau. Les mécanismes impliqués dans ces modifications sont discutés en tenant compte de l'accroissement du taux d'agrégation du réseau protéique et la formation de complexes amylose-lipides.

Mots-clefs : pâtes céréaliers, protéines, amidon, réseau de gluten, complexes amylose-lipides, propriétés rhéologiques

1. Introduction

La structure des pâtes céréaliers détermine leurs propriétés rhéologiques, et donc leurs propriétés d'usage. Lorsque des traitements de cuisson conventionnelle sont appliqués, cette structure est gouvernée par la réticulation du réseau de gluten qui confère au produit ses propriétés viscoélastiques et par la gélatinisation des grains d'amidon. Ce réseau repose sur la formation de ponts disulfures (S-S) interchaînes qui relient les protéines, notamment les gluténines de haut poids moléculaire (HMWG) (Fig.1). La quantité de ponts inter, ainsi que leur répartition dans l'espace vont être modifiées par toute action de procédé, hydro-, ou thermo-mécanique, tels que la cuisson ou l'extrusion [1].

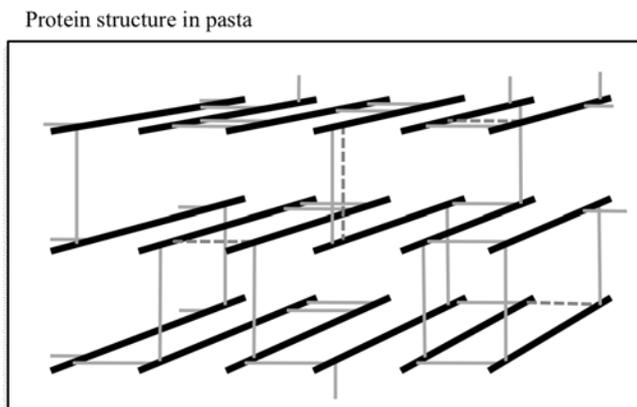


Figure 1 : représentation schématique du réseau protéique des pâtes (— HMWG ; — S-S) cuites.

Dans certaines conditions hydrothermiques, induisant notamment le franchissement de la température de fusion

de l'amidon (Tf), des complexes amylose-lipides peuvent se former, comme lors de la cuisson-extrusion, par ex. Les complexes amylose-lipides sont des composés dans lesquels les acides gras sont inclus dans la cavité hydrophobe formée par la réorganisation de segments linéaires d'amylose sous forme de simples hélices à 6 monomères de glucose et un pas de 0.8 nm. Leurs dimensions dépendent des acides gras inclus et de leur température de formation. La longueur des segments cristallins résultants correspondrait à 2 fois la longueur de l'acide gras complexé (2 à 3 nm), les dimensions latérales dépendant des conditions de formation. Leur stabilité augmente avec la longueur des acides gras impliqués [2].

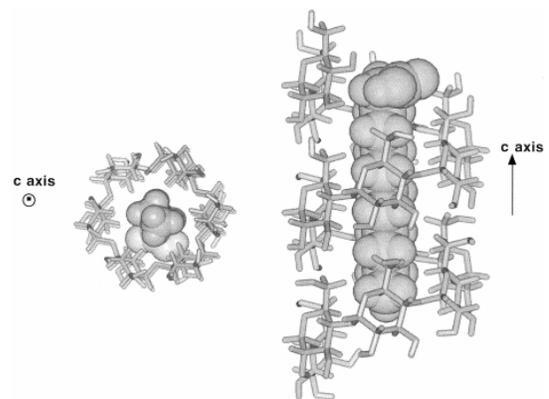


Figure 2 : modélisation moléculaire d'un complexe amylose-lipide.

Leur structure cristalline, de type V, distincte de celle de l'amidon natif (de type A) détectée par diffraction RX est

difficilement quantifiable en raison de la multiplicité des structures présentes dans les pâtes.

L'objectif de ce travail est de déterminer le rôle respectif des entités structurales (complexes et réseau de gluten) dans la modification des propriétés rhéologiques de ces produits.

2. Matériels et méthodes

Trois types de pâtes de blé dur ont été fabriqués pour cette étude: pâtes fraîches (A), sèches (B), et sèches enrichies en gluten (C). Le diagramme séchage appliqué est un séchage très haute température (90°C). D'autres traitements thermiques sont appliqués, suivant les conditions susceptibles de modifier les propriétés après cuisson [3]. Les cuissons sont réalisées selon la norme Française ISO 7304 pendant 12 min. La teneur en eau des pâtes est mesurée par étuvage à 104°C pendant 24h.

Les propriétés rhéologiques sont mesurées par élongation à vitesse constante (3mm/s) d'un brin de spaghetti fixé entre 2 bras, dont l'un est amovible, jusqu'à la rupture, sur un Texturomètre TA-XTplus. Des courbes contrainte-déformation sont construites en intégrant le changement de section du spaghetti au cours de l'étirement. Les valeurs de contrainte et déformation à la rupture sont identifiées. Les résultats présentés sont des moyennes sur 5 répétitions du test.

Le degré de réticulation du réseau de protéines est déterminé par une méthode SE-HPLC de dosage des protéines, après une cinétique de réduction partielle en présence de DTE (Dithioerytritol) qui réduit les ponts disulfure en thiols libres. Les protéines sont extraites par agitation à 60°C dans une solution de sodium dodecyl sulfate par rupture des liaisons faibles. Les extraits protéiques solubles sont alors injectés dans une colonne de tamisage moléculaire pour séparer et quantifier les agrégats protéiques solubles. Les cinétiques de réduction partielle sont caractérisées par le taux de protéines solubles après 20 min de réduction de l'échantillon dans du DTE 6 mM, S₂₀; plus sa valeur est faible, plus le réseau de protéines est dense.

La caractérisation de l'état de gélatinisation de l'amidon est réalisée par analyse enthalpique différentielle (AED) à une vitesse de chauffage de 3°C/min et l'enthalpie de gélatinisation de l'amidon est rapportée à celle de la semoule de blé dur ($\Delta H=6,39$ J/g) utilisée pour la fabrication des pâtes à la référence. L'état de cristallinité des grains d'amidon est caractérisé par diffractométrie RX (DRX) à l'aide d'un générateur de type XRG 3000 (40kV, 30mA, source CuK α 1), associé à un détecteur courbe à localisation CPS 120. La radiation provient d'une source de cuivre à l'aide d'un monochromateur à

longueur d'onde de 0,15405 nm. En raison de la nature polymorphique de l'amidon transformé, il n'est pas possible de quantifier la teneur en chaque type cristallin, et celle-ci est évaluée qualitativement.

3. Résultats

3.1 Variations des propriétés rhéologiques :

Toutes les pâtes cuites ont un comportement en élongation semblable, du type élastique visqueux, que l'on peut caractériser par leur contrainte σ_r et déformation à la rupture ϵ_r . Les propriétés obtenues pour le produit courant (12 min cuisson) sont bien situées dans la gamme des produits traités et les pâtes enrichies en gluten (C) possèdent les valeurs de contrainte les plus élevées, ce qui peut être attribué à un réseau protéique renforcé. De plus, comme déjà remarqué pour les pâtes après différents temps de cuisson [4], ces propriétés sont corrélées, quelque soit la composition initiale et le traitement appliqué comme le montre la courbe maîtresse obtenue (Fig.3), ajustée par une fonction de type puissance :

$$\sigma_R = a \epsilon_R^n \quad (1)$$

où l'ajustement des données expérimentales conduit à des valeurs $a = 0,9$ et $n = -0,84$ ($r^2 = 0,84$).

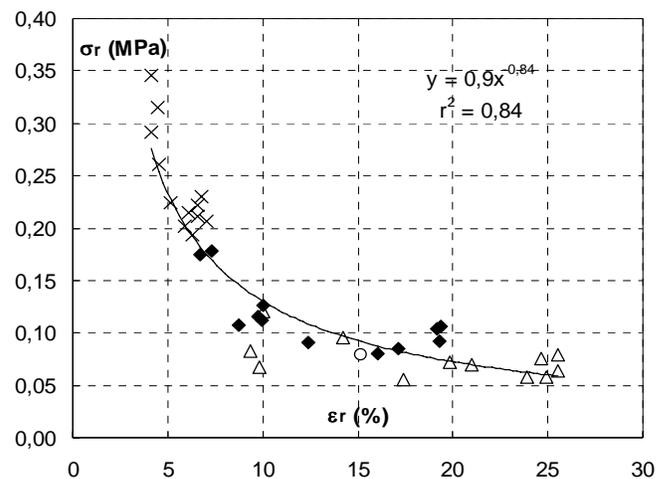


Figure 3 : Variations de la contrainte σ_r en fonction de la déformation à la rupture ϵ_r après cuisson des pâtes A (\diamond), B (\diamond) et C (\times) traitées ; (O) A cuisson optimale 12min.

Cette courbe maîtresse suggère un mécanisme de plastification par les molécules d'eau, à l'instar des résultats obtenus pour des films de gluten thermo-pressés [5]. Cette interprétation est en partie validée par les corrélations de ces propriétés avec la teneur en eau absorbée après cuisson (base sèche) (Fig.4). Elle a fait l'objet de l'établissement de modèles de l'évolution des propriétés rhéologiques (module élastique, contrainte et

déformation à la rupture) pour les pâtes testées à différents temps de cuisson [6].

Cependant, un examen attentif de ces courbes montre que si ces propriétés sont bien corrélées pour les pâtes enrichies en gluten, cette relation est beaucoup plus dispersée si l'on considère les pâtes sèches et fraîches, non enrichies, notamment pour la déformation à la rupture.

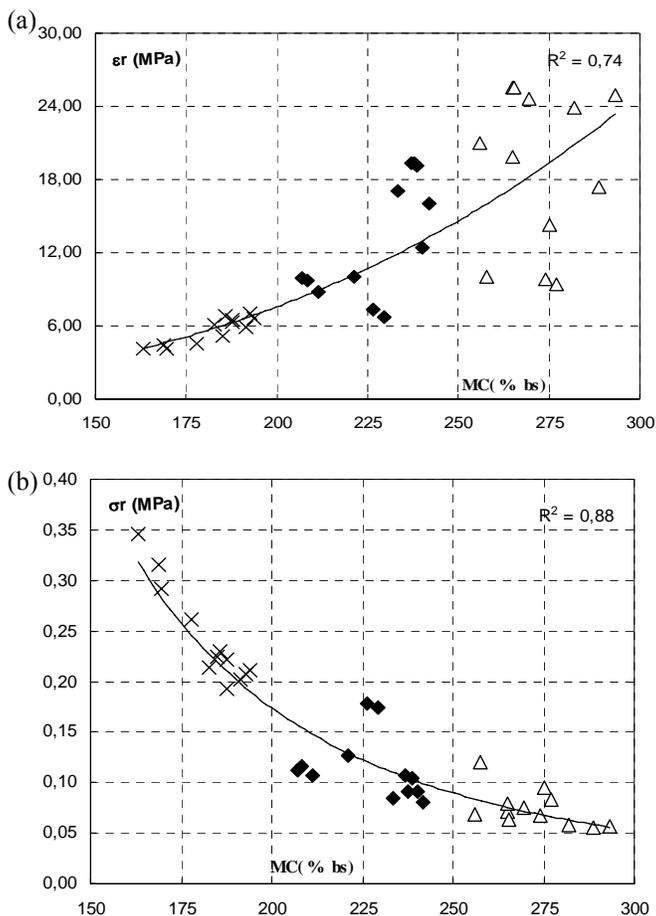


Figure 4 : Variations (a) de la déformation ϵ_r et (b) de la contrainte σ_r à la rupture en fonction de la teneur en eau absorbée pendant la cuisson des pâtes A (◇), B (◆) et C (×) traitées .

La première observation confirme le rôle prédominant du réseau de gluten dans l'obtention des propriétés: plus le réseau est renforcé, moins il absorbe d'eau et plus les pâtes sont fermes, voire cassantes. En revanche, lorsque ce réseau n'a pas été renforcé au préalable par addition de gluten, i.e. pour les pâtes A et B, d'autres phénomènes sont susceptibles d'intervenir à l'instar de ce qui avait été observé pour les pâtes testées après différents temps de cuisson, et qui avait été expliqué par les modifications structurales importantes rencontrées tant sur le réseau de gluten que sur la cristallinité de l'amidon [4].

3.2 Modifications structurales

La quantité de protéines solubles des pâtes A et B varie peu (10 à 14%), pour tous les produits, contrairement à la solubilité des protéines mesurée après réduction, S_{20} . Les variations de S_{20} traduisent des modifications importantes du degré de réticulation du réseau de protéines. L'absorption d'eau en cours de cuisson des produits les plus réticulés est plus réduite (Fig. 5), mais la dispersion montre que cette réduction n'est pas uniquement due au renforcement du réseau gluten.

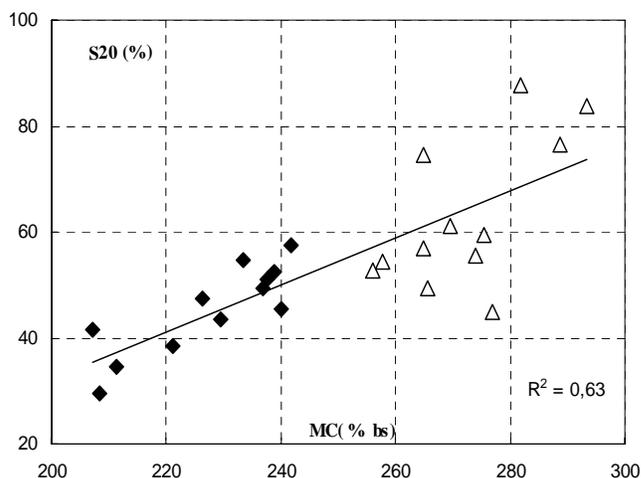


Figure 5 : Variations de la solubilité des protéines après 20mn de réduction en fonction de la teneur en eau absorbée pendant la cuisson des pâtes A (◇), B (◆).

En outre, si les variations des propriétés rhéologiques en fonction de S_{20} confirment bien que le renforcement de la pâtes (σ_r augmente, ϵ_r diminue) est influencé par le degré de réticulation du réseau de protéines (non représenté), cette tendance est masquée par l'effet majeur de plastification par l'eau, observé précédemment. D'autres types de modifications structurales doivent donc être invoquées pour expliquer les variations de propriétés rhéologiques.

En effet, dans les différents produits caractérisés la structure cristalline de l'amidon natif a entièrement disparu, comme le montre l'absence d'endotherme de gélatinisation en DSC, et l'absence des pics caractéristiques de la structure cristalline A en DRX (Fig.5). En revanche, ces pâtes comportent un type cristallin V, caractéristique des complexes amylose-lipides (CAL), créés au cours du traitement. Bien que détectable par AED, leur détermination précise est délicate car cette technique crée elle-même des CAL lors du chauffage [7], aussi celle-ci est elle approchée à partir des spectres DRX par une notation allant de 0 (absence) à 3 (maximum perçu).

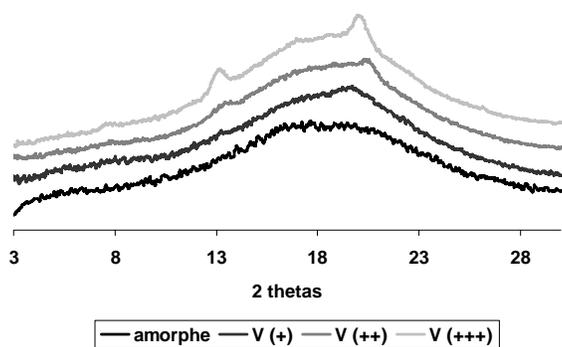


Figure 5 : Exemples de diffractogrammes obtenus, de bas en haut, pour un amidon amorphe et des pâtes obtenant une note de 1, 2 et 3 pour l'évaluation des complexes V.

Bien que cette quantification ne permette pas d'obtenir une représentation précise de la variation des propriétés rhéologiques en fonction de la quantité de CAL présents dans les pâtes, une tendance semblable à celle obtenue pour le renforcement du réseau de gluten, est observée : σ_r augmente et ϵ_r diminue lorsque la présence de CAL est accrue. Deux hypothèses peuvent être suggérées pour interpréter ce résultat: (1) les complexes cristallins jouent le rôle de charge venant renforcer le matériau pâte à l'instar de nanocristaux d'amidon interagissant avec la matrice par des liaisons hydrogène [8], (2) les CAL servent de noeuds de réticulation aux molécules d'amylose impliquées comme dans le cas des amidons plastifiés [9], créant un réseau co-continu à celui du gluten. Des expérimentations de formulation impliquant les acides gras ou l'amylose doivent être envisagées pour déterminer laquelle de ces hypothèses est la plus pertinente pour interpréter les variations de propriétés rhéologiques des pâtes.

5. Conclusion

Les pâtes céréalières traitées hydrothermiquement sont le siège de nombreuses modifications structurales, qui vont affecter leur texture. Pour évaluer cet impact, leurs propriétés rhéologiques peuvent être bien déterminées par un simple test d'élongation opéré sur les pâtes après cuisson ; la contrainte et la déformation à la rupture peuvent en être extraites à des fins de caractérisation. Comme déjà remarqué pour les pâtes cuites, ces deux grandeurs sont inversement corrélées. Cependant, le mécanisme classique de plastification par l'eau, absorbée en cours de cuisson, ne suffit pas à expliquer toutes les variations obtenues.

En effet, la réticulation du réseau protéique concomitante à la création de complexes amylose-lipides interviennent également lors de ces différents traitements. Deux réseaux co-continus peuvent alors exister au sein de la matière, limiter ses capacités d'absorption d'eau et

accroître sa rigidité. Quelle que soit leur structure moléculaire, du point de vue de l'application, pour un jeu de propriétés visées pour les pâtes, il est donc nécessaire de prendre en compte la dépendance en fonction de ces 3 facteurs : teneur en eau, densité du réseau gluten, quantité de complexes cristallins.

Références

- [1] M. Wagner, M.H. Morel, J. Bonicel, B. Cuq. Mechanisms of Heat Mediated Aggregation of Wheat Gluten Protein Upon Pasta Processing. *To be submitted to J. Agric. Food Chem.* (2010).
- [2] Godet M-C., Pezolet M., Tran V., Colonna P., Buleon A. Inclusion/exclusion of fatty acids in amylose complexes as a function of the fatty acid chain length, *Int. J. Biol. Macromol.* 15, 183-187 (1995).
- [3] Abecassis J., Arekion I., Chaurand M., Colonna P., Della Valle G., Favier J., Minier C. Shaped, pre-cooked cereal-based foods and methods for preparing the same. Brevet FR 57941G , Patent WO 98/03083.
- [4] M. Wagner, G. Della Valle, J. Abecassis , A. Buleon , D. Lourdin, M.H. Morel, B. Cuq. Détermination des propriétés rhéologiques de pâtes alimentaires en cours de cuisson. Poster. Actes du 44^{ème} colloque du Groupe Français de Rhéologie, Strasbourg, 4-6 Novembre 2009.
- [5] Mangavel, C., Rossignol, N., Perronet, A., Barbot, J., Popineau, Y., Guéguen, J. Properties and microstructure of thermo-pressed wheat gluten films : a comparison with cast film. *Biomacromolécules*, 5(4), 1594-1601 (2004).
- [6] Cafieri S., Mastromatteo M., Chillo S., Del Nobile, M.A. Modeling the mechanical properties of pasta cooked at different times. *Journal of Food Eng.* 100, 336-342 (2010).
- [7] Biliaderis C.G., Page, C.M., Maurice, T.J.. On the multiple melting transitions of starch monoglycerides systems. *Food Chem.* 22, 279-295 (1986).
- [8] Garcia N., Ribba L., Dufresne A., Aranguren M.I., Goyanes S., Physico-Mechanical Properties of Biodegradable Starch Nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 294, 169-177, (2009)
- [9] Della Valle G., Buléon A., Carreau P., Lavoie P-A., Vergnes B. Relationship between structure and viscoelastic properties of plasticized starches. *J. Rheol.*, 42, 507-25, (1998).

Ingénierie des nanostructures protéiques et propriétés rhéologiques des gels acides de lait

M. Morand^{1,2,*}, F. Guyomarc'h^{1,2}, and M.-H. Famelart^{1,2}

¹ INRA, UMR1253 STLO, F-35042 Rennes, France ; ² AGROCAMPUS OUEST, UMR1253 STLO, F-35042 Rennes, France

Résumé : Les propriétés rhéologiques des gels acides de lait sont largement améliorées par l'application d'un traitement thermique au lait à 85-95°C pendant une dizaine de minutes : le gel se forme à un pH plus élevé ou à un temps plus court au cours de l'acidification et la fermeté du gel est fortement augmentée. Ce traitement thermique est d'ailleurs systématiquement appliqué au lait pour la fabrication des yaourts. Cet effet du chauffage s'explique par l'apparition de complexes thermo-induits de protéines de lait. Ces complexes sont formés soit en surface des micelles de caséine, soit en phase soluble, mais il a été récemment montré qu'au cours de l'étape d'acidification, ils interagissent avec la micelle un peu avant la gélification du lait. Ils agiraient donc en « fonctionnalisant » la micelle de caséine, lui apportant un pouvoir d'interaction précoce, davantage de connectivités et d'aptitude à s'engager dans des liaisons plus résistantes. Pour autant, la nature exacte des interactions colloïdales, tant répulsives que constructives, qui pilotent la gélification et sont affectées par la présence de ces nanostructures sont encore non identifiées. Dans le but de comprendre le rôle exact des nanostructures protéiques dans la gélification acide du lait, une gamme de complexes protéiques thermo-induits artificiels a été produite. Ces complexes sont construits pour posséder des propriétés physicochimiques variées et sont caractérisés de façon approfondie. Ils sont ensuite introduits dans une suspension modèle de lait dont on suit le comportement au cours de la gélification acide par rhéologie et microscopie laser confocale. Les relations sont établies entre les propriétés physicochimiques des nanostructures protéiques et le comportement de gélification des suspensions afin d'établir le rôle de ces nanostructures. Cette étude est consacrée au rôle des interactions électrostatiques dans cette gélification.

Mots-clé : yaourt, structure, rhéologie, interactions protéiques, protéines laitières

1. Introduction

Le yaourt est un coagulum particulière obtenu par acidification d'une suspension colloïdale majoritairement constituée de micelles de caséines. Les micelles de caséines sont déstabilisées à l'approche de leur pH isoélectrique apparent (pI, 4.0-4.5) et précipitent lorsque leur charge devient minimale. La structure et les propriétés mécaniques du yaourt lui confèrent des qualités d'usage telles que sa fermeté, ses aptitudes au brassage et ses propriétés de rétention du sérum.

Au cours du procédé de fabrication, un traitement thermique de 90°C-10 min est appliqué au lait. Ce traitement modifie considérablement les propriétés du yaourt : sans traitement thermique, le lait coagule à un pH plus acide, sa fermeté est très insuffisante, il s'écroule et retient mal son sérum.

Au cours du traitement thermique, les protéines globulaires du lait se dénaturent et interagissent en formant des complexes protéiques thermo-induits. Ces complexes thermo-induits (CTI) sont de petites particules colloïdales constitués d'interactions hydrophobes et de liaisons disulfures. Au pH du lait (6.7), les CTI sont situés en phase soluble et en surface des micelles de caséine. Mais, au moment de la gélification du lait, tous les CTI sont retrouvés en surface des micelles. L'effet du

traitement thermique sur la formation du yaourt a été attribué à la présence des CTI, mais sans parvenir à identifier leur mode d'action [1]. Les CTI placés en suspension dans une solution de sels précipitent aussi par acidification du milieu et forment des gels acides [2]. L'hypothèse est donc que les CTI, en se fixant à la micelle, la fonctionnalisent en modifiant son pI [3], accélérant ainsi la déstabilisation du lait. En effet, la protéine majeure des CTI est la β lactoglobuline qui possède un pI plus élevé que la caséine (~5.3).

L'objectif de ce travail est de modifier le pI des CTI afin de montrer l'incidence des interactions électrostatiques dans la formation du coagulum acide. Le pI des CTI a été modifié par succinylation (pI plus faible) ou méthylation (pI plus élevé) des résidus aminés et les propriétés du coagulum acide sont étudiées avec un lait modèle enrichi en CTI. Les propriétés physicochimiques des CTI ont été caractérisées afin de contrôler que seule leur charge est significativement modifiée. La gélification des CTI en solution sans caséine est également étudiée par comparaison, en vue d'explorer le rôle respectif des interactions CTI-CTI et CTI-micelles de caséine.

2. Matériel et Méthodes

2.1 Préparation des CTI

Les CTI témoins (CTI0) sont préparés selon Vasbinder et al. [4], c'est-à-dire qu'une solution de 90 g.kg⁻¹ de protéines de sérum (PS) est préparée dans l'eau avec 0.2 g.kg⁻¹ de NaN₃, ajustée à pH 7.5 et chauffée (68.5 °C-2 h). Les CTI sont dilués dans l'eau à 45 g.kg⁻¹ et succinylés ou méthylés respectivement selon Alting et al. [5] et Broersen et al. [6]. Les CTI modifiés sont dialysés contre de l'eau à pH 7.5 en présence de NaN₃ (0.2 g.kg⁻¹). Les échantillons succinylés ou méthylés sont nommés respectivement CTI-1, CTI-2, CTI-3 ou CTI+1 et CTI+2 selon l'intensité de la modification. La teneur en CTI des suspensions finales est déterminée par leur absorbance à 280 nm.

2.2 pI des CTI

Les pI des CTI sont mesurés comme dans Guyomarc'h et al. [7] par interpolation à 0 de la mobilité électrophorétique (mob, en μm.cm.V⁻¹.s⁻¹) des CTI dilués dans un ultrafiltrat de lait (UF) entre pH ~2 et 6.7. Les pH sont ajustés par addition d'HCl. La mob est mesurée à 50 V et à 20°C sur le Zetasizer nano ZS (Malvern Instruments, France).

2.3 Autres propriétés physico-chimiques des CTI

Le diamètre hydrodynamique Dh des CTI est déterminé à 20°C dans l'UF par diffusion de lumière dynamique à 173° sur le Zetasizer nano ZS. La masse moléculaire apparente (Mw) et le rayon de giration apparent (Rg) des CTI sont calculés par SEC-MALLS : chromatographie en gel filtration (SEC, Sephacryl S-500 Hi-Prep 16/90 (Amersham Biosciences, France) en tampon Tris/NaCl) couplée à la diffusion de la lumière (MALLS, DAWN-Heleos II MALLS + Optilab rEX refractometer (Wyatt Technology, USA)) comme dans Morand et al. [8] (SEC-MALLS).

Les agrégats étaient observés en microscopie électronique à transmission (MET) après coloration négative.

L'hydrophobie de surface des CTI dispersés dans un tampon maleate-NaOH à pH 6.7 est estimée par mesure de la fixation d'ANS avec le spectrofluorimètre LS50B (Perkin Elmer, France). L'augmentation de fluorescence due à la fixation d'ANS est modélisée par l'équation de Michaelis-Menten :

$$F = F_{\max} \times [ANS] / (K_d + [ANS]) \quad (1)$$

et l'index d'hydrophobie de surface, PSH, est calculé selon Erdem [9] comme :

$$PSH = F_{\max} / (K_d \times [protéine]) \quad (2)$$

Les thiols totaux (SH) et les résidus cystéine (S) des CTI sont dosés par la méthode d'Ellman [10] respectivement dans un tampon dissociant urée-citrate-SDS-tris à pH 7.4 et en présence de β-mercaptoethanol [8]. Le TNB²⁻ est dosé par absorption en phase soluble à 421 nm (Uvikon

922, Kontron, France) avec une gamme étalon de cystéine.

2.4 Gélification acide des CTI

Les CTI sont dialysés (6-8000 Da, Medicell International Ltd., GB) contre du lait UHT à 4°C pour remplacer leur phase aqueuse par celle du lait. Les suspensions de CTI sont ajustées à 20 g.kg⁻¹ de protéines, équilibrée à 37°C puis 17 g.kg⁻¹ de glucono-δ-lactone (GDL) sont ajoutés et agités pendant 2 min. Le gel est suivi à 37°C dans l'AR 2000 (TA Instruments, France) dans une géométrie cône-plan avec une déformation sinusoïdale de 0.01 et une fréquence de 1 Hz. Le temps et le pH de gélification (t_{gel}, pH_{gel}) sont définis pour G' >1 Pa et tanδ <1.

2.5. Gélification acide des CTI en présence de micelles de caséine

Une solution mère de micelles de caséine est reconstituée à partir de poudre (PPCN, [11]) à 65 g.kg⁻¹ dans de l'UF. Les suspensions de micelles, de CTI dialysés et l'UF sont ensuite mélangés pour obtenir des suspensions à 40 g.kg⁻¹ de caséine et 10 g.kg⁻¹ de CTI. Les systèmes sont équilibrés à 35°C et la gélification acide est suivie comme ci dessous après addition de 18 g kg⁻¹ de GDL.

3. Résultats

3.1 Propriétés des CTI

L'addition de groupement succinyls et méthyles a respectivement diminué et augmenté le pI des CTI (Tab. 1 et Fig. 2). De même, à pH >5, les CTI succinylés sont davantage chargés négativement que les CTI méthylés.

Le Dh des CTI augmente avec l'intensité des modifications chimiques, comme chez Alting et al. [5] ou Lieske [12] pour la succinylation et parfois plus fortement que chez ces auteurs pour le CTI-3 (>250 nm) (Tab 1).

Selon ces auteurs, l'augmentation de taille des complexes succinylés seraient due à un gonflement des structures du à davantage de répulsions électrostatiques au sein des particules. Ceci est en accord avec l'absence de changement de Rg et Mw obtenues en SEC-MALLS où la présence de sels écranterait les charges ajoutées (Tab.1) et avec les observations en MET (Fig. 1). On ne peut toutefois pas écarter l'hypothèse d'une sur-agrégation pour les CTI-3 pour lesquels, malgré la présence d'une forte turbidité dans la suspension, le pic de complexe en SEC-MALLS n'a pu être observé qu'une fois sur 6. Pour les CTI-3, les complexes trop gros peuvent être élués dans le volume d'exclusion de la phase.

Les CTI ont la même teneur en cystéine totale (285±48 μmol.g⁻¹ protéine), mais les teneurs en groupements thiols diminuent avec les modifications de charge (Tab.1) comme dans Murphy et Howell [13].

Table 1 : Propriétés physicochimiques des CTI (nd : non mesuré)

échant	pI	Dh (nm)	Rg (nm)	Mw (10 ⁶ Da)	SH (μmol .g ⁻¹ prot.)	pH _{gel} CTI	pH _{gel} CTI+cas.
CTI 0	4.9±0.1	84±6 ^{dc}	29.8±5.5 ^a	7.5±1.8 ^a	13.0±4.4	5.5±0.0	5.5±0.0
CTI-1	4.3±0.1	105±2 ^c	29.2±5.2 ^a	6.2±3.1 ^a	6.7±2.1	5.1±0.0	5.4±0.0
CTI-2	3.8±0.2	126±6 ^b	27.0±5.7 ^a	4.4±2.1 ^a	8.6±0.5	4.8±0.0	5.2±0.1
CTI-3	3.2±0.2	263±72 ^a	32.1 ^a	2.7 ^a	6.2±1.1	4.9±0.7	4.9±0.2
CTI+1	5.1±0.1	116±49 ^{bcc}	25.7±3.2 ^a	5.1±1.8 ^a	3.3±1.9	5.8±0.1	5.7±0.1
CTI+2	5.3±0.2	182±149 ^{abce}	27.5±4.3 ^a	5.7±1.3 ^a	2.7±2.2	5.8±0.1	5.4±0.3

Fig. 1 : Photos des agrégats en MET

Ces auteurs envisagent que la succinylation ait lieu sur les résidus cystéine. L'index PSH est très corrélé au pI des CTI (Fig.3), comme rapporté dans d'autres travaux [12-14]. Les pI croissants de CTI-3 à CTI+2 entraînent des charges négatives décroissantes au pH de mesure (pH 6.7) et donc des caractères hydrophiles décroissants respectivement pour ces CTI. Plus il y a de groupes chargés en surface de la protéine et plus les groupes hydrophobes sont masqués. Toutefois l'ANS est chargé, or il a été montré qu'avec une sonde non ionique il n'y avait pas de modification d'hydrophobie après succinylation ou méthylation d'ovalbumine [13].

Fig. 2 : Mobilité électrophorétique en fonction du pH des CTI témoins et modifiés (mobilités au t_{gel} des CTI dans les systèmes avec caséine ◊ et sans caséine ■)

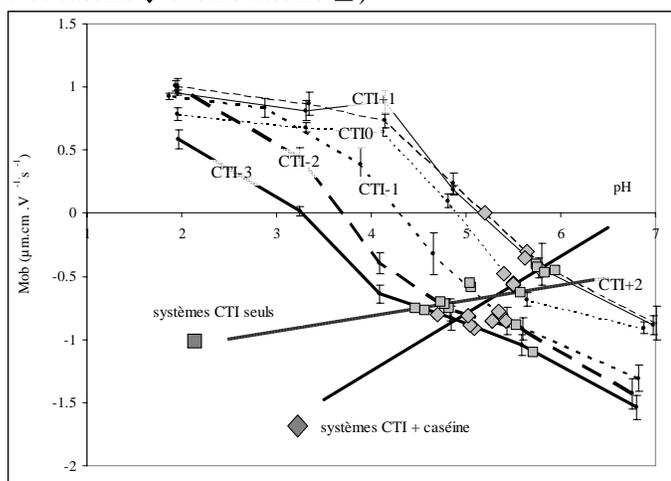
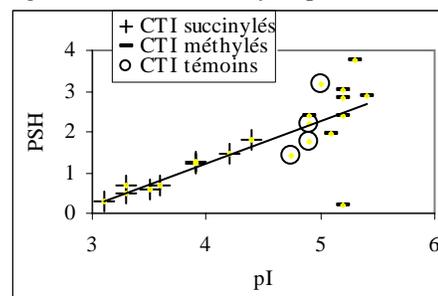


Fig. 3 : l'index PSH d'hydrophobie de surface des CTI



En conclusion, les CTI sont un peu modifiés par les traitements chimiques de succinylation et méthylation, notamment leur taille, teneur en thiol et hydrophobie. Pour plus de rigueur, seuls les agrégats de diamètre inférieur à 100 nm ont été utilisés pour la suite de l'étude.

3.2 Gélification acide des CTI

Les suspensions de CTI gélifient à l'approche de leur pI pour former des gels. Les gels de CTI de pI plus élevé gélifient à un pH plus haut mais avec une vitesse de raffermissement plus faible que les CTI plus acides (Fig. 4-5). Le temps pour atteindre la tanδ finale est plus long pour les systèmes qui gélifient à pH plus haut comme le CTI+2, mais la valeur finale de tanδ est plus basse, indiquant un gel davantage solide.

Fig.4 : Gélification acide des CTI en solution dans l'UF

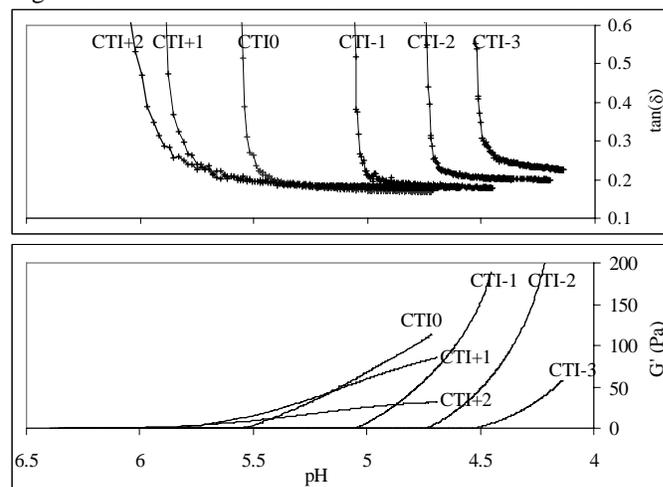
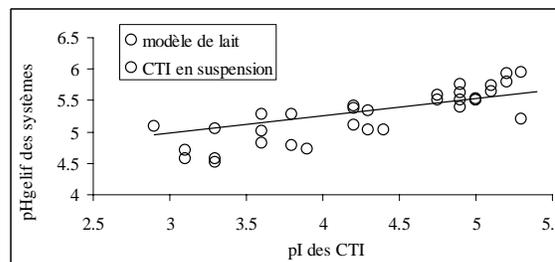


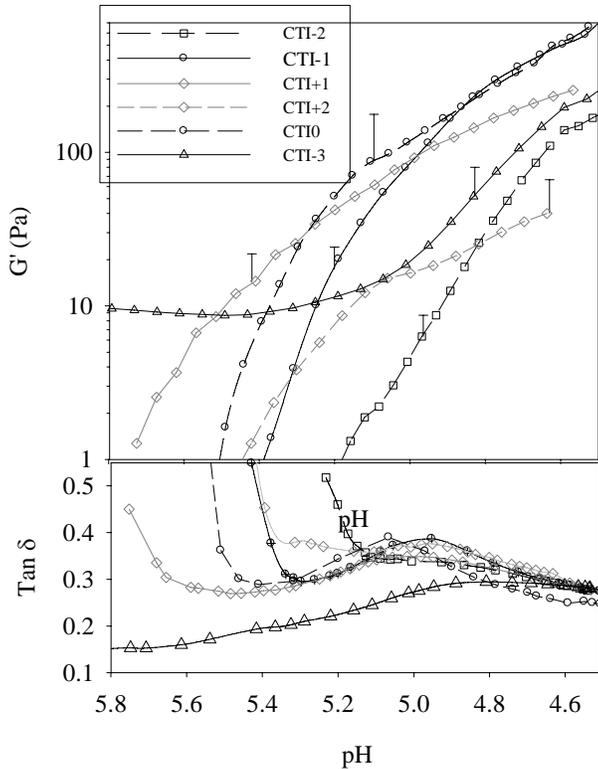
Fig. 5 : pH de gélification en fonction des pI des CTI



3.3. Gélification acide des CTI en présence de micelles de caséine

De la même façon, les pH_{gel} des systèmes avec caséine diminuent lorsque le pI des CTI diminue, mais avec une moindre incidence (Fig. 5-6). Le système avec CTI-3 était déjà gélifié à T0. Selon la Fig. 5, les pH_{gel} sont proches entre les systèmes avec et sans caséine.

Fig.6 : Gélification acide des CTI en présence de caséine



4. Discussion

La mobilité électrophorétique des CTI au pH_{gel} respectif de chaque suspension est présentée dans la Fig.2 (◆ et ■) ainsi que les droites de régression. Les CTI et les mélanges CTI-micelles de caséine deviennent instables à des mobilités (donc des charges) assez proches (-0.5 à $-1.0 \mu m.cm.V^{-1}.s^{-1}$), ce qui tend à dire que la gélification acide est pilotée par les interactions électrostatiques répulsives. Elle a lieu lorsque les particules, micelles et CTI atteignent leur charge minimum.

La Fig.5 a montré que les CTI imposent le pH_{gel} des systèmes CTI seuls ou en mélange avec les micelles de caséine. Pourtant, dans les systèmes avec caséine, les CTI ne représentent que 20% des protéines. Ceci peut s'expliquer par une fonctionnalisation de la micelle par les CTI.

Toutefois, l'augmentation de l'hydrophobie des CTI avec leur pI mesurée par adsorption de l'ANS gêne l'interprétation des résultats. En effet, la gélification acide des caséines implique des interactions hydrophobes puisqu'un lait acidifié à 4°C ne gélifie pas. Il est à noter que si les CTI de pI élevé étaient plus hydrophobes, la gélification pourrait avoir lieu à une charge négative plus forte et donc les droites de mobilités au pH_{gel} (Fig. 2) auraient plutôt des pentes négatives.

Les auteurs remercient l'ANR, la Région Bretagne, l'U.E., Rennes Métropole et le Conseil Général 35 pour le financement du MALLS et la bourse Région Bretagne ARED 4298 et A

Burel et D Thomas pour leur aide au MET de la plateforme MRic (Microscopy Rennes Imaging center).

Références

- [1] Lucey, J.A. Singh,H. Formation and physical properties of acid milk gels: a review. *Food Res. Int.*, 30, 529-542., 1998.
- [2] de Wit, J.N., Hontelez-backx,E., Adamse,M. Evaluation of functional properties of whey protein concentrates and whey protein isolates 3 Functional properties in aqueous solution. *Neth. Milk Dairy J.*, 42, 155-172., 1988.
- [3] Lucey, J.A., Teo,C.T., Munro,P.A., Singh,H. Rheological properties at small (dynamic) and large (yield) deformations of acid gels made from heated milk. *J. Dairy Res.*, 64, 591-600., 1997.
- [4] Vassbinder, A.J., van de Velde,F., de Kruif,C.G. Gelation of casein-whey protein mixtures. *J. Dairy Sci.*, 87, 1167-1176., 2004.
- [5] Alting, A.C., De Jong,H.H.J., Visschers,R.W., Simons,J.-W.F.A. Physical and Chemical interactions in cold gelation of food proteins. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 4682-4689., 2002.
- [6] Broersen, K., Weijers,M., de Groot,J., Hamer,R.J., De Jong,H.H.J. Effect of protein charge on the generation of aggregation-prone conformers. *Biomacromolecules*, 8, 1648-1656., 2007.
- [7] Guyomarc'h, F., Renan,M., Chatriot,M., Gamerre,V., Famelart,M.H. Acid gelation properties of heated skim milk as a result of enzymatically induced changes in the micelle/serum distribution of the whey protein/ κ -casein aggregates. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 10986-10993., 2007.
- [8] Morand, M., Guyomarc'h,F., Famelart,M.H. On how κ -casein affects the interactions between the heat-induced whey protein/ κ -casein complexes and the casein micelles during the acid gelation of skim milk. *Int. Dairy J.*, à paraître, 2011.
- [9] Erdem, Y.K. Influence of ultrafiltration on modification of surface hydrophobic sites of the milk protein system in the course of renneting. *J. Food Eng.*, 44, 63-70., 2000.
- [10] Ellman, G.L. Tissue sulphhydryl groups. *Arch. Biochem. Biophys.*, 82, 70-72., 1959.
- [11] Schuck, P., Piot,M., Mejean,S., Le Graet,Y., Fauquant,J., Brulé G., Maubois,J.L. Déshydratation par atomisation de phosphocaséinate natif obtenu par microfiltration sur membrane. *Lait*, 74, 375-388., 1994.
- [12] Lieske, B. Effects of succinylation on selected physico-chemical properties of native casein micelles in milk. *Milchwissenschaft*, 54, -623, 1999.
- [13] Murphy, M.C. Howell,N.K. Effect of succinylation on the functional and physicochemical properties of bovine serum-albumin. *J. Sci. Food Agric.*, 51, 109-123., 1990.
- [14] Chakraborty, J., Das,N., Das,K.P., Halder,U.C. Loss of structural integrity and hydrophobic ligand binding capacity of acetylated and succinylated bovine β -lactoglobulin. *Int. Dairy J.*, 19, 43-49., 2009.

Hydrogels nanocomposites pour applications biomédicales

Fan XIE^{1,2}, Pierre WEISS¹, Jean-François TASSIN²

¹⁾ *Laboratoire d'ingénierie Ostéo-Articulaire et Dentaire,
INSERM U 791
Université de Nantes
UFR d'Odontologie de Nantes.
1 Place A. Ricordeau
44042 Nantes Cedex 01*

²⁾ *Polymères, Colloïdes, Interfaces
UMR CNRS 6120
Université du Maine
Avenue Olivier Messiaen
72085 Le Mans Cedex
Email : tassin@univ-lemans.fr*

Résumé : Le domaine de l'ingénierie ostéoarticulaire requiert la formation in-situ d'hydrogels réticulés dont les propriétés mécaniques peuvent être contrôlées. Les gels formés doivent, de plus, permettre la diffusion des nutriments et donc posséder une porosité suffisante. Les travaux présentés concernent une famille d'hydroxypropylcellulose faiblement silanisées qui réticulent par abaissement du pH. La réticulation de l'hydrogel est aisément suivie par les techniques rhéométriques classiques, ce qui permet d'en quantifier la cinétique et également le module du gel. Afin d'augmenter les modules, sans changer le degré de réticulation, donc à concentration en polymère constante et à modification chimique donnée du polysaccharide, nous avons introduit des nanocharges de Laponite à de très faibles concentrations. Nous avons caractérisé l'accélération de la cinétique de réticulation en présence de particules et montré une augmentation d'un facteur 2 du module du gel final pour une concentration en Laponite inférieure à 1% en poids. En modifiant les interactions entre les particules de Laponite, nous sommes parvenus à augmenter le module du gel d'un facteur allant de 10 à 50. Nous associons ces changements à une réaction de couplage entre les particules et les groupements silanisés du polymère, ainsi qu'à un mode de dispersion sensiblement différent des particules. L'observation du milieu par microscopie optique confocale permet de mettre en évidence l'organisation des particules au sein de l'hydrogel en relation avec leur dispersion et l'augmentation des propriétés mécaniques.

Mots-clé : Biomatériaux, nanocharges, gélification

1. Introduction

Les hydrogels constituent un domaine d'études très actif, en liaison avec de nombreuses applications, particulièrement dans le domaine biomédical [1-5]. L'existence d'une structure tridimensionnelle hydrophile permet de retenir une grande quantité d'eau (100 fois et plus que la matière sèche). L'ingénierie tissulaire demande un contrôle des propriétés mécaniques des hydrogels ainsi que de leur structure afin d'autoriser la diffusion de cellules, de nutriments en leur sein.

L'hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) est un dérivé de la cellulose disponible commercialement, soluble dans l'eau et apte à former des gels dans certaines conditions. Weiss et al. [6, 7] ont développé une suspension injectable à base de particules de phosphate de calcium et d'HPMC, montrant des propriétés de biocompatibilité, d'injectabilité, mais une tendance à

s'écouler in vivo. La réticulation chimique d'une solution d'HPMC a alors été mise au point en s'appuyant sur une silanisation partielle du polymère qui permet la réticulation par condensation lors d'un abaissement de pH. [8, 9]. Le module élastique du gel pourrait être augmenté via le taux de greffage, mais la synthèse limite cette possibilité. Nous avons donc choisi de renforcer l'hydrogel par des nanocharges de Laponite.

La Laponite est une argile de synthèse nanométrique (disques de 25 nm de diamètre et de 1 nm d'épaisseur) qui se disperse à l'état de particules isolées dans certaines conditions [10, 11]. Des travaux récents font état de leur utilisation comme agent de réticulation dans des hydrogels [12, 13] et montrent une proportionnalité entre module et concentration en particules [13-16].

La Laponite existe commercialement sous 2 formes XLG et XLS. La forme XLS contient un agent peptisant qui masque les charges positives situées sur les

bords des particules et prévient leur agrégation qui conduit à la formation d'un gel comme c'est le cas avec les XLG.

Cette contribution est focalisée sur l'élaboration de ces hydrogels composites et le lien entre les modules des hydrogels et la structuration des particules.

2. Matériaux et méthodes

L'HPMC utilisé est du Methocel E4M avec $M_w \approx 290000 \text{ g/mol}$ (Colorcon Limited (England)). Ce polymère a été modifié selon la procédure décrite dans la référence [9] par du 3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) à un taux de 0.59% en poids de Silicium.

L'HPMC est dissout dans l'eau en milieu basique (pH 13). Nous avons choisi de travailler à une concentration en polymère Si-HPMC de 2 wt%. La réaction de réticulation est générée par abaissement du pH par un milieu tampon. En fin de réaction, le pH est voisin de 7. La Laponite, de type XLS ou XLG, a été obtenue auprès de Rockwood Additives (UK). Le domaine de concentrations 0-2% en poids a été considéré.

La méthode d'introduction de la Laponite dans la solution d'HPMC-Si est importante. Nous avons considéré 2 méthodes. Dans la méthode A, la Laponite est tout d'abord dispersée dans la solution de tampon acide pendant 2 heures. Le gel est formé en mélangeant 1 volume de la solution de polymère à 0.5 volume de la suspension de Laponite. Cette méthode limite la quantité de Laponite qui peut être introduite, en particulier avec la XLG qui gélifie rapidement en présence d'une force ionique importante, ce qui est le cas avec le tampon utilisé. Dans la méthode B, les particules sont préalablement dispersées dans l'eau et introduites dans le mélange HPMC-Si en présence du tampon acide intriduit au même moment.

La cinétique de gélification ainsi que les modules en fin de réaction ont été caractérisés par la croissance des modules G' et G'' . La microscopie confocale à balayage laser a été utilisée, en marquant les particules de Laponite par de l'Auramine O pour observer la morphologie des hydrogels.

3. Résultats

La figure 1 montre la gélification très rapide des suspensions de Laponite (XLS et XLG) en présence d'un milieu très salin (force ionique de 0.15 M). Les modules obtenus avec la Laponite XLS sont inférieurs quel que soit le temps choisi et la cinétique de croissance dans les premiers instants est plus lente. Ceci confirme la plus grande aptitude à produire des gels avec la Laponite

XLG, bien que dans le cas présent, le gel soit turbide et résulte de la flocculation des particules.

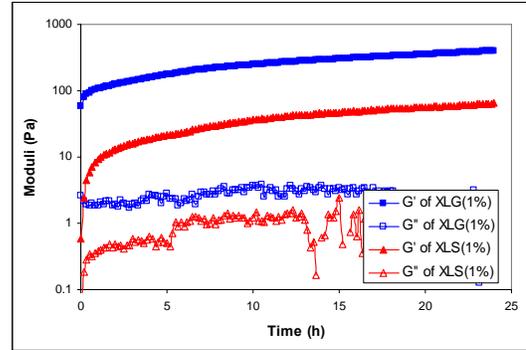


Figure 1 : Modules en fonction du temps pour des suspensions de Laponite XLG ou XLS à 1% en présence de NaCl 0.15 M

La figure 2, obtenue avec 0.1% de Laponite XLG par la méthode A, montre que les particules ne modifient pas l'existence d'une gélification du système [17], en présence de HPMC-Si. La cinétique est toutefois accélérée en présence de particules, le point de gel étant atteint en moins de 10mn avec 1% de particules.

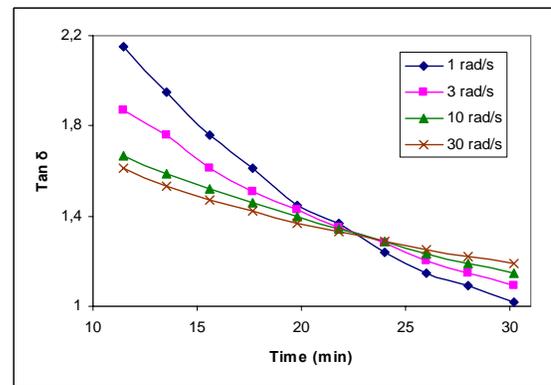


Figure 2. Mise en évidence de la gélification de systèmes HPMC-Si + Laponite XLG (2wt% de HPMC-Si et 0.1% de XLG)

La figure 3 compare la cinétique de formation du gel de HPMC-Si seul, ou en présence de 1% de particules de type XLG ou XLS. On note que l'introduction de seulement 1% de particules contribue à une augmentation très sensible des modules, largement supérieure à ce qu'on peut attendre d'un effet de renforcement purement volumique. Les particules de type XLS, a priori mieux dispersées, conduisent à un renforcement plus important, contrairement à ce qu'on aurait pu éventuellement attendre d'une extrapolation de la figure 1. De plus, la méthode d'introduction des particules n'est pas sans conséquences. Ceci est particulièrement bien illustré par la figure 4 qui montre que la méthode A conduit à un gel présentant un module plus faible que la méthode B.

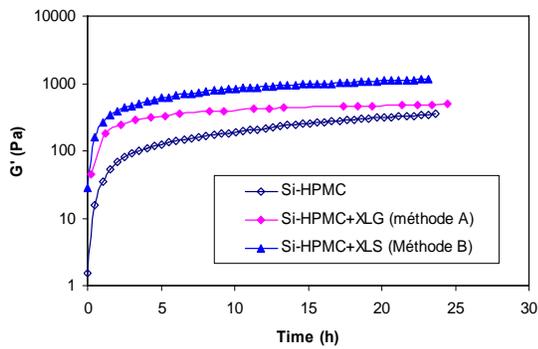


Figure 3 : Comparaison des cinétiques de gélification, selon les 2 méthodes de préparation et en présence de 1% de Laponite XLS et XLG

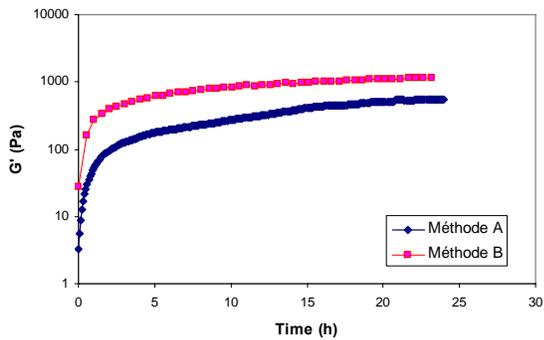


Figure 4 : Comparaison des deux méthodes de préparation avec 1% de Laponite XLS.

L'influence de la concentration en particules est donnée sur la figure 5 qui propose également une comparaison avec une solution de HPMC ne réticulant pas (gel purement physique). On constate qu'il est possible d'obtenir un accroissement des modules de plus d'un facteur 10 avec des concentrations voisines de 2% en Laponite et en mettant en œuvre la méthode B.

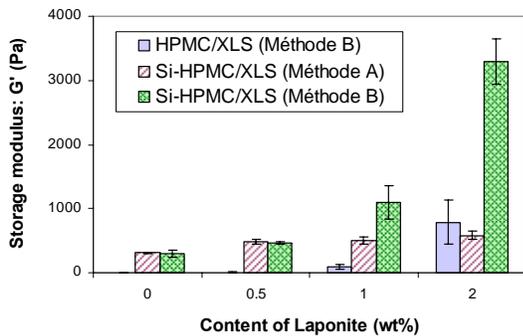


Figure 5 : Evolution des modules à 24h en fonction de la méthode et de la concentration en Laponite XLS

La microscopie confocale a été utilisée pour caractériser à l'échelle de quelques microns l'organisation des particules

dans les hydrogels. La fixation par échange cationique de l'auramine O sur les particules de Laponite permet de les visualiser. Il faut toutefois préciser que compte tenu de leur taille, en l'absence d'une quelconque agrégation, il est impossible de distinguer les particules.

La figure 6 montre les clichés correspondant à 1% de particules pour chaque méthode de préparation. Des différences très nettes apparaissent. Dans la méthode A les particules de Laponite apparaissent agglomérées en amas assez denses et semble-t-il assez peu connectés les uns aux autres. A l'inverse, la méthode B conduit à des morphologies où les particules sont assemblées sous forme de larges structures interconnectées. Il existe également des zones peu denses en particules, voire dans lesquelles les particules sont absentes. Cette morphologie conduit à un renforcement sensiblement plus important.

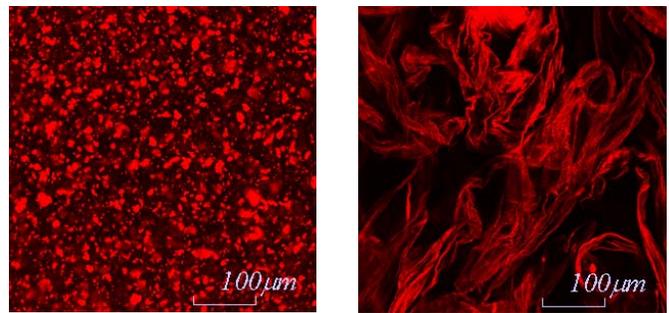


Figure 6 : clichés de microscopie confocale (à gauche méthode A, à droite méthode B) concentration en particules 1%

4. Discussion et conclusions

L'introduction de particules au sein de l'hydrogel modifie largement les propriétés mécaniques dans le sens d'un renforcement. Le renforcement est largement plus important que ce qu'on peut attendre d'un modèle où seule la fraction volumique intervient.

Un premier élément d'interprétation réside dans la possibilité d'une réaction chimique entre les particules, et plus précisément les groupements silanols situés sur les bords et le polymère silanisé. Cette réaction augmente le nombre de points de réticulation par unité de volume. Les renforcements ainsi obtenus diffèrent considérablement de ce qu'on obtient en introduisant des nanotubes de carbone qui ne présentent aucune réactivité vis-à-vis du polymère silanisé [18].

Lorsque la méthode de préparation conduit à une mauvaise dispersion des particules, l'intercalation du polymère au sein des floes préalablement formés est faible et seule des réactions chimiques en surface sont possibles. L'augmentation globale des modules est alors plus faible que dans le cas où les particules sont

initialement mieux dispersées. Dans ce cas, leur agrégation rentre en compétition avec les réactions chimiques de réticulation qui figent le système et inhibent des déplacements à grande échelle. Des structures ouvertes sont ainsi piégées, ce qui conduit à une surface de particules accessible largement plus grande. On observe alors des modules plus élevés.

On notera que la méthode B permet d'introduire des taux plus importants de Laponite en raison de leur dispersion dans l'eau non salée. A ce titre, la Laponite XLS, présentant une tendance à une agrégation ralentie par rapport à la XLG, permet d'augmenter les taux et d'obtenir ainsi des modules plus élevés.

Nous avons donc développé une méthodologie permettant d'élaborer de façon simple des hydrogels dont le module peut être aisément contrôlé par la quantité de nanoparticules introduites. La méthode de préparation, et au-delà, les cinétiques des réactions chimiques et les interactions individuelles entre les particules possèdent une influence considérable sur les propriétés finales du gel.

[1] Suh JKF, Matthew HWT. Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review. *Biomaterials* 2000;21:2589-98.

[2] Nguyen KT, West JL. Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications. *Biomaterials* 2002;23:4307-14.

[3] Brandl F, Sommer F, Goepferich A. Rational design of hydrogels for tissue engineering: Impact of physical factors on cell behavior. *Biomaterials* 2007;28:134-46.

[4] Weiss P, Gauthier O, Boulter JM, Grimandi G, Daculsi G. Injectable bone substitute using a hydrophilic polymer. *Bone* 1999;25(No.2 Suppl.):67s-70s.

[5] Schmitt M, Weiss P, Bourges X, Valle GAD, Daculsi G. Crystallization at the polymer/calcium-phosphate interface in a sterilized injectable bone substitute IBS. *Biomaterials* 2002;23:2789-94.

[6] Turczyn R, Weiss P, Lapkowski M, Daculsi G. In situ self hardening bioactive composite for bone and dental surgery. *J Biomater Sci Polymer Edn* 2000;11:217-23.

[7] Bourges X, Weiss P, Daculsi G, Legeay G. Synthesis and general properties of silated-hydroxypropyl

methylcellulose in prospect of biomedical use. *Adv Colloid Interface Sci* 2002;99:215-28.

[8] Vinatier C, Magne D, Weiss P, Trojani C, Rochet N, et al. A silanized hydroxypropyl methylcellulose hydrogel for the three-dimensional culture of chondrocytes. *Biomaterials* 2005;26:6643-51.

[9] Trojani C, Weiss P, Michiels JF, Vinatier C, Guicheux J, et al. Three-dimensional culture and differentiation of human osteogenic cells in an injectable hydroxypropylmethylcellulose hydrogel. *Biomaterials* 2005;26:5509-17.

[10] Nicolai T, Cocard S. Light scattering study of the dispersion of laponite. *Langmuir* 2000;16:8189-93.

[11] Mourchid A, Lecolier E, Damme HV, Levitz P. On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions: revisited phase diagram. *Langmuir* 1998;14:4718-23.

[12] Haraguchi K, Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/deswelling properties. *Adv Mater* 2002;14:1120-4.

[13] Haraguchi K, Takehisa T, Fan S. Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(*N*-isopropylacrylamide) and clay. *Macromolecules* 2002;35:10162-71.

[14] Haraguchi K, Farnworth R, Ohbayashi A, Takehisa T. Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(*N,N*-dimethylacrylamide) and clay. *Macromolecules* 2003;36:5732-41.

[15] Haraguchi K, Li HJ, Matsuda K, Takehisa T, Elliott E. Mechanism of forming organic/inorganic network structures during in-situ free-radical polymerization in PNIPA-clay nanocomposite hydrogels. *Macromolecules* 2005;38:3482-90.

[16] Liu Y, Zhu MF, Liu XL, Zhang W, Sun B, et al. High clay content nanocomposite hydrogels with surprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics. *Polymer* 2006;47:1-5.

[17] Fatimi A, Tassin JF, Quillard S, Axelos MAV, Weiss P. The rheological properties of silated hydroxypropylmethylcellulose tissue engineering matrices. *Biomaterials* 2008;29:533-43.

[18] Xie F, Weiss P., Chauvet O. Le Bideau J, •Tassin J. F. Kinetic studies of a composite carbon nanotube-hydrogel for tissue engineering by rheological methods, *J Mater Sci: Mater Med* (2010) 21:1163–1168

Characterization of xyloglucan-based hydrogels

Amanda K. Andriola Silva Brun-Graeppi^{1,2}, Cyrille Richard³, Otto-Wilhelm Merten²,
Tetsuharu Narita⁴, Guylaine Ducouret⁴

¹ Université d'Évry Val d'Essonne, École doctorale des Génomes Aux Organismes, Boulevard François Mitterrand 91025 Evry cedex

² Genethon, 1 bis rue de l'Internationale, BP 60, 91002 Evry cedex

³ Unité de Pharmacologie Chimique et Génétique; CNRS, UMR 8151, Paris, F-75270 cedex France; Inserm, U 640, Paris, F-75270 cedex France; Université Paris Descartes,

⁴ Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, UMR 7615, UPMC-CNRS-ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris cedex 05

Abstract : Partially degalactosylated xyloglucan is a temperature-responsive polymer very promising for biotechnological purposes. We have studied the sol-gel transition of xyloglucan hydrogels with different galactose removal ratios. Rheological analysis was carried out, and the sol-gel transition temperature was determined at the cross-over point of G' and G'' . As a general trend, the sol-gel transition temperature was reduced as the galactose removal ratio increased, and at higher polymer concentrations. The reversible gelation was studied, and a thermal hysteresis was observed and discussed. The intrinsic viscosity $[\eta]$ values of the samples and the molar mass decreased with increasing galactose removal. Light scattering analysis demonstrated that the increase in the hydrophobic content by galactose removal induced an increase in polymer-polymer interactions and a change in the molecule conformation to a more compact structure.

Keywords: xyloglucan, gelation, thermoresponsive hydrogels, light scattering and rheology

1. Introduction

Xyloglucan is the major hemicellulose in the primary walls of most higher plants, and typically consists of a backbone of glucose residues, with side groups of xylose attached through glycosidic linkage. Certain xylose residues are additionally substituted with galactose or the disaccharide galactose-fucose. Thermally responsive xyloglucan is obtained using fungal β -galactosidase to remove more than 35% of the galactose residues. In native xyloglucan, galactose moieties promote a steric hindrance that renders difficult main chain interaction to form a gel. As galactose is removed, the resulting chain interaction is strong enough to build up a network [1].

The thermo-sensitive property of xyloglucan has been mainly exploited in pharmaceutical technology in the development of skin patches, oral and rectal delivery of drugs and for intraperitoneal injections [2]. Considering the abundance of this polymer and its properties, xyloglucan may be a promising polymer. However, there are very few data on the rheological and structural characteristics of these hydrogels. The aim of the present work was to provide further physico-chemical evaluation of the sol-gel transition of xyloglucan hydrogels with different galactose removal ratios. Rheology analysis was carried out. Molar mass

determination and dynamic and static light scattering analyses were performed to evaluate the correlation between galactose removal ratio, molar mass, polymer-polymer interaction and molecular conformation.

2. Results and Discussion

In order to render xyloglucan thermoresponsive, the galactose side-chains were partially removed from the native xyloglucan from *Tamarindus indica* using β -galactosidase. The galactose removal ratio (GRR) as a function of the reaction time is presented in Figure 1. After reacting 8, 16, 24 and 32 hours, the obtained samples presented a GRR of 21%, 30%, 40% and 85%, respectively.

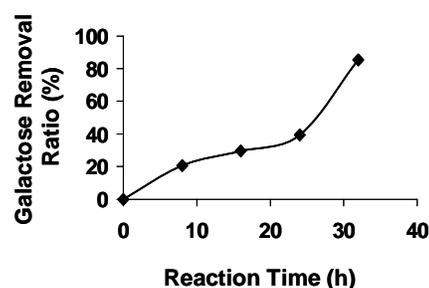


Fig. 1 : Galactose removal ratios as a function of the reaction time for xyloglucan samples.

According to the results from Shirakawa *et al.* [1], the expected values would be near 30%, 40% and 48% for T8, T16 and T24, respectively. The corresponding GRR for 32 hours of reaction is not shown. The observed variation may be ascribed to the origin of the polymer and to the galactose dosage method. The data reported here have been obtained by using an UV method for enzymatic analysis for Megazyme xyloglucan, while Shirakawa's results were obtained from a HPLC determination for Dainippon Sumitomo Pharma xyloglucan.

The effect of temperature on the dynamic moduli (G' and G'') for xyloglucan samples at different GRR and at a total polymer concentration of 2 wt % in phosphate buffer (PBS) is presented in Figure 2.

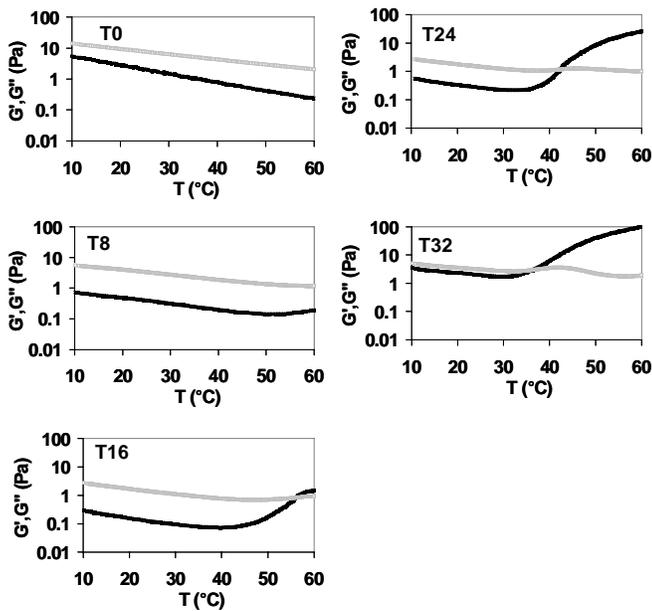


Fig. 2: Temperature dependence on the dynamic moduli - G' (black) and G'' (grey) - for xyloglucan samples.

For all the temperature range, the T0, T8 samples remained in the sol state, as indicated by $G'' > G'$. The values of the storage and the loss moduli are typical of low viscous systems with a low degree of elasticity. At higher GRR, the samples presented a different behavior. T16, T24 and T32 had their transition temperature at about 55°C, 43°C and 37°C, respectively. No plateau of G' was reached for T16, T24 and T32. Probably, this is related to the temperature range limited to 60°C and to the slow gel formation process. For some polysaccharides, we observed that an initial rise in modulus followed the establishment of a three-dimensional network structure and involved the conversion of increasing amounts of chains in the sol fraction into the gel. Subsequently, there was only a slower rise in modulus. The transition from the stage of rapidly increasing modulus to the pseudoplateau stage presumably occurs when most (or virtually all) of the sol fraction has been converted into the

gel phase [3]. Therefore, for T16, T24 and T32 at 60°C, the gelation process was not complete.

Comparing the obtained data, it was observed that the sol-gel transition temperature was reduced as the GRR increased. In fact, xyloglucan presents hydrophobic segments (main chain) coupled to hydrophilic ones (galactose moieties). These kind of molecules are water soluble at low temperature and as the temperature increases, hydrophobic domains aggregate to minimize the hydrophobic surface area contacting the bulk water, thus reducing the amount of structured water surrounding the hydrophobic domains and maximizing the solvent entropy. The temperature at which gelation occurs depends on the length of the hydrophobic segment, and the chemical structure of the polymer: the more hydrophobic the segment, the larger the entropic cost of water structuring, the larger the driving force for hydrophobic aggregation, and the lower the gelation temperature [4]. This is observed as GRR increases.

Besides the sol-gel transition, we investigated the gel-sol transition as well. Figure 3 presents the cooling cycle for T24 sample after a heating cycle was performed.

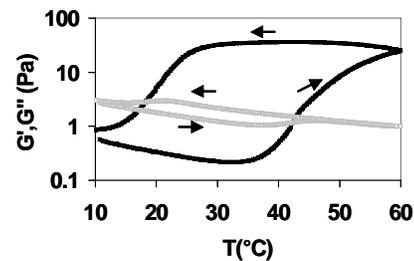


Fig. 3 : Temperature dependence of the dynamic moduli G' (black) and G'' (grey) for T24 xyloglucan sample during heating (\rightarrow) and cooling cycles (\leftarrow).

The gradual decrease in G' with temperature in the cooling process showed an outstanding deviation from the heating curve. This behavior clearly indicates a hysteresis, as heating and cooling curves do not overlap. For a thermoresponsive gel whose cooling path does not follow the same trace as that in the heating process, such as shown in Figure 3, there is a higher critical gelation temperature on heating and a lower temperature on cooling [5]. Such behavior is also observed for other polysaccharides such as κ -carrageenan [6-8], schizophyllan-sorbitol [9], agarose [10], cellulose [11] and methylcellulose [5] and depends on the heating/cooling rate.

We also studied the influence of polymer concentration on the sol-gel transition temperature (Fig. 4). The sol-gel transition temperature decreased with an increase of the polymer concentration. This suggests that the aggregation and entanglements of the polymer chains can be caused not only by heating but also by elevated concentration. The reason for this could be the fact that the elevation of the polymer concentration favors polymer collisions, promoting the formation of the gel network. At lower concentration,

higher temperature is needed to establish the interactions necessary to form the gel network [11, 12].

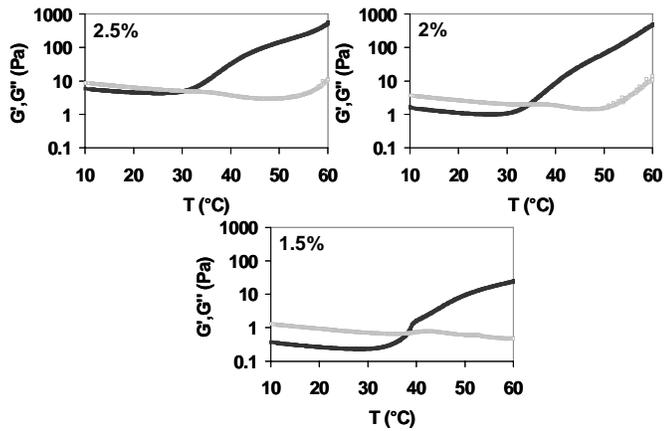


Fig. 4: G' (black) and G'' (grey) dependence on the concentration of the polymer for T24 xyloglucan samples at 1.5; 2 and 2.5 wt %.

Viscometry analysis was also carried out for xyloglucan samples. The results are summarized in Table 1. The intrinsic viscosity $[\eta]$ appeared to be at the same order of magnitude for the different samples. As expected, the $[\eta]$ values of the samples increased with increasing molar mass and varied from about 4.1 to 7.5 dL/g for xyloglucan samples with molar mass ranging from 418×10^3 to 1040×10^3 g/mol. The same trend is also observed for other polysaccharides such as β -glucan [13]. The intrinsic viscosity, which reflects the hydrodynamic volume occupied by a molecule, is an index of the capacity of a polymer molecule to enhance the viscosity. The decrease in intrinsic viscosity means a decrease of the hydrodynamic volume of the macromolecular chain. Therefore, the values of the molar mass and the intrinsic viscosity were in agreement with the GRR of the samples, as the molecule size is expected to decrease as the GRR increases.

Table 1: Intrinsic viscosity and molar mass of the xyloglucan samples by capillary viscometry.

Sample	Intrinsic viscosity $[\eta]$ (dL/g)	Molar mass (g/mol)
T0	7.5	1040×10^3
T8	5.3	616×10^3
T16	4.2	433×10^3
T24	4.1	418×10^3
T32	- (not reproducible)	- (not reproducible)

The results concerning the intrinsic viscosity and the molar mass evaluated from capillary viscometry could be confirmed by size exclusion chromatography (SEC). The

obtained values were quite in agreement, as shown in Table 2.

Table 2: Intrinsic viscosity and peak molar mass (M_p) of the xyloglucan samples by size-exclusion chromatography.

Sample	Intrinsic viscosity $[\eta]$ (dL/g)	Molar mass (g/mol)
T0	7.02	888×10^3
T8	3.88	431×10^3
T16	3.68	412×10^3
T24	3.44	353×10^3
T32	3.01	398×10^3

Concerning dynamic and static light scattering, radius of gyration (R_g), hydrodynamic radius (R_h), the second virial coefficient (A_2) and the molar mass were evaluated for xyloglucan hydrogels (Table 3).

For T0, the molar mass was about 10^6 g/mol, the peak molar mass (M_p) is close to the averaged molar mass (M_w). This value is in agreement with our results from capillary viscometry and SEC data and literature reports [14]. However, a second population appeared in T16, T24 and T32 due to the aggregation process. The molar mass (M_p) of all samples was in the same order of magnitude, and the exact difference in molar mass between them could not be measured.

Table 3: Dynamic and static light scattering data for xyloglucan samples.

	T (°C)	A_2 (10^6 dm^3 mol/g^2)	R_g (nm)	R_h (nm)	ρ (R_g/R_h)	M (g/mol)
T0	25	1.1	142	68	2.09	1.45×10^6
	60	-0.8	81	55	1.47	5.8×10^5
T8	25	-0.0049	83	51	1.63	4.8×10^5
T16	25	-0.0047	101	73	1.38	7.8×10^5
T24	25	-0.0039	110	110	1	1×10^6
	60	-0.89	100	110	0.9	1×10^6
T32	25	-0.0092	118	114	1.03	9.9×10^5

For T0, A_2 was positive indicating that the solution was a good polymer-solvent system. This may be explained by the presence of the hydrophilic galactose groups. As the GRR increased, this coefficient became negative and at 25°C the smaller value was found for T32.

The value of the structural parameter ρ was decreased as GRR increased, indicating that the molecule became more compact (Fig. 5). This is in agreement with A_2 data. Such conformational change may be induced by an increase in polymer-polymer interactions due to the reduced steric hindrance resulting from the removal of hydrophilic galactose moieties. In the same way, the temperature

increase influenced ρ and A_2 values, indicating the induction of a slightly more compact structure.

The influence of hydrophilic/hydrophobic balance on the polymer-polymer interactions and molecule conformation has been reported in other studies. For example, copolymers of poly(ethoxyethyl glycidyl ether)/poly(ethylene oxide)/poly(D,L-lactide) synthesized by anionic polymerization was characterized by light scattering [15]. The effect of hydrophobic lactide content on A_2 and on the structural parameter ρ was shown. Like in our study, the increase in the hydrophobic content induced a reduction on the value of A_2 and ρ , indicating an increase in polymer-polymer interactions and a change in the molecule conformation to a more compact structure

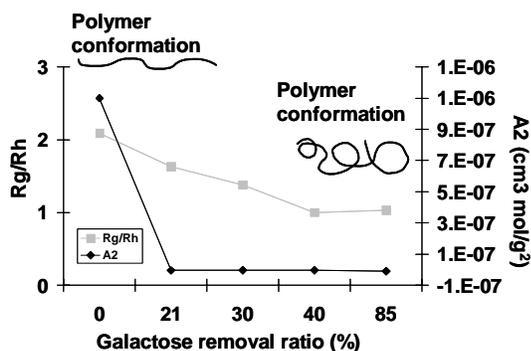


Fig. 5: Radius of gyration (Rg)/hydrodynamic radius (Rh) ratio and the second virial coefficient (A_2) as a function of the galactose removal ratio for xyloglucan samples.

Conclusion

A sol-gel transition study for xyloglucan hydrogels with different galactose removal ratios (GRR) has been carried out. The parameter $\tan \delta (G''/G')$ decreased with increasing temperature. As the temperature is increased, hydrophobic domains aggregate to minimise the hydrophobic surface area contacting the bulk water, thus reducing the amount of structured water surrounding the hydrophobic domains, and causing gelation [4]. As expected, the sol-gel transition temperature decreased for higher GRR, since at low values of galactose removal, a steric hindrance renders difficult main chain interaction to form a gel. It was found that the sol-gel transition temperature was decreased for higher polymer concentration, and this may be related to the most intense polymer collision and contact. Besides, it was demonstrated for the first time that xyloglucan hydrogels present thermal hysteresis. Concerning the intrinsic viscosity $[\eta]$ values and the molar mass of the samples, they decreased with increasing GRR. Light scattering analysis demonstrated that the increase in the hydrophobic content by galactose removal induced a reduction on the value of the virial coefficient A_2 and the structural parameter ρ , indicating an increase in polymer-polymer interactions and a change in the molecule conformation to a more compact structure.

Acknowledgements

This research was supported by the grants IngeCell from Medice Paris Region and CSCELO from the "Agence Nationale de la Recherche" - ANR05PRIB01601. We also acknowledge Dr. Ralet - UR1268, INRA, Nantes, France for SEC analysis.

References

- [1] Shirakawa M, Yamatoya, K, Nishinari, K, Food Hydrocoll., 12 (1998) 25-28.
- [2] Miyazaki S, Suisha, F, Kawasaki, N, Shirakawa, M, Yamatoya, K, Attwood, D, Journal of Controlled Release, 56 (1998) 75-83.
- [3] Clark A H, Gidley, M J, Richardson, R K, Ross-Murphy, S B, Macromolecules, 22 (1989) 346-351.
- [4] Hoare T R, Kohane, D S, Polymer, 49 (2008) 1993-2007.
- [5] Li L, Thangamathesvaran, P M, Yue, C Y, Tam, K C, Hu, X, Lam, Y C, Langmuir, 17 (2001) 8062-8068.
- [6] Núñez-Santiago M C, Tecante, A, Carbohydr. Polym., 69 (2007) 763-773.
- [7] Chronakis I S, Piculell, L, Borgström, J, J. Carbohydr. Polym., 31 (1996) 215-225.
- [8] Wang Q, Rademacher, B, Sedlmeyer, F, Kulozik, U, Innovat. Food Sci. Emerg. Tech., 6 (2005) 465-472.
- [9] Yapeng Fang K N, Biopolymers, 73 (2004) 44-60.
- [10] Mohammed Z H, Hember, M W N, Richardson, R K, Morris, E R, Carbohydr. Polym., 36 (1998) 15-26.
- [11] Ruan D, Lue, A, Zhang, L, Polymer, 49 (2008) 1027-1036.
- [12] Weng L, Zhang, L, Ruan, D, Shi, L, Xu, J, Langmuir, 20 (2004) 2086-2093.
- [13] Lazaridou A, Biliaderis, C G, Izydorczyk, M S, Food Hydrocoll., 17 (2003) 693-712.
- [14] Picout D R, Ross-Murphy, S B, Errington, N, Harding, S E, Biomacromolecules, 4 (2003) 799-807.
- [15] Dimitrov P, Porjazoska, A, Novakov, C P, Cvetkovska, M, Tsvetanov, C B, Polymer, 46 (2005) 6820-6828.

Propriétés rhéologiques de micelles géantes polymères

W. Moussa, C. Chassenieux, O. Colombani, L. Benyahia et T. Nicolai

*Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI), UMR 6120, Université du Maine – CNRS
1, Avenue O. Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9
Email : Christophe.Chassenieux@univ-lemans.fr*

Résumé : Les propriétés en solution aqueuse de gels de polymères cationiques amphiphiles de type peigne ont été étudiées en combinant rhéologie, diffusion de la lumière et des neutrons aux petits angles. Les propriétés rhéologiques des gels évoluent fortement dans le temps : le module élastique G' croît jusqu'à une valeur maximale pour ensuite diminuer. Il est possible d'obtenir une courbe maîtresse des cinétiques d'évolution du G' à différentes températures. Les mesures structurales montrent que la déstructuration des gels s'accompagne d'une diminution des hétérogénéités locales. Nous suggérons que des défauts topologiques en forme de Y sont présents lors de la croissance des gels et à l'origine des hétérogénéités et de l'élasticité des gels. En vieillissant, ces défauts topologiques disparaissent entraînant la fluidification des systèmes.

Mots-clé : Courbure, hétérogénéités, vieillissement, gélification.

1. Introduction

Les polymères amphiphiles se structurent lorsqu'ils sont dispersés dans l'eau et sont avantageusement utilisés pour contrôler la rhéologie de fluides complexes. La plupart du temps les structures consistent en des assemblages qui ressemblent localement à des micelles sphériques de tensioactifs. Ici nous rapportons le cas d'un polymère amphiphile qui de part sa structure chimique s'auto-assemble pour former localement des micelles vermiculaires de diamètre bien défini. Toutefois des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) montrent la présence d'hétérogénéités à plus grande distance. A l'échelle macroscopique, cette structuration se traduit par une gélification avec une cinétique complexe de variation des modules dynamiques que nous proposons de relier aux mesures structurales.

2. Matériaux, matériel et méthode

Les copolymères cationiques sont synthétisés selon le protocole expérimental décrit précédemment [1]. Le polymère est constitué de 20 % d'unités styrène et de 80% d'unités chlorométhylstyrène modifié par une amine en C_{18} . Sa structure chimique est représentée Fig. 1, par la suite nous l'appellerons 80OS. Les solutions sont préparées dans l'eau à 60 °C pendant une à deux minutes de manière à disperser la poudre puis transférées dans les outils des rhéomètres eux même à une température indiquée par la suite.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée (AR2000) avec une géométrie cône/plan ($\varnothing=40$ mm, angle=1°). Les solutions

sont couvertes par une huile paraffine pour éviter l'évaporation.

Les mesures de cinétique sont effectuées à une fréquence (0,1 Hz) et à une déformation (0.1%) relativement faibles pour que la réponse du matériau se situe dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Les balayages en fréquence (0.01-10 Hz) ont été réalisés dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

Les mesures de diffusion de la lumière ont été réalisées sur un appareil ALV CGS5 opérant à 633 nm à différents angles d'observation. Les résultats présentés ont été extrapolés à grand vecteur de diffusion (q). Ils sont exprimés en termes de rapport R/KC où R est le rapport de Rayleigh de la solution, K est une constante optique, C est la concentration.

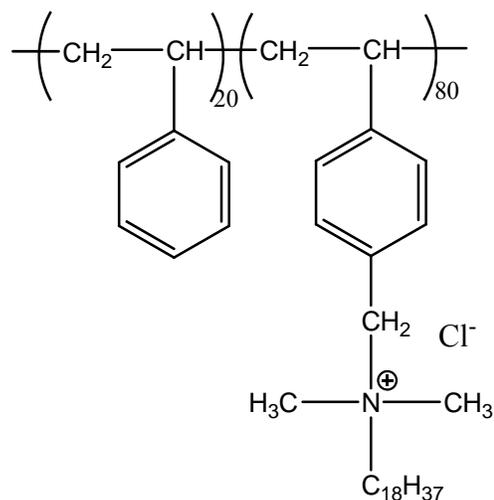


Fig.1 : Structure chimique des systèmes 80OS

3. Résultats

La Fig.2 représente le module G' en fonction du temps de chauffage à différentes températures. Pour l'ensemble des températures, la cinétique de formation des gels de 80OS est une courbe en cloche avec une augmentation très rapide des modules élastiques jusqu'à un maximum qui semble indépendant de la température de chauffage suivi d'une décroissance très lente des modules. En revanche, pour les températures comprises entre 60°C et 80°C, la formation des gels est très rapide et on ne peut détecter le maximum du G' sur la fenêtre de temps des expériences.

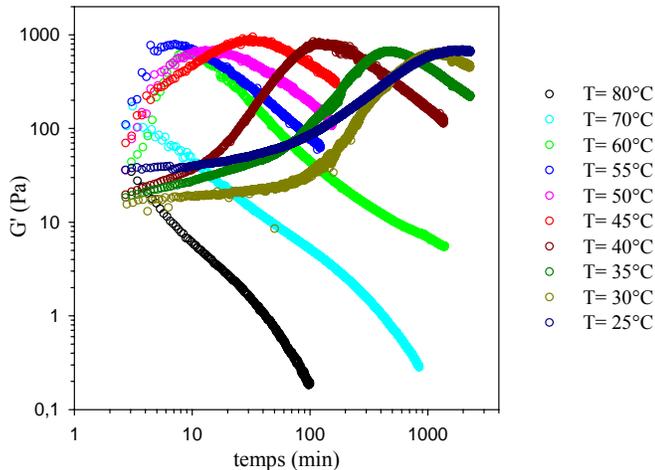


Fig. 2 : Dépendance du module G' avec le temps de chauffe à différentes températures pour une concentration de 1% du 80OS (Fréquence= 0,1Hz et déformation=0,1%)

Vu la similarité des courbes de cinétique, nous avons superposé les courbes obtenues aux différentes températures sur une courbe de référence arbitrairement choisie à 40°C (Fig. 3). Les résultats montrent que la cinétique de formation dépend de la température et le module de départ varie selon les conditions de préparation de l'échantillon. En revanche, le maximum de G' est indépendant de la température de chauffage. Une fois le maximum atteint, le vieillissement se déroule à la même vitesse pour toutes les températures.

Passé G'_{max} , l'évolution des systèmes est suffisamment lente pour pouvoir effectuer des balayages en fréquence. Pour cela, un échantillon a été chauffé à 70°C jusqu'à l'obtention d'un module G' donné à 1 Hz de valeur fixée entre 50 et 0.1 Pa. A chaque palier de G' on réalise un balayage en fréquence pour les températures variant de 20 à 70 °C. Les courbes ainsi obtenues ont permis l'obtention de courbes maîtresses (Fig. 4) de G' par un simple décalage horizontal sur une $T_{ref}=20°C$. Ceci suggère que la température n'influence que le temps de relaxation du système.

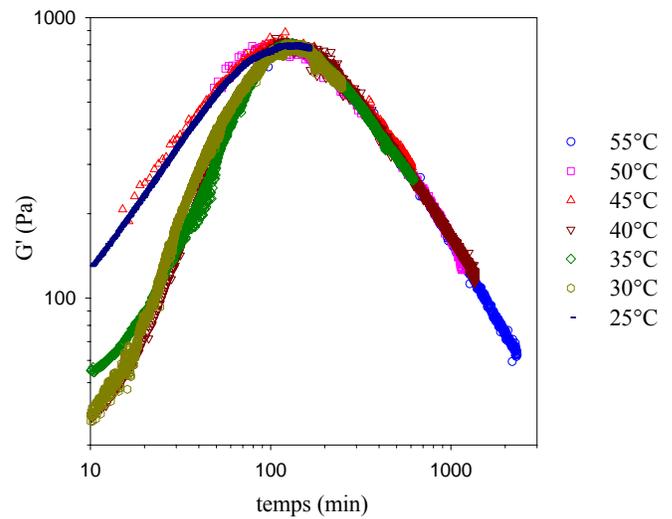


Fig. 3 : Courbe maîtresse de la Fig. 2 obtenue par la superposition des maximums de G' aux différentes températures pour le 80OS à 1% ($T_{ref}= 40°C$)

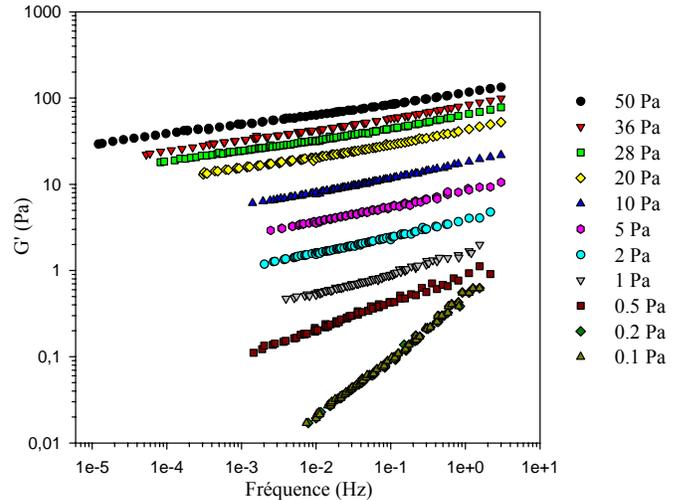


Fig. 4 : Courbes maîtresses obtenues par superposition des dépendances en fréquence à différentes températures pour le 80OS à 1% ($T_{ref}= 20°C$) et pour différents degrés de vieillissement indiqués sur le figure

L'effet de la concentration sur la cinétique de formation des gels est donné sur la Fig. 5. On note que la formation des gels devient plus lente quand on diminue la concentration jusqu'à 0,3% puis elle devient plus rapide si on continue à diluer les solutions jusqu'à 0,01%. G'_{max} augmente avec la concentration selon une loi de puissance : $G'_{max} \propto C^{2,2}$ (résultats non montrés).

La Fig. 6 représente l'évolution de la viscosité en fonction du temps à 40°C à taux de cisaillements constants. Même si la variation temporelle de la viscosité est complexe, η diminue quand le taux de cisaillement augmente, le signe d'un comportement rhéofluidifiant. Quel que soit le taux de cisaillement appliqué, la viscosité présente une courbe en S avec une première phase de

croissance qui semble indépendante du taux de cisaillement. De même, la viscosité semble augmenter de deux ordres de grandeur pour tous les taux de cisaillement sauf peut être à 1000 s^{-1} . Avec le temps, on peut noter également une légère diminution de la viscosité à partir de 10 s^{-1} .

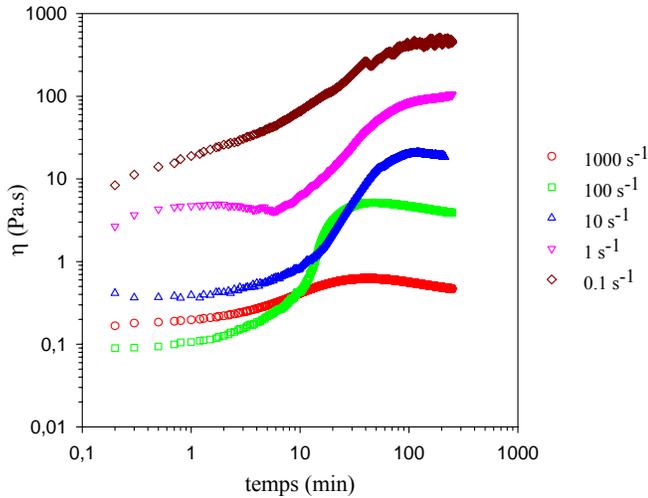


Fig. 6 : Evolution de la viscosité η du polymère 80OS 4% à 40°C en fonction du temps à différentes vitesses de cisaillement

4. Discussion

Nous avons reporté sur la Fig. 7 la variation temporelle de rapport R/KC comparé à la cinétique de formation et de destruction du gel à différentes températures. On constate que dans une telle représentation une similitude des cinétiques rhéologiques et structurales : la disparition des hétérogénéités locales coïncide avec une diminution du nombre de connections responsables de l'élasticité du gel. Par ailleurs, il est possible d'ajuster les données de SANS avec le facteur de forme d'un cylindre de rayon 2nm . On peut donc raisonnablement penser que les hétérogénéités correspondent à des connections de cylindres sous forme de Y comme rapporté avec des tensioactifs cationiques homologues des polymères [2]. A partir de ces résultats, la première image que l'on se fait de ces système est la suivante : on forme des hétérogénéités en forme de Y qui augmentent très vite en nombre jusqu'à un maximum pour ensuite diminuer parallèlement à la diminution de G' . Cette dernière correspondrait à la suppression des Y et à la formation de cylindres « parfaits » conduisant à des fluides rhéofluidifiants.

Par ailleurs, G'_{max} est proportionnel à $C^{2,2}$, ce qui signifie qu'on a une élasticité de contact ou d'enchevêtrement comme dans le cas des solutions semi-diluées de polymères.

Le calcul de $\frac{G'_{\text{max}}}{C^{2,2}}$ conduit à une valeur unique de la contrainte d'une valeur moyenne de 1Pa

comme le montre la Fig.8 suggérant une structure similaire à grande échelle quelle que soit la concentration en polymère.

Nous pensons que l'élasticité de ses gels viendrait du nombre de connections, donc du nombre de Y correspondant aux défauts dans le système. En revanche, la contrainte maximale supportée par les systèmes avant diminution du G' est à relier à la flexion des cylindres qui diminue avec le nombre croissant de Y.

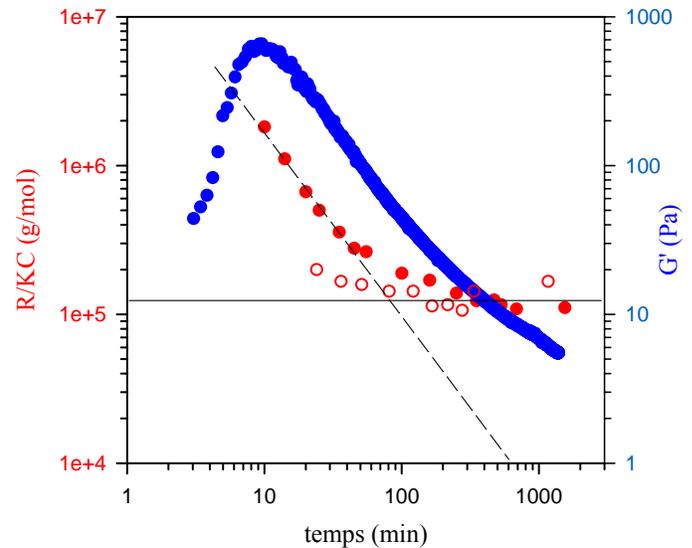


Fig. 7 : variation de R/KC en fonction du temps de chauffage pour le copolymère 80OS à 1% chauffé à 60°C (cercles rouges pleins) et à 70°C (cercles rouges vides) ; variation de G' en fonction du temps de chauffe.

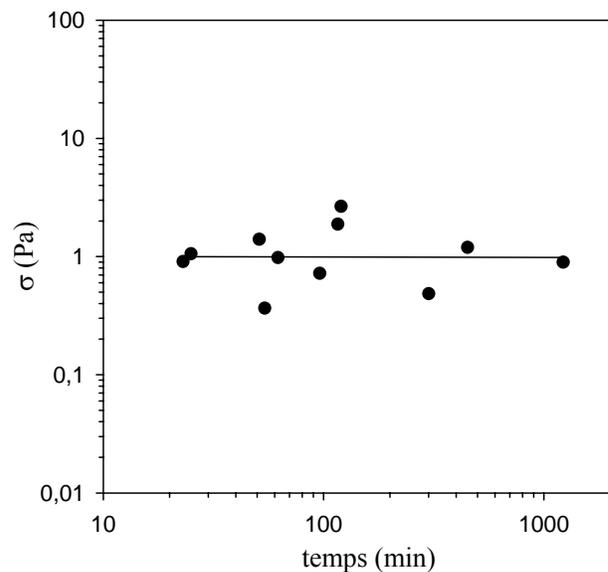


Fig. 8 : Variation de $\sigma = \frac{G'_{\text{max}}}{C^{2,2}}$ en fonction du temps

4. Conclusion

Malgré le caractère évolutif de ces systèmes, nous avons mis en œuvre des protocoles expérimentaux permettant de suivre leurs propriétés rhéologiques de manière reproductible. La combinaison avec des mesures structurales permettant de s'en faire une image locale nous conduit à proposer un schéma de formation-destruction des gels faisant intervenir des défauts structuraux sous forme de Y.

Références

- [1] Chassenieux, C. ; Fundin, J.; Ducouret, G.; Iliopoulos, I. *J. Mol. Struct.*, 554, 90-108 (2000)
- [2] In, M. dans *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems, Chapitre 3* (Surfactant Science Series, by John Texter, Publisher: CRC Press, 2001)



COMMUNICATIONS
Présentations par Affiches

45^{ème} colloque du Groupe Français de Rhéologie Lyon, 3-5 Novembre 2010



Programme des sessions AFFICHES

AF1 : Effets de l'interphase dans des mélanges de polymères chargés et des mélanges compatibilisés : étude comparative. **I. Labaume**, J. Huitric, P. Médéric, T. Aubry

AF2 : Uneven Distribution of Nanofillers in Polymer Blends : Compatibilization and viscoelastic effects, L. Elias, **P. Cassagnau**, F. Fenouillot et J.C Majesté

AF3 : Etude expérimentale du regroupement de particules de ZnO dans des mélanges eau/glycérol. **J.P. Guillemin**, H. Nonnet, C. Lemaître, P. Marchal, A. Ledieu

AF4 : Nanocomposites polyoléfine/argile lamellaire: lien entre procédé et structure multi-échelles. **T. Domenech**, B. Vergnes, E. Peuvrel-Disdier

AF5 : Structure et rhéologie de phases lyotropes dopées en microparticules monodisperses. G. Foyart , **A. Ponton** , C. Meyer, L. Aymard

AF6 : Morphologie et propriétés viscoélastiques des nanocomposites PP/TiO₂ préparés par procédé sol-gel. W. Bahloul, V. Bounor-Legaré, L. David, **P. Cassagnau**

AF7 : Influence of Viscosity-Modifying Admixtures on the Thixotropic Behaviour of Cement Pastes, **R. Bouras**, M. Chaouche, et S. Kaci

AF8 : Rhéologie de suspensions concentrées de sulfate de calcium. **A. Pierre**, C. Lanos, P. Estellé, C.Baux

AF9 : Génération et/ou orientation de charges inorganiques à facteur de forme élevé dans une matrice polymère. **B. Fiorentino**, J. Blanckaert, V.Bounor-Legaré, J., Duchet Rumeau, J.C. Majesté et R.Fulchiron

AF10 : Amélioration des propriétés rhéologiques et physico mécaniques de suspensions argileuses de carreaux faïences par ajout d'ester cellulosique. **H. Chemani**

AF11 : Nanocomposites modèles : influence de la préparation et des paramètres moléculaires sur la rhéologie. J. José, O Abakar Adam, **J.F. Tassin**

AF12 : Caractérisation du Mécanisme et de l'Etat de Dispersion de Silice Nanométrique dans un Elastomère. **F. Vincent**, J. C. Majesté

AF13 : Analyse de l'influence de l'agent de viscosité (AV) sur les propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires, **S. Kaci** ,R. Bouras et M. Chaouche

AF14 : Mechanical and morphological properties of injection molded PA66/PP/Organoclays nanocomposites. B Kouini, **A Serier**

AF15 : Analyse rhéologique et morphologique de la gélification de plastisols de PVC en présence de nanocharges. **A. Gueye**, C. Barrès, J. Duchet-Rumeau

AF16 : Rhéologie de suspensions PDMS/graphène. **A. Guimont**, E. Beyou, P Cassagnau, G. Martin, Ph Sonntag

AF17 : Etude expérimentale et modélisation d'écoulements de fluides newtoniens et non newtoniens dans une géométrie à cylindres centrés et excentrés. **C. Rigal**, C. Baravian, G. Benbelkacem et S. Skali-Lami

AF18: Oscillatory squeeze flow: experimental and numerical analyzes. **D. Coblas**, D. Broboana et A. Radulescu

AF19 : Paramètres rhéologiques et physico-chimiques gouvernant l'adhésion de produits viscoélastiques à des surfaces solides. **D. Coblas**, D. Broboana et C. Balan

AF20 : Vieillessement et exsudation du rouge à lèvres soumis à une perturbation thermique. **A. Kermarec** et P. Snabre

AF21 : Microrhéométrie appliquée aux fluides complexes. **B.Wang**, J.Ainouz, P.Kuzhir, G. Bossis

AF22 : Rhéologie des gels pour la décontamination nucléaire. **R. Castellani** , F. Cuer , A. Poulesquen

AF23 : Etude du comportement d'un fluide à seuil le long d'une surface solide. **J. Boujlel**, G. Ovarlez et P.Coussot

AF24 : retirée

AF25 : Microrhéologie passive par DWS: Mesure sans contact des propriétés viscoélastiques. **C. Tisserand**, L. Brunel

AF26 : Interdiffusion/réaction aux interfaces et coalescence des polymères : Couplage rhéologie et mesures optiques. K. Lamnawar, **A. Maazouz**

AF27 : Nouvelle stratégie de synthèse de polyacide lactique: Relation structure-propriétés rhéologiques. K. Lamnawar, **A. Maazouz**, F. Chakraoui, M. Lahcini

AF28 : Emballages alimentaires : mise en œuvre et caractérisation d'un mélanges de polymères compostables à base de farine de maïs. **C. Samuel**, Y. Chalamey, J.C Majesté, F. Becquart, E.Fleury

AF29 : Plastification de l'amidon : Rhéologie et cinétique de gélification. **F. Teyssandier**, P. Cassagnau, J. F. Gérard et N. Mignard

AF30 : Propriétés mécaniques d'élastomères nématiques à chaînes latérales présentant des alignements planaire et homéotrope du directeur. **D. Rogez**, F. Brömmel, H. Finkelmann, et P. Martinoty

AF31 : La rhéologie comme outil d'aide à l'ingénierie macromoléculaire : application aux auto-adhésifs. **C. Derail**, G. Marin, A. Roncin

AF32 : Effet de la température sur la rhéologie des solutions de polymères. **I. M. Bahlouli**, K. Bekkour, A. Benchabane et A. Nemdili

AF33 : Propriétés moussantes et rhéologiques de la phase aqueuse de la pâte à pain. **A. Turbin**, G. Della Valle, J.L. Doublier, D. Marion, B. Novaes

AF34 : Rhéologie-coalescence des mousses silicones. **M.C. Dib Jawhar**, P. Cassagnau, P. Chaumont, D. Blanc

AF35 : Analyse par voies physique et biochimique de la dégradation enzymatique de matrices lignocellulosiques issues de l'industrie papetière. M. Babau, **L. Fillaudeau**, X. Cameleyre, E. Lombard, D. Anne-Archard

AF36 : Matrices alimentaires amylacées à mémoire de forme. **L.Chauhier**, A-L Réguerre, C.Véchambre et D.Lourdin

AF37 : Caractérisation rhéologique des fluides de forage à base d'eau, en présence d'un inhibiteur de gonflement. **B. Safi**, A. Benmounah, A Gueciouer, R. Kheribet, et M. Samar

AF38 : Relation morphologie-propriétés thermomécaniques de films thermoplastiques : Comportement élongationnel et modélisation. **A. Thevenon** et R. Fulchiron

AF39 : Amélioration du comportement rhéologique des pâtes cimentaires par les additions minérales. **M. S. Mansour**, M.T. Abadlia, R. Jauberthie, L. Molez, I. Messaoudene

AF40 : Compaction et rhéologie de suspensions concentrées de carbonate de calcium. **R.Morini**, N. Berthonneau, A.Meunier, J.Persello , G. Bossis

AF41 : Propriétés rhéologiques de matériaux composites cimentaires. F. Zibouche, H. Van Damme, **N. Boudissa**, H. Kerdjoudj, A. Abadlia

AF42 : Une modification du modèle de Leonov expliquant les plateaux secondaires sur le module de perte par un mécanisme de réorganisation interne aux agglomérats dans les polymères chargés, **C Carrot**, JC Majesté

AF43 : Analyse rhéologique de l'état de dispersion de nanotubes de carbone dans un système époxy, **M Pras**, J Duchet Rumeau, J.F. Gérard

AF44 : Influence des éthers de cellulose sur la viscosité de suspensions minérales concentrées. **C. Brumaud**, R. Baumann, M. Schmitz et N. Roussel

AF45 : Analyses de texture et de couleurs de biscuits secs commerciaux, M. Raitière, **G. Della Valle**, L. Chauhier, H. Chiron, A-L. Reguerre

Effets de l'interphase dans des mélanges de polymères chargés et des mélanges compatibilisés : étude comparative.

I. Labaume, P. Médéric, J. Huitric, T. Aubry

Laboratoire d'Ingénierie des MATériaux de Bretagne - Équipe Rhéologie EA 4250 UFR Sciences et Techniques,
Université de Bretagne Occidentale - Université Européenne de Bretagne 6 Avenue Victor le Gorgeu, CS 93 837, 29 238
Brest cedex 3

Résumé : Cette étude présente une comparaison des effets d'interphase sur les propriétés rhéologiques des systèmes compatibilisés par ajout d'un copolymère et des systèmes chargés de nanoparticules d'argile. Les mélanges sont composés d'une matrice de polyéthylène (PE) et d'une phase dispersée de polyamide (PA). Le compatibilisant (Orevac[®]) est un polyéthylène greffé anhydride maléique réagissant chimiquement avec le PA. L'argile utilisée est une montmorillonite modifiée (Cloisite[®] 30B) ayant une bonne affinité avec le PA. Dans ce mélange PE/PA l'argile se localise à l'interface et, pour une fraction d'argile suffisante, il se forme une interphase composée de chaînes de PA intercalées entre les feuillets d'argile.

L'étude de la morphologie des systèmes par microscopie électronique à balayage montre que l'ajout d'Orevac[®] ou de Cloisite[®] permet d'obtenir un effet émulsifiant et qu'il est possible d'obtenir des systèmes chargés de nanoparticules ou compatibilisés ayant des morphologies nodulaires identiques.

L'étude des propriétés rhéologiques met en évidence la contribution viscoélastique de l'interphase. A faible fraction, l'interphase Orevac[®]/PE-enchevêtré présente un temps de relaxation plus long que celui de l'interphase argile/PA-intercalé. Ce temps diminue lorsque la fraction de compatibilisant augmente, alors que, dans le cas des systèmes chargés, il augmente avec la fraction d'argile. Par ailleurs la contribution visqueuse de l'interphase argile/PA-intercalé est plus marquée que celle de l'interphase Orevac[®]/PE-enchevêtré.

Mots-clé : mélanges de polymères, interphase, nanocharges, compatibilisant, rhéologie.

1 Introduction

Classiquement, la compatibilisation des mélanges de polymères peut être obtenue par ajout d'un copolymère. Celui-ci affecte la coalescence de la phase dispersée et permet d'obtenir une fine dispersion nodulaire de la phase dispersée et une réduction de la tension interfaciale [1].

Dans la littérature, de nombreuses études [2] sur les mélanges de polymères immiscibles chargés de nanoparticules présentent l'argile comme un compatibilisant. En effet, l'ajout de nanoparticules d'argile dans un mélange de polymères immiscibles peut, dans certaines conditions, induire un effet émulsifiant et permettre une amélioration de l'adhésion entre les phases. Cependant, physiquement une interphase composée de chaînes de polymère se distingue d'une interphase composée de nanoparticules.

Dans cette étude, nous nous proposons de comparer les effets de l'interphase sur les propriétés rhéologiques des systèmes chargés d'argile à ceux des systèmes compatibilisés, à morphologie nodulaire identique.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Les mélanges sont composés de deux polymères immiscibles. Le polyéthylène linéaire à basse densité qui compose la matrice est un copolymère d'éthylène butène (FLEXIRENE[®] PE FG20 F) commercialisé par Enichem. La phase dispersée est un polyamide 12 (RILSAN[®] PA AECHVO) fourni par Arkema. Le rapport de viscosité Newtonienne, défini par $k = \eta_{0PA}^* / \eta_{0PE}^*$, est de 0,15 à 200°C. Le compatibilisant (Orevac[®] 18302), fourni par Arkema, est un polyéthylène greffé anhydride maléique qui réagit chimiquement avec la fonction amine du polyamide. Les caractéristiques de ces polymères sont présentées dans le Tableau 1.

Matériaux	M_w (g.mol ⁻¹)	M_n (g.mol ⁻¹)	η_0^* (Pa.s)
PE FG20F	140000	37000	10350
PA AECHVO	37000	20000	1500
OREVAC [®]	92500	20000	23000

Tableau 1. Caractéristiques des matériaux : masse molaire en poids, masse molaire en nombre et viscosité Newtonienne à 200°C.

L'argile est une Cloisite[®] 30B fournie par Southern Clay Products. Cette argile est une montmorillonite chimiquement modifiée par un alkylammonium quaternaire, afin de la rendre organophile et de favoriser l'intercalation des chaînes de PA entre les feuillets d'argile. Le polyamide étant fortement hydrophile, il est étuvé à 80°C pendant quatre heures avant toute manipulation.

Tous les mélanges sont préparés avec un mélangeur interne (Rheomix 600, Haake) dans les mêmes conditions : à 200°C sous atmosphère d'azote, à une vitesse de rotation de 32 tr/min et pendant 6 min. Les systèmes ternaires obtenus par ajout d'Orevac[®], PE/PA/O, et par ajout de Cloisite[®], PE/PA/C, sont refroidis sous azote, cryobroyés et mis en forme sous presse à 200°C. Les systèmes sont préparés pour une fraction volumique de PA de 20%. Les fractions volumiques d'Orevac[®], ϕ_o , varient de 0,5% à 4% et les fractions volumiques d'argile, ϕ_c , varient de 0,5 à 1,5%. Ces fractions volumiques sont calculées par rapport à la fraction de PA.

2.2 Méthodes

Les échantillons obtenus par cryofracture sont métallisés d'or par pulvérisation cathodique, puis la morphologie des systèmes est observée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope HITACHI S-3200N.

Les mesures rhéologiques sont réalisées en cisaillement simple plan oscillatoire à l'aide d'un rhéomètre Rheometrics Dynamic Analyser (RDA II). Un échantillon, d'épaisseur 2 mm, est placé entre deux géométries planes de 25 mm de diamètre. Les expériences sont réalisées à une température de 200°C sous flux d'azote pour éviter l'oxydation. Un balayage en déformation effectué à une fréquence de 1Hz permet de déterminer le domaine d'élasticité linéaire de chaque mélange. Des tests de balayage en fréquence sont réalisés à une déformation choisie dans la plage de linéarité de l'échantillon.

3 Résultats expérimentaux

3.1 Caractérisation de la morphologie

La morphologie des systèmes compatibilisés est nodulaire quelle que soit la fraction d'Orevac[®]. La morphologie des systèmes chargés est nodulaire jusqu'à 1,5% d'argile ajoutée. La Figure 1 présente le diamètre moyen en volume, D_v , des nodules de PA en fonction des fractions volumiques d'Orevac[®], ϕ_o , et d'argile, ϕ_c .

Comme attendu, l'ajout d'Orevac[®] conduit à une diminution de la taille des nodules de PA. On met en évidence une fraction volumique de transition, ϕ_{ot} de l'ordre de 0,5% : lorsque $\phi_o < \phi_{ot}$, le diamètre diminue fortement, et lorsque $\phi_o \geq \phi_{ot}$, le diamètre est très peu dépendant de la fraction d'Orevac[®], traduisant une stabilisation de la morphologie.

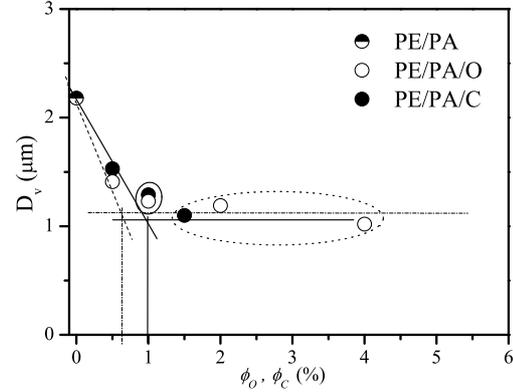


Figure 1. Diamètre moyen en volume des nodules de PA en fonction de la fraction volumique de Cloisite[®] et d'Orevac[®].

Pour les systèmes chargés, l'évolution de la taille des nodules de PA avec ϕ_c est similaire à celle des systèmes compatibilisés. Comme l'ont observé Huitric *et al.* [3] pour le même mélange PE/PA, l'ajout d'argile induit une réduction de la taille des nodules de PA. Pour ces systèmes, la fraction de transition, ϕ_{ct} , est de l'ordre de 1%, supérieure à ϕ_{ot} . Ces auteurs ont observé que l'argile, dans ce mélange PE/PA, est localisée à l'interface qui, pour $\phi_c > \phi_{ct}$, forme une interphase continue constituée de chaînes de PA intercalées entre les feuillets d'argile.

L'étude morphologique montre qu'il est possible d'obtenir des systèmes chargés et compatibilisés, de morphologie identique, pour lesquels l'interphase est continue lorsque ϕ_c et ϕ_o sont supérieurs à la fraction de transition.

Nous nous proposons de comparer les systèmes PE/PA/O^{1%} et PE/PA/C^{1%} pour lesquels $D_v \simeq 1,25 \mu\text{m}$ et les systèmes PE/PA/O^{2%}, PE/PA/O^{4%} et PE/PA/C^{1,5%} pour lesquels $D_v \simeq 1,10 \mu\text{m}$.

3.2 Caractérisation de l'effet des interphases sur les propriétés rhéologiques

Étude du domaine linéaire :

La Figure 2 représente la déformation critique, γ_c , en fonction de la fraction d'Orevac[®] ou d'argile. La déformation critique, qui caractérise l'étendue de la zone de linéarité, est indépendante de la fraction d'Orevac[®]. L'ajout d'argile conduit à une

forte diminution de γ_c , attribuée aux interactions entre nanoparticules recouvrant les nodules.

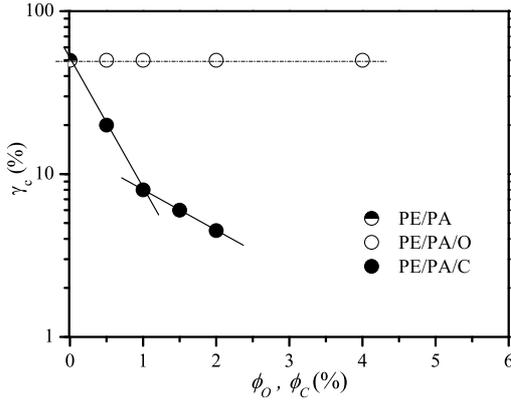


Figure 2. Déformation critique en fonction de la fraction d'Orevac[®] ou d'argile.

Propriétés viscoélastiques linéaires :

La Figure 3 présente la viscosité complexe, en fonction de la pulsation, du mélange PE/PA et des systèmes PE/PA/O^{1%} et PE/PA/C^{1%}, pour lesquels $D_v = 1,25 \mu\text{m}$.

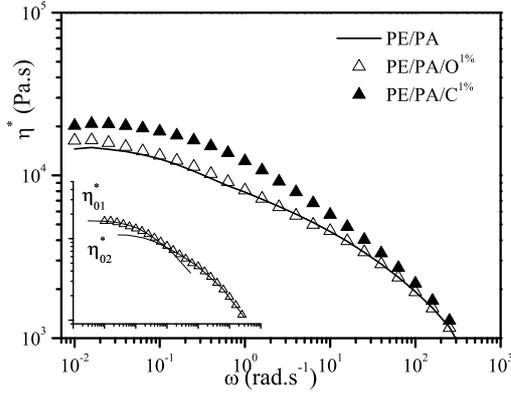


Figure 3. Viscosité complexe, en fonction de la pulsation, des systèmes PE/PA, PE/PA/O^{1%} et PE/PA/C^{1%}

La courbe $\eta^*(\omega)$ du système PE/PA/O^{1%} montre la superposition de deux comportements, caractérisés par une viscosité Newtonienne, $\eta_{01}^* \simeq 17400 \text{ Pa.s}$, aux faibles pulsations et $\eta_{02}^* \simeq 15000 \text{ Pa.s}$, aux pulsations plus élevées. L'écart de viscosité Newtonienne, $\Delta\eta_{12}^* = \eta_{01}^* - \eta_{02}^*$, de l'ordre de 2400 Pa.s , est attribué à la contribution de l'interphase.

La Figure 4 présente les courbes $\lambda H(\lambda)$ du mélange PE/PA et des systèmes composés de 1% d'Orevac[®] ou d'argile, où $H(\lambda)$ est le spectre de relaxation obtenu à partir du module élastique, $G'(\omega)$, et du module visqueux, $G''(\omega)$. La courbe du mélange PE/PA montre un temps de relaxation, λ_d , de l'ordre de 9 s. Ce temps est associé à la relaxation de forme des nodules [1]. L'ajout d'Orevac[®] ou d'argile induit une diminution du temps de relaxation de forme, λ_d , et l'apparition

d'un second temps de relaxation, λ_i , plus long que λ_d . Ce second temps est attribué à la relaxation de l'interphase [1].

On observe que le temps de relaxation de forme des nodules diminue plus fortement par ajout d'argile que par ajout d'Orevac[®] et le temps de relaxation de l'interphase argile/PA-intercalée est plus court que le temps de relaxation de l'interphase Orevac[®]/PE-enchevêtré, soulignant la différence de comportement viscoélastique des deux types d'interphase. Dans le cas des systèmes compatibles, l'enchevêtrement des chaînes d'Orevac[®] et des chaînes de PE conduit à un temps de relaxation plus long.

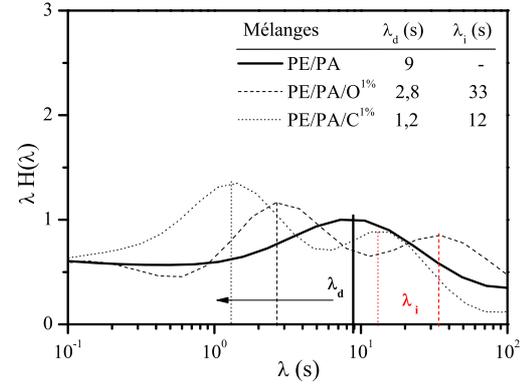


Figure 4. $\lambda H(\lambda)$, en fonction du temps, du mélange PE/PA, et des deux systèmes PE/PA/O^{1%} et PE/PA/C^{1%}.

La Figure 5 présente la viscosité complexe, en fonction de la pulsation, du mélange pur PE/PA, et des matériaux PE/PA/O^{2%}, PE/PA/O^{4%} et PE/PA/C^{1,5%} pour lesquels le diamètre des nodules est de $1,10 \mu\text{m}$. La viscosité des systèmes compatibles varie peu avec la fraction ϕ_o . La courbe $\eta^*(\omega)$ montre la superposition de deux contributions comme décrit précédemment. Les valeurs η_{01}^* , η_{02}^* et $\Delta\eta_{12}^*$ sont données dans le Tableau 2.

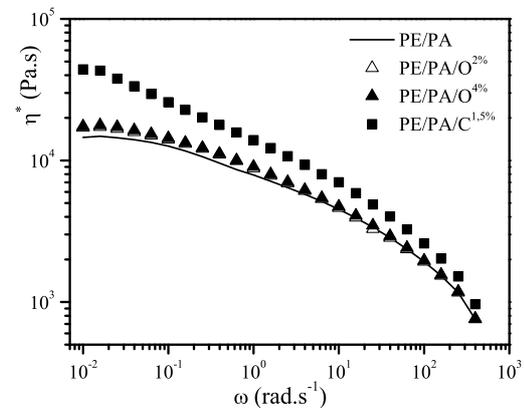


Figure 5. Viscosité complexe, en fonction de la pulsation, des systèmes : PE/PA, PE/PA/O^{2%}, PE/PA/O^{4%} et PE/PA/C^{1,5%}.

Mélanges	η_{01}^* (Pa.s)	η_{02}^* (Pa.s)	$\Delta\eta_{12}^*$ (Pa.s)	$\Delta\eta_{12}^*/\eta_{02}^*$
PE/PA/O ^{2%}	19300	15000	4300	0,28
PE/PA/O ^{4%}	19300	15000	4300	0,28
PE/PA/C ^{1,5%}	47000	30800	16200	0,52

Tableau 2. η_{01}^* , η_{02}^* , $\Delta\eta_{12}^*$ et $\Delta\eta_{12}^*/\eta_{02}^*$ en fonction de la pulsation.

L'écart de viscosité relatif, $\Delta\eta_{12}^*/\eta_{02}^*$, des systèmes chargés est plus élevé que celui des systèmes compatibles, indiquant que l'interphase argile/PA-intercalé est plus dissipative que l'interphase Orevac[®]/PE-enchevêtré.

La Figure 6 présente les courbes $\lambda H(\lambda)$ du mélange PE/PA, des systèmes composés de 2 et 4% d'Orevac[®] et du système à 1,5% d'argile.

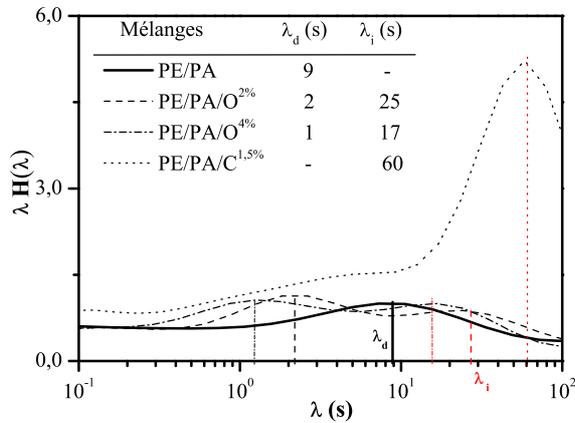


Figure 6. $\lambda H(\lambda)$, en fonction du temps, du mélange PE/PA, et des systèmes : PE/PA/O^{2%}, PE/PA/O^{4%} et PE/PA/C^{1,5%}.

On observe que le temps de relaxation de l'interphase et le temps de relaxation de forme des nodules des systèmes compatibles diminuent lorsque la fraction d'Orevac[®] augmente. Pour les systèmes chargés d'argile, le temps de relaxation de forme des nodules ne peut pas être déterminé. A 1,5% d'argile, le temps de relaxation de l'interphase est 5 fois plus élevé qu'à 1% et très supérieur au temps caractéristique de la relaxation de l'interphase Orevac[®]/PE-enchevêtré.

Le modèle simplifié de Palierne [4] permet d'estimer la valeur de la tension interfaciale : $\alpha \simeq 8$ mN.m⁻¹ pour le mélange pur. Pour les systèmes compatibles, l'ajustement optimum des résultats rhéologiques avec le modèle simplifié de Palierne est obtenu pour une tension interfaciale de l'ordre 4 mN.m⁻¹ pour de faibles fractions de compatibilisant. A fraction plus élevée, le modèle sous-estime les données expérimentales. Dans le cas des systèmes chargés, les résultats expérimentaux ne peuvent pas être prédits par le modèle simplifié de Palierne, ce qui fait sens, dans la mesure où la notion de tension interfaciale n'est pas définie en

présence d'une interphase argile/PA-intercalé.

4 Conclusion

Cette étude vise à comparer les effets d'interphase pour des systèmes compatibles à ceux pour des systèmes chargés d'argile de morphologie identique. L'étude de la morphologie montre un effet émulsifiant pour les deux types de systèmes.

L'étude des propriétés rhéologiques met en évidence des différences de propriétés viscoélastiques pour ces deux types d'interphase et notamment que l'interphase argile/PA-intercalé est plus dissipative que l'interphase Orevac/PE-enchevêtré. En revanche la discussion des propriétés élastiques de ces interphases est plus contrastée.

Deux études en cours viendront compléter ces résultats afin de préciser les différences entre les deux types d'interphase : d'une part, une étude sur les propriétés mécaniques à l'état solide, de ces deux systèmes et, d'autre part, une modélisation utilisant le modèle de Palierne dans sa forme générale [5].

- [1] Moan M., Huitric J., Médéric P., Jarrin J. Rheological properties and reactive compatibilization of immiscible polymer blends. *J. Rheol.*, 44, 1227-1245 (2000).
- [2] Fenouillot F., Cassagnau P., Majesté J.-C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids : Morphology development in polymer blends. *Polymer*, 50, 1333-1350 (2009).
- [3] Huitric J., Ville J., Médéric P., Aubry T. Rheological, morphological and structural properties of PE/PA/nanoclay ternary blends : Effect of clay weight fraction. *J. Rheol.*, 53, 1101-1119 (2009).
- [4] Greabling D., Muller R., Palierne J.F. Linear viscoelastic behaviour of some incompatible blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. *Macromol.*, 26, 320-329 (1993).
- [5] Palierne J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheol. Acta*, 29, 204-214 (1990).

Uneven Distribution of Nanoparticles in Immiscible Polymer Blends: Compatibilization and Viscoelasticity Effects

L.Elias, F. Fenouillot, JC Majesté, P Cassagnau

Ingénierie des Matériaux Polymères. Unité mixte de recherche CNRS UMR 5223, Inter-établissements Insa Lyon, Université Lyon 1 et Université de St Etienne

Abstract: The present work aims at summarizing the current knowledge on how solid nanoparticles organize in polymer blends. High viscosity fluid emulsions like polymer blends loaded with nanofillers have received few attention until the recent enthusiasm about nanotechnology and more specifically polymer nanocomposites. The effect of inorganic silica nanoparticles on the morphology and viscoelastic properties of immiscible blends has been investigated. Different quantitative analysis of the rheological experimental data was based on the framework of the Palierne model, extended to filled immiscible blends. Based on this model, a method of determination of the interfacial tension from rheological measurement has been addressed with an improved accuracy. Even if silica mainly plays a thermodynamic role in the stabilization mechanism by decreasing the effective interfacial tension, the influence of particular rheological conditions and the structure of the phases must be taken into account for a complete understanding of the final morphology of such systems. *To learn more: Fenouillot et al, Polymer, 50: 1333-1350, (2009)*

Keywords: polymers blends, nanoparticles, morphology

1. Introduction

An emulsion is a mixture of two immiscible fluids in which one of the fluids is dispersed in the shape of droplets with a small size ranging from millimeters to less than one micrometer. This short definition is valid regardless of the viscosity of the liquids considered so that molten polymer blends may be considered as high viscosity fluid emulsions. With low viscosity liquid emulsions, the aim can be to obtain soft materials with special textures, tactile properties and flowing characteristics (stable liquid emulsions, foams, gels, flowing powders,...). Stable emulsions are also employed in the field of oil recovery, food industry, cosmetics. However, after homogenization, the immiscibility and incompatibility of the liquids may be the cause of macroscopic phase separation and depending on the application it is utmost important that this does not occur. One century ago, Ramsden [1] and Pickering [2] have noticed that not only surfactants are able to stabilize low viscosity fluids emulsions but that a small proportion of fine insoluble particles may be effective. Since then, several research teams have been studying emulsions containing particles like silica, carbon black, metal oxides or polymer latex. It has been clearly demonstrated that these colloids can adsorb strongly at the fluid-fluid interface and are consequently able to stabilize it. In the domain of high viscosity emulsions like immiscible polymer blends, the same conclusion was drawn but the

causes of the morphology refinement and stabilization were less clearly ascertained. At the present time, the influence of fillers on polymer blends morphologies and on the stability of fluid-fluid emulsions is a matter of intensive investigations. However, the mechanisms by which particles inhibit coalescence are less completely understood in high viscosity polymers than in liquid emulsions that have been studied from the beginning of the 20th century. In that context, the objective of the present work is to report and discuss current knowledge on the distribution of nanoparticles inside a binary polymer blend.

2. Mechanisms of compatibilization

Undoubtedly, numerous experimental works evidence the compatibilizing effect of nanofillers on binary polymer blends nevertheless several interpretations are proposed. Actually, several phenomena can lead to morphology changes: i) a reduction of the interfacial energy, ii) the inhibition of coalescence by the presence of a solid barrier around the minor polymer drops, iii) the changes of the viscosity of the phases due to the uneven distribution of the filler, iv) the immobilization of the dispersed drops (or of the matrix) by the creation of a physical network of particles when the concentration of solid is above the percolation threshold and v) the strong interaction of polymer chains onto the solid particles inducing steric hinderance.

The discrimination and classification of the above potential mechanisms are very difficult due to the lack of models and experimental works with the objective to separate the influential parameters (thermodynamic effects, kinetic effects, particle localization, transfer of particles). For instance, most of the conclusions on the impact of the distribution of the filler inside the biphasic material are drawn from the observation of the final morphology and does not necessarily account for the displacements of the particles during the course of mixing. A second illustration of the difficulties is linked to the viscosity evolution of the phases that may be very complex since related to the local filler concentration and state of agglomeration or exfoliation (that can be time dependent). Despite these complications it is nevertheless possible to extract basic knowledge from the diversity of the publications.

The reduction of the interfacial tension due to the distribution of the filler at the polymer/polymer interface is often cited as a potential explanation for the compatibilization. The interfacial tension change is sometimes calculated with the help of rheology and the reader can refer to the section dedicated to viscoelastic properties. Actually, the interface between the two polymers can be seen as a more complicated interfacial zone with filler/polymer1, filler/polymer2 and polymer1/polymer2 interfaces. Thus, the definition of an apparent or an effective interfacial tension is more appropriate [3]. The modification of the interfacial tension affects the breakup/colascence equilibrium in favour of the breakup and should lead to smaller drops. In addition the filler can form a rigid shell around the polymer drop, modifying strongly its deformation ability. This is observed in low viscosity emulsions when the total coverage of the interface by interacting solid particles is achieved.

As a second mechanism, many authors agree to assert that the definitive or temporary localization of the nanofiller at the interface of a blend is one of the requisite mechanisms to ensure a reduction of the size of the minor polymer phase. The similarity with liquid emulsions is again highlighted as the particles accumulated at the interface build a solid barrier preventing the fusion of the drops.

3. Viscoelastic properties

From an experimental point of view, the linear viscoelastic properties of nanocomposites are known to be extremely sensitive to the structure, particle size, shape and surface characteristics of the filler. Consequently,

linear rheology is one way generally used to assess the state of dispersion of nanocomposites directly in the melt state. Regarding immiscible polymer blends, Vermant et al [4] reported first by rheology the effect of nanometer sized silica in coalescence of model PDMS/PIB blends. Well-defined flow histories followed by frequency sweep were used to interpret the influence of silica on blend morphology. The authors clearly demonstrated that the change in the properties of the interface by silica adsorption are responsible for the suppression or delay of the coalescence.

From an experimental point of view, the shape relaxation of the dispersed polymer phase can be usefully evidenced from the variation of $\eta''(\omega)$. For instance, figure 1 shows in the domain of low frequencies the second domain of relaxation corresponding to the relaxation of polymer droplets (EVA dispersed in PP matrix). Furthermore, figure 1 shows that the addition of silica particles induces a modification of the second domain of relaxation which reflects a change in the droplet shape relaxation. A shift of the relaxation time and modification of the shape of the relaxation peak are observed.

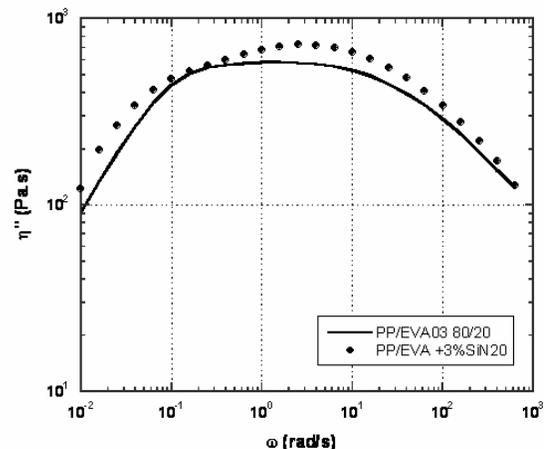


Figure 1. Frequency dependence of η'' for the PP/EVA (80/20) blend filled with 3 wt% of hydrophilic silica particles. The silica particles have been simultaneously dispersed in PP/EVA blend during mixing.

According to our previous work [5] based on the Palierne model, the effective interfacial tension of PP/EVA blend was derived from the experimental measurement of R_v and fitting the experimental curves of the complex shear modulus. The results show that adding silica in the blends tends to decrease significantly the effective interfacial tension from 0.75mN/m to 0.25mN/m whatever the nature of the surface of the silica,

hydrophobic or hydrophilic. Then, from quantitative analysis of rheological experiments, it can be concluded that the reduction of the interfacial tension, more rigorously effective interfacial tension, is an effective mechanism of blend compatibilization as was stated in a previous section.

4. Conclusion

In a large majority of cases, polymer blends filled with nanoparticles show a better compatibility in terms of morphology size than pure blends. Actually, the morphology is finer and more stable against annealing likewise when block copolymers are added to the blend. Among the different potential mechanisms of compatibilization, a decisive one is the temporary or permanent accumulation of the filler at the blend interface. A solid barrier is formed that inhibit or prevents drop coalescence. In addition, the concentration of solid at the interface lowers the apparent interfacial tension as proved by our studies based on the Palierne model developments to nanocomposites polymer blends. Less marked improvement is observed when the particles

distribute exclusively inside the minor phase or the matrix.

References

- [1] Ramsden W. Proc R. Soc. London A 1903; 72:156-164
- [2] Pickering SU. J Chem Soc Abstr 1908; 91-92: 2001-2021
- [3] Elias L, Fenouillot F, Majesté J-C, Cassagnau P. Polymer 2007 ; 48 : 6029-6040
- [4] Vermant J, Cioccolo G, Golapan Nair K, Moldenaers P. Rheol Acta 2004; 43:529-538
- [5] Elias L, Fenouillot F, Majesté J-C, Alcouffe P, Cassagnau 2008; 49 (20) : 4378-4385

Etude expérimentale du regroupement de particules de ZnO dans des mélanges eau/glycérol.

Jean-Philippe Guillemin^{1,2}, Hélène Nonnet¹, Philippe Marchal² Cécile Lemaître², Aurélien Ledieu¹

¹ CEA, DEN, DTCD, SECM, Laboratoire d'étude et développement de matrices de conditionnement – Centre de Marcoule - BP 17171 – 30207 Bagnols-sur-Cèze (France)

² Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes, GEMICO/LRGP-CNRS (UPR3349), 1 rue Grandville – BP 451 – 54000 Nancy (France)

Email : jean-philippe.guillemin@ensic.inpl-nancy.fr

Mots-clé : Diffraction de la lumière, mécanisme d'agglomération, viscosité.

Résumé : L'objectif de ces travaux est l'étude expérimentale du suivi in situ du regroupement de particules d'oxyde de zinc (ZnO) dans une cuve d'agitation-mélange. L'évolution de l'agglomération des particules s'effectue par mesure de la diffraction de la lumière en fonction du temps. Afin d'étudier le mécanisme de croissance des agrégats, du ZnO pulvérulent est préalablement dispersé par ultrason dans un mélange binaire eau/glycérol. La suspension dispersée est ensuite placée dans le réacteur pilote où le suivi du regroupement de particules est observé par granulométrie laser. L'influence de la viscosité du fluide suspendant sur la cinétique d'agglomération est également investiguée.

1. Introduction

Dans de nombreuses applications industrielles, une dispersion optimale des espèces solides est recherchée afin d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques finales des suspensions. Dans le secteur nucléaire, et plus particulièrement lors de l'étape de confinement par vitrification des déchets radioactifs ultimes, un état de dispersion maximal des particules insolubles dans la fonte verrière durant son élaboration, comme dans le matériau figé après production est également recherché dans le but d'optimiser le pilotage du procédé de vitrification ainsi que la qualité du matériau produit [1]. Si l'obtention de l'état de dispersion est industriellement maîtrisée, la compréhension fine des mécanismes y conduisant nécessite la mise en oeuvre d'expérimentations dédiées, dont la complexité repose essentiellement sur les hautes températures (environ 1200°C) et le milieu verre fondu, corrosif sinon très oxydant. Dans ces conditions, il est apparu l'utilité de disposer de systèmes expérimentaux modèles, servant de base à la description des phénomènes d'intérêt (fragmentation et de regroupement des particules) et orientant la conception d'outils pour des expérimentations sur les fontes verrières.

Les fontes verrières nucléaires sont des suspensions complexes, puisqu'elles intègrent quelques espèces insolubles, qui sont des particules métalliques, et une trentaine d'autres éléments, des oxydes, solubilisés dans la fonte. Dans la fonte verrière constituant le milieu fluide, les insolubles comptent pour quelques pourcents volumiques de l'ensemble et sont plus

pesantes au sens où la différence de densité entre la phase solide (platinoïdes) et liquide (fonte verrière) est d'environ 5000 kg/m³. La viscosité des fontes, qui dépend principalement de la température et de la composition des éléments majeurs (oxydes de Si, B, Na, Al...), varie typiquement entre 1 Pa.s et 20 Pa.s.

L'étude de l'agrégation de particules en suspension est largement étudiée par méthodes numériques [2]. Ces modélisations prennent comme relation de base, l'équation de bilan de populations de particules développée par Smoluchowski [3] dont la résolution peut s'effectuer par discrétisation ou méthode des moments.

Or, si les méthodes numériques apportent des résultats probants dans la compréhension des mécanismes de fragmentation et d'agrégation de particules, les techniques expérimentales validant ces résultats restent peu nombreuses du fait de la complexité à observer in situ la distribution de la taille des particules dans un procédé d'agitation-mélange.

Toutefois, des études expérimentales menées récemment utilisant la technique de diffraction de la lumière (DL) ont permis l'observation de l'évolution des états d'organisation des particules dans un réacteur agité [4, 5, 6].

L'objectif de ces travaux est donc de proposer une étude expérimentale visant à caractériser le (les ?) mécanisme(s) de regroupement de particules pesantes dans une cuve agitée par mesure de diffraction de la lumière. Aux vues des données précédemment énoncées, notre choix s'est porté sur des suspensions

modèles d'oxyde de zinc (ZnO) dans des mélanges eau / glycérol afin d'étudier de manière préliminaire et aussi représentative que possible les phénomènes de regroupement d'insolubles qui peuvent impacter les paramètres de maîtrise de la dispersion dans un milieu fluide. Une modification de la composition de la phase liquide eau/glycérol permettra également d'étudier l'influence de la viscosité sur la cinétique d'agglomération.

2. Matériels et protocoles expérimentaux

2.1. Suspensions étudiées

Les suspensions sont composées de ZnO (Sigma-Aldrich, référencé n° 96479, masse volumique $\rho_{\text{ZnO}} = 5606 \text{ kg/m}^3$, diamètre moyen $d_{\text{ZnO}} \sim 3-4 \text{ }\mu\text{m}$), d'eau distillée et de glycérol ($\rho_g = 1262 \text{ kg/m}^3$ à 23°C). Pour chaque suspension, une masse $m_{\text{ZnO}} = 60 \text{ mg}$ est mélangée à un volume de phase liquide $V_{\text{liq}} = 732,2 \text{ cm}^3$. La fraction volumique solide ϕ_{ZnO} est de $6,5 \cdot 10^{-5}$ et permet ainsi de ne pas dépasser la limite d'opacité imposée par l'appareil de mesure de diffraction de la lumière (Malvern Mastersizer2000). Le système modèle défini permet également d'approcher au mieux le caractère pesant ainsi que l'échelle de tailles des insolubles réels.

2.2. Protocoles expérimentaux

2.2.1. Préparation de la suspension dispersée

Avant d'étudier le mécanisme de regroupement de particules dans le réacteur agité, les suspensions élaborées sont préalablement homogénéisées dans une cellule de dispersion (Malvern Hydro2000MU). Dans cette cellule, la suspension est agitée à une vitesse de 1200 rpm à l'aide d'un mobile d'agitation type hélice marine à trois pales et subit une cavitation ultrasonore d'une amplitude de $5 \text{ }\mu\text{m}$ et d'une fréquence de 40000 Hz pendant 2 min 30 s (durée minimale à laquelle la désagglomération maximale est atteinte). Une fois la suspension correctement dispersée, celle-ci est rapidement placée dans le réacteur prévu pour mesurer l'état de regroupement des particules

2.2.2. Mesures in situ du regroupement des particules

Le dispositif expérimental permettant la mesure de la DL est donné Figure 1. Le design de la cuve, du mobile d'agitation utilisé, de la sonde de prélèvement et de rejet sont représentés Figure 2. Le volume de suspension homogénéisée ($V_{\text{susp}} = 732,2 \text{ cm}^3$) est agité à l'aide d'un mobile d'agitation type ancre à une vitesse de 143 rpm. Le mélange est maintenu à une température constante de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. La suspension est

prélevée au sein du réacteur par la sonde de prélèvement avec un débit de $2,23 \text{ cm}^3/\text{s}$. Les mesures de diffraction de la lumière permettant l'obtention des courbes de distribution de la taille des particules sont obtenues à l'aide du granulomètre laser. Les clichés de diffraction sont effectués automatiquement toutes les 10 s sur une durée totale de 30 min.

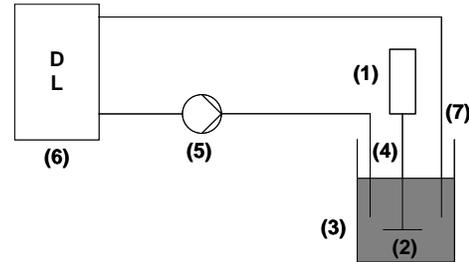


Figure 1: Schéma de la boucle de circulation permettant la caractérisation in-situ de l'état d'agglomération des particules dans le réacteur agité. (1) Rotor, (2) mobile d'agitation, (3) cuve double enveloppe, (4) sonde de prélèvement, (5) pompe péristaltique, (6) DL.

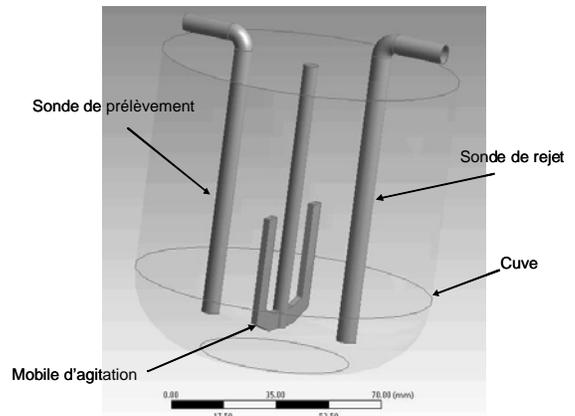


Figure 2: Réacteur agité avec sonde de prélèvement et de rejet.

2.2.3. Influence de la pompe péristaltique

Le schéma expérimental fait intervenir une pompe péristaltique. Afin de valider que cette pompe n'influe pas sur la distribution de la taille des particules, deux essais de mesure de la taille sont réalisés en utilisant la cellule de dispersion (Malvern Hydro2000MU) d'une part, avec la pompe directement intégrée l'échantillonneur voie liquide et d'autre part, avec la pompe péristaltique en dérivant le système.

Pour les deux essais, une suspension composée de 60 mg de ZnO et 472,4 ml d'eau distillée est dispersée par agitation mécanique (géométrie type hélice), à une vitesse de 1200 rpm, et par cavitation ultrasonore, avec une amplitude de $5 \text{ }\mu\text{m}$ et une fréquence de 40000 Hz. La mesure de diffraction est ensuite réalisée après 2 min 30 s de dispersion.

3. Résultats et Discussions

3.1. Influence de la pompe

Les courbes, données Figure 3, montrent deux répartitions granulométriques quasiment identiques pour les deux configurations de pompes utilisées. La nature de la pompe influe peu sur la distribution de la taille des particules, seules les particules de grosses tailles semblent légèrement affectées.

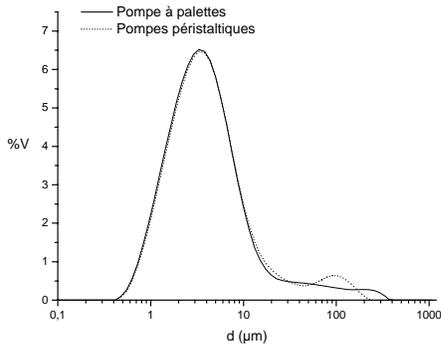


Figure 3 : Courbes de distribution de la taille de particules fonction de la pompe péristaltique ou de la pompe de l'échantillonneur du granulomètre.

3.2. Suivi de la distribution de la taille

L'évolution de la distribution de la taille des particules de ZnO, en fonction du temps et pour $\phi_g = 0,05$, est donnée Figure 4. Le processus d'agrégation des particules de ZnO est clairement mis en évidence. Au cours du temps, une réorganisation particulaire se déroule : les particules fines disparaissent au profit d'une augmentation en volume et en taille des grosses particules. La même tendance est observée pour les autres ϕ_g étudiées.

Aux vues de ces résultats, le dispositif, les matériaux ainsi que les paramètres expérimentaux définis permettent un suivi très satisfaisant du processus d'agglomération.

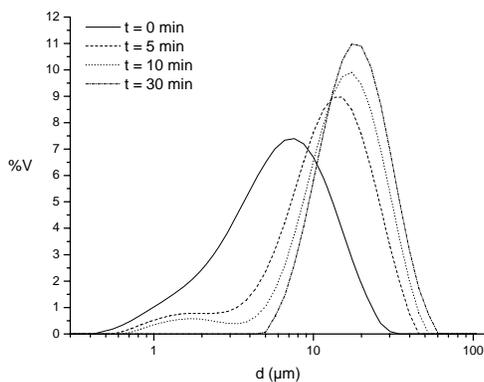


Figure 4 : Evolution de la distribution de la taille de particules en fonction du temps pour $\phi_g = 0,05$.

3.3. Mécanisme d'agglomération et influence de la viscosité

L'agglomération de particules est menée par deux mécanismes de transport : la diffusion brownienne qui correspond à l'agrégation péricinétique, et le cisaillement dû à l'hydrodynamique du fluide suspendant (laminaire ou turbulent) qui provoque l'agrégation orthocinétique [7]. Pour déterminer le mécanisme d'agglomération prédominant, un nombre adimensionnel rapport des temps caractéristiques browniens τ_b et hydrodynamiques τ_h peut-être utilisé [8]. Ce rapport s'écrit :

$$A = \frac{\tau_b}{\tau_h} \quad (1)$$

si $A < 1$ le mécanisme d'agglomération prédominant est péricinétique,

si $A > 1$, le mécanisme d'agglomération prédominant est orthocinétique.

La fraction volumique de ZnO étant très faible ($\phi_{ZnO} = 6,5 \cdot 10^{-5}$) par rapport à la phase liquide, la suspension est considérée diluée et le critère A s'écrit [9] :

$$A = \frac{a^2}{D} \cdot G \quad (2)$$

où D est le coefficient de diffusion (m^2/s) de la particule primaire de rayon a (m) et G , le gradient de cisaillement (s^{-1}).

Le gradient de cisaillement G se calcule à partir de la relation suivante :

$$G = \left(\frac{P}{V_{liq} \cdot \eta} \right)^{1/2} \quad \text{avec } P = N_p \rho N^3 B^5 \quad (3)$$

P représente la puissance dissipée par agitation mécanique (W), N_p le nombre de puissance (déterminé à partir des tables de correspondance Nombre de Reynolds $Re \rightarrow$ Nombre de puissance données par Roustan et al. [10] pour un système d'agitation type ancre), N la vitesse de rotation (tr/s) et B le diamètre du mobile d'agitation (m). La viscosité η (Pa.s) et la densité ρ (kg/m^3) des mélanges eau/glycérol sont déterminées à partir des relations empiriques données par Cheng [11]. Les valeurs des grandeurs citées sont résumées Tableau 1. Le rayon de particule considéré est celui de la particule primaire obtenue après cavitation ultrasonore soit $a = 1,75 \mu m$ (voir Figure 3) et le diamètre du mobile d'agitation est $B = 41,3$ mm. Il en ressort que, dans la configuration expérimentale utilisée, le mécanisme d'agglomération des suspensions de ZnO est principalement orthocinétique.

ϕ_g	η (mPa.s)	ρ (kg/m ³)	Re	Np	P (W)	G (s ⁻¹)	D m ² /s	A
0,00	0,935	998	4334	0,44	$7,162 \cdot 10^{-4}$	32,55	$1,325 \cdot 10^{-13}$	752
0,01	0,963	1001	4220	0,45	$7,272 \cdot 10^{-4}$	32,31	$1,286 \cdot 10^{-13}$	769
0,02	0,993	1004	4108	0,45	$7,386 \cdot 10^{-4}$	32,07	$1,247 \cdot 10^{-13}$	787
0,05	1,090	1014	3780	0,46	$7,571 \cdot 10^{-4}$	31,00	$1,137 \cdot 10^{-13}$	835
0,10	1,282	1030	3265	0,48	$8,063 \cdot 10^{-4}$	29,50	$9,667 \cdot 10^{-14}$	935
0,30	2,734	1091	1620	0,60	$1,069 \cdot 10^{-3}$	23,25	$4,532 \cdot 10^{-14}$	1572

Tableau 1: Récapitulatif des grandeurs permettant le calcul du critère A

Afin de suivre un paramètre représentatif de la croissance de la taille d'agglomérat, le diamètre médian $d(0,5)$ (μm) déterminé à partir des courbes de distribution de la taille est donné, Figure 5, en fonction du temps pour différents η (à $T = 23^\circ\text{C}$).

D'après ces résultats expérimentaux, l'agrégation interparticulaire générée par effet hydrodynamique est atténuée par augmentation de la viscosité du fluide suspendant. Les effets de viscosités ont une influence sur la vitesse d'agglomération (pente des courbes) et sur la taille finale de l'agglomérat. Lorsque la viscosité du fluide suspendant augmente, il est de plus en plus difficile de drainer le liquide entre elles, ce qui ralentit le processus d'agrégation [7].

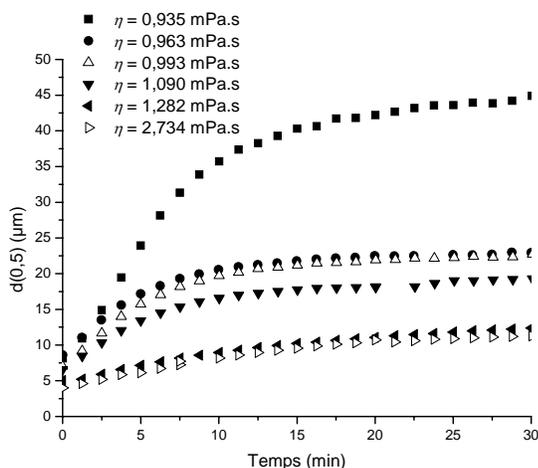


Figure 5: Evolution du diamètre médian $d(0,5)$ en fonction du temps pour différentes viscosités, à $T = 23^\circ\text{C}$, du fluide suspendant η .

4. Conclusions

Dans le but d'appréhender les mécanismes de regroupement de particules radioactives dans un silicate fondu, des expériences modèles ont été menées. Des expériences d'agglomération ont été réalisées à partir du prélèvement in situ d'une suspension ZnO/eau/glycérol dans un réacteur agité. En adaptant une cuve pilote à un granulomètre laser permettant la mesure de la diffraction de la lumière, le processus de regroupement des particules a pu être investigué. Les résultats expérimentaux ont ainsi démontré que le mécanisme d'agglomération du milieu considéré est principalement orthocinétique. L'hydrodynamique génère des collisions particule-particules dont la

fréquence diminue lorsque la viscosité du fluide suspendant augmente.

Les résultats obtenus permettront ainsi de valider les futures modélisations numériques basées sur le modèle de Smoluchowsky.

5. Références

- [1] J.-L. Dussossoy, V. Petitjean, T. Advocat, Vitrification des déchets radioactifs, *les Techniques de l'Ingénieur*, BN3664, (2008)
- [2] S. Kumar, D. Ramkrishna, On the solution of population balance equations by discretization – I A fixed pivot technique, *Chemical Engineering Science*, 51, 8, 1311-1332, (1996)
- [3] M. Smoluchowski, Studies of Molecular Statistics of Emulsions and Their Connection with Brownian Motion. *Sitzungber. Math., Astron., Phys., Meteoriol. Mech.*, 123, 2381, (1914)
- [4] L. Ehrl, M. Soos, M. Morbidelli, M. U. Bäbler, Dependence of initial cluster aggregation kinetics on shear rate for particles of different sizes under turbulence, *AICHE*, 55, 12, 3076-3087, (2009)
- [5] A. S. Moussa, M. Soos, J. Sefcik, M. Morbidelli, Effect of solid volume fraction on aggregation and breakage in colloidal suspension in batch and continuous stirred tank, *Langmuir*, 23, 1664-1673, (2007)
- [6] L. Ehrl, M. Soos, M. Morbidelli, Sizing polydisperse dispersions by focused beam reflectance and small angle static light scattering, *Particle and Particle Systems Characterization*, 23, 6, 438-447, (2007)
- [7] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. Williams, *Particle Deposition & Aggregation*, Butterworth, Heinemann, 1995]
- [8] P.A. Arp, S.G. Mason, *Can. J. Chem.* 54, 3769, (1976)
- [9] C. Allain, B. Jouhier, Simulation cinétique du phénomène d'agrégation, *J. Physique, Lettres* 44, L-421 – L-428, (1983)
- [10] M. Roustan, Agitation. Mélange – Caractéristiques des Mobiles d'Agitation, *Les Techniques de l'Ingénieur*, J-3802, (2005)
- [11] N.-S. Cheng, Formula for the Viscosity of a Glycerol-Water Mixture, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3285-3288, (2008)

Nanocomposites polyoléfine/argile lamellaire: lien entre procédé et structure multi-échelle

T. Domenech, B. Vergnes, E. Peuvrel-Disdier

MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635

BP 207, 06904 Sophia Antipolis

Email : trystan.domenech@mines-paristech.fr

Résumé : La réalisation de nanocomposites par mélange d'argile lamellaire dans une matrice polymère à l'état fondu est généralement faite par extrusion bivis corotative. L'objectif de cette opération est de disperser les agglomérats d'argiles, d'exfolier les feuillets et de distribuer ces charges d'épaisseur nanométrique au sein de la matrice. La forte surface spécifique des argiles est ainsi développée, de même que l'interface polymère/argile. Dans le cas des polyoléfines, un troisième matériau est souvent ajouté en tant que compatibilisant entre la matrice apolaire et la surface polaire des argiles. Le procédé d'extrusion bivis peut être adapté selon le résultat recherché via de nombreux paramètres : profil de vis, vitesse de rotation, débit d'alimentation des doseurs, températures de régulation le long du fourreau.

Nous avons étudié l'effet de ces paramètres procédé sur la structure des nanocomposites aux échelles micrométrique et nanométrique. Des échantillons sont prélevés pour chaque condition opératoire testée et le niveau de dispersion de l'argile est évalué en utilisant différentes techniques de caractérisation : la microscopie électronique à balayage permet de déterminer le nombre d'agglomérats d'argile par unité de surface ainsi que leur distribution de taille. La diffraction de rayons X permet de remonter à la distance interfoliaire et ainsi de connaître le niveau d'intercalation des argiles. La rhéométrie dynamique permet d'évaluer le niveau d'exfoliation des feuillets d'argile grâce à un modèle de Carreau-Yasuda avec seuil d'écoulement.

Les résultats montrent que la dispersion de l'argile est défavorisée par une haute température de fourreau, notamment du fait de la dégradation thermique de la matrice. L'augmentation du rapport « vitesse de rotation des vis / débit d'alimentation » entraîne une diminution du nombre et de la taille des agglomérats présents au niveau de la microstructure, ainsi qu'un phénomène d'exfoliation plus important au niveau de la nanostructure.

Mots-clé : Nanocomposites, argile organophile, extrusion bivis, procédé, dispersion, nanostructure, rhéologie

1. Introduction

Depuis les travaux d'une équipe de recherche de Toyota à la fin des années 80 [1], l'utilisation d'argiles lamellaires en tant que charges dans des matrices polymères a suscité une attention particulière. En effet, le haut facteur de forme ainsi que la forte surface spécifique développée par ces argiles permettent d'obtenir une amélioration significative des propriétés de la matrice, telles que les propriétés mécaniques (résistance aux chocs et à la traction), la résistance au feu, l'imperméabilité ou encore les propriétés barrières, et ce pour de très faibles taux de charges (moins de 5 % en masse). Ces matériaux nanocomposites sont notamment utilisés dans l'industrie automobile où leurs performances mécaniques et leurs propriétés barrières sont exploitées afin de remplacer certaines pièces métalliques, permettant ainsi une réduction du poids des véhicules. Les premiers nanocomposites à base d'argiles lamellaires ont été réalisés par mélange à l'état fondu dans des matrices polyamide 6 (nylon), avec des interactions matrice-charge très

favorables à la délamination des feuillets. Cette amélioration des propriétés de la matrice par l'incorporation d'argiles lamellaires a ensuite été testée dans des matrices polypropylène, moins onéreuses que le nylon. Les interactions polypropylène-argile étant nettement moins favorables à la dispersion des feuillets, l'utilisation d'agents compatibilisants s'est imposée.

Bien que le mécanisme de dispersion des argiles lamellaires au cours du mélange à l'état fondu soit difficile à observer du fait de la taille des feuillets d'argile, il est décrit dans la littérature comme une combinaison des contraintes de cisaillement sur les agrégats d'argile ainsi que de la diffusion des chaînes polymères entre les galeries d'argile [2].

Dans ce travail, nous nous intéressons à la réalisation de nanocomposites par extrusion bivis et en particulier au lien entre les conditions opératoires et la morphologie des nanocomposites aux échelles micrométrique et nanométrique, en s'appuyant sur différentes techniques de caractérisation.

2. Matériaux, méthodes expérimentales et analyses

L'argile lamellaire utilisée est la Dellite® 67G fournie par Laviosa Chemica Mineraria. Il s'agit d'une montmorillonite organiquement modifiée par un tensioactif (dialkyldiméthylammonium) afin d'en améliorer son incorporation dans les polyoléfinés. La taille caractéristique des agglomérats initiaux est comprise entre 20 et 40 μm .

La matrice utilisée est un polypropylène (PP) de type copolymère hétérophasique de grade injection ($M_w = 165\,000\text{ g/mol}$), fourni par Borealis sous la référence BJ380MO. Un polypropylène greffé en anhydride maléique (PP-g-MA) est utilisé comme agent compatibilisant. Il s'agit de l'Epolene G-3015, produit par Eastman. Sa teneur en anhydride maléique est de 3% en masse. Les nanocomposites sont réalisés par dilution d'un mélange maître dont la formulation en PP/PP-g-MA/argile est 76/4/20, exprimée en pourcentage massique. La composition finale des nanocomposites est 96,4/0,6/3.

Tous les mélanges de cette étude ont été réalisés sur une extrudeuse bivis corotative ThermoFischer PTW24, de taille laboratoire ($D = 24\text{ mm}$ et $L/D = 40$). Les profil de vis utilisés sont représentés à la Figure 1. L'alimentation matière est assurée par un doseur pondéral.

Les paramètres opératoires sont la vitesse de rotation des vis N , le débit d'alimentation Q et la température du fourreau T_f . Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de la vitesse de rotation des vis, de la température du fourreau ainsi que de la configuration du profil de vis sur la structure des nanocomposites. Dans tous les cas, le débit Q est fixé à 3 kg/h. Les échantillons sont prélevés en sortie de filière avant d'être compressés à 180°C sous forme de disques de 25 et 50 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur.

La morphologie à l'échelle microscopique est caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB Philips XL 30 ESEM). Les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à une rugosité de surface inférieure à 5 μm et métallisés par une couche Au/Pd d'environ 10 \AA . L'analyse d'image permet de déterminer les diamètres équivalents des agglomérats d'argile présents au sein de la matrice polymère. Chaque échantillon est analysé sur une aire $A_0 = 10,3\text{ mm}^2$. On peut ainsi remonter à la distribution de taille des agglomérats (particules dont le diamètre équivalent est supérieur à 10 μm) à partir des clichés MEB. On définit également le rapport d'aires A_r entre la somme des aires occupées

par les agglomérats d'argile A_{MMT} et l'aire analysée A_0 :

$$A_r = \frac{\sum A_{MMT}}{A_0} \quad (1)$$

Le niveau d'intercalation des nanocomposites (i.e. l'augmentation de la distance interlamellaire d_{001} des argiles) est caractérisé par diffraction de rayons X avec un Philips X'Pert PRO utilisé en mode réflexion. La source de rayons X employée est la raie K_α du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54\text{ \AA}$.

Plusieurs études ont mis en évidence que le comportement rhéologique des nanocomposites est sensible à leur état de dispersion, en particulier à leur niveau d'exfoliation [3, 4]. Les mesures de rhéométrie oscillatoire ont été réalisées avec un rhéomètre à déformation imposée ARES (TA Instruments) en utilisant une géométrie plan-plan de 50 mm de diamètre et un entrefer de 1 mm. Toutes les mesures rhéologiques ont été faites dans le domaine de viscoélasticité linéaire à une température de 180°C.

Deux profils de vis ont été sélectionnés afin de mieux comprendre comment améliorer la capacité d'un profil à produire un mélange dispersif. Comme l'indique la figure 1, le profil PV1 a une zone de malaxage constituée de plusieurs séries d'éléments malaxeurs bilobes décalés de +30° tandis que le profil PV2 contient une première zone de malaxage dont les éléments sont décalés de +60° suivie de trois zones restrictives ayant des malaxeurs décalés de 90°. Dans un premier temps, nous analysons l'influence de la température du fourreau et de la vitesse de rotation des vis sur la structure des nanocomposites pour le profil de vis PV1, puis nous nous intéresserons à l'influence du profil de vis.

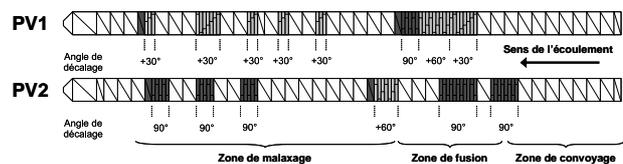


Figure 1 : Profils de vis utilisés

3. Résultats et discussion

3.1 Effet des conditions opératoires sur la microstructure

L'influence des conditions opératoires sur le nombre d'agglomérats d'argile est représentée sur la figure 2. Une nette tendance à la diminution du nombre d'agglomérats est observée lors de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis N , quelle que soit la

valeur de la température de consigne du fourreau. Il apparaît également qu'une diminution de la température de consigne du fourreau entraîne une diminution significative du nombre d'agglomérats pour des conditions similaires en vitesse. Cela peut s'expliquer par une augmentation des contraintes de cisaillement, due à des niveaux de viscosité plus élevés dans le cas de températures plus faibles. Ces diminutions en nombre d'agglomérats traduisent une dispersion des charges d'argiles à des échelles inférieures à celle considérée dans le cas des agglomérats ($D_{\text{équivalent}} > 10 \mu\text{m}$).

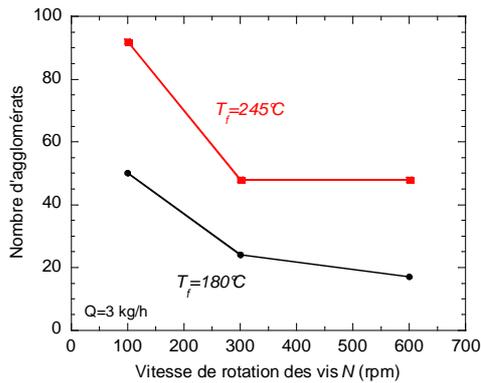


Figure 2 : Influence de la vitesse de rotation sur le nombre des agglomérats d'argile

Le diamètre équivalent moyen en nombre des agglomérats d'argile reste quasiment constant ($\overline{D}_n = 26 \pm 2 \mu\text{m}$), quelles que soient les conditions opératoires. Cependant, la distribution de taille des agglomérats n'est pas la même selon la température du fourreau : on observe une réduction importante de la taille maximale des agglomérats en changeant la température de 245 à 180°C. La figure 3 montre des clichés représentatifs des morphologies observées, pour une vitesse $N = 600 \text{ rpm}$ et deux températures du fourreau, de 245 et 180°C.

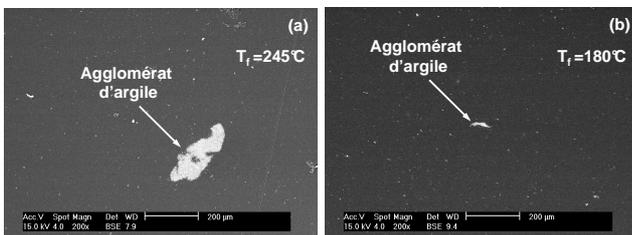


Figure 3 : Influence de la température du fourreau sur la taille des agglomérats

L'analyse rhéologique montre que le comportement des nanocomposites diffère de celui de la matrice, principalement aux basses fréquences. En effet, on observe l'apparition d'un plateau du module élastique, ainsi qu'une augmentation de la viscosité dans la zone terminale. La littérature attribue ce

comportement de type pseudo-solide à la formation d'un réseau de percolation des charges d'argiles exfoliées [5]. Lertwimolnun et Vergnes [3] ont montré que le comportement rhéologique des nanocomposites peut être modélisé par une loi de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil :

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 \cdot \left[1 + (\lambda \cdot \omega)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (2)$$

où σ_0 est la contrainte seuil d'écoulement, η_0 la viscosité plateau, λ un temps caractéristique, m l'indice de pseudoplasticité et a le paramètre de transition. La contrainte seuil σ_0 permet de quantifier l'augmentation de la viscosité complexe aux basses fréquences et donc le niveau d'exfoliation.

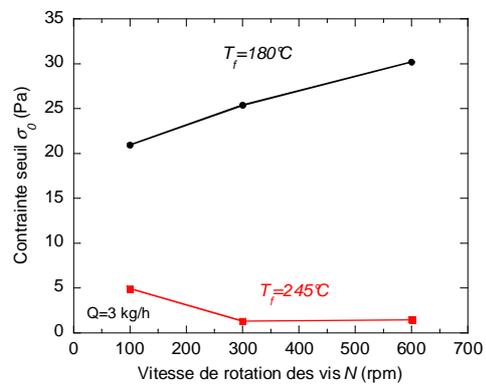


Figure 4 : Évolution de la contrainte seuil en fonction de N pour $T_f = 180^\circ\text{C}$ et 245°C

La figure 4 représente l'évolution de σ_0 en fonction de N pour chacune des deux températures du fourreau. Lorsque $T_f = 180^\circ\text{C}$, l'augmentation de N entraîne une légère augmentation du niveau d'exfoliation. Pour ces conditions de procédé, les charges d'argile ont un effet renforçant sur la matrice, étant donné que la viscosité plateau des nanocomposites est plus de deux fois supérieure à celle de la matrice. En revanche pour $T_f = 245^\circ\text{C}$, on constate une importante diminution de la contrainte seuil. Les valeurs de η_0 sont inférieures à celle de la matrice à partir de $N = 300 \text{ rpm}$, ce qui met en évidence un phénomène non négligeable de dégradation de celle-ci au cours du procédé d'extrusion. Cette dégradation est visiblement néfaste pour l'exfoliation des argiles dans la matrice, peut être à cause de l'éventuelle dégradation concomitante de l'intercalant et du compatibilisant. La température du fondu mesurée en sortie de filière est toujours supérieure à la température de consigne du fourreau, étant donnée l'importante dissipation visqueuse. La température matière peut ainsi atteindre 260°C lorsque la consigne du fourreau est de 245°C .

3.2 Effet du profil de vis sur la microstructure

Le nombre d'agglomérats tend à diminuer lorsque N augmente, avec des valeurs similaires dans les deux cas. En revanche, il est évident que la taille des agglomérats est sensiblement réduite en utilisant le profil PV2, ce qui montre sa meilleure capacité à entraîner la rupture des agglomérats d'argile comparativement à PV1 (Figure 5).

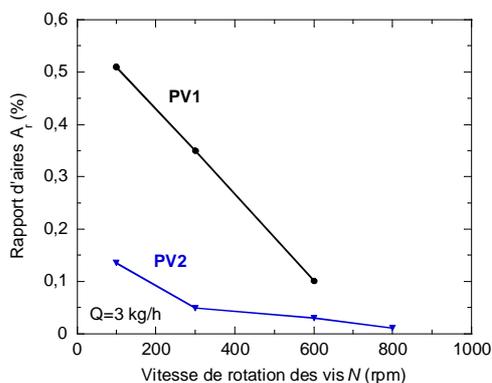


Figure 5 : Influence du profil de vis sur la taille des agglomérats d'argile ($T_f = 180^\circ\text{C}$)

Le niveau d'exfoliation est également augmenté de manière considérable en passant de PV1 à PV2, quelle que soit la vitesse de rotation des vis utilisée, avec un facteur proche de 10 sur les contraintes seuil (Figure 6).

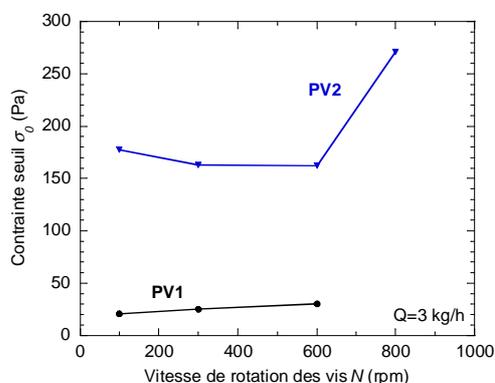


Figure 6 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de N pour les deux profils de vis ($T_f = 180^\circ\text{C}$)

4. Conclusions

Des nanocomposites PP/PP-g-MA/argile ont été réalisés par extrusion bivis. L'influence des conditions d'extrusion sur la structure des matériaux obtenus a été étudiée. La dispersion des charges d'argile au niveau de la microstructure est améliorée lorsque la vitesse de rotation des vis N augmente et lorsque la température de consigne du fourreau diminue. L'étude de la nanostructure a révélé une configuration à la fois intercalée et exfoliée dans

tous les cas. La distance interlamellaire semble peu sensible aux conditions opératoires, ce qui a déjà été mis en évidence dans d'autres études [6, 7].

En revanche, le niveau d'exfoliation est influencé par les conditions d'extrusion. En particulier, la dégradation de la matrice polymère due à des températures matières élevées semble nettement défavoriser l'exfoliation.

L'étude menée sur la configuration du profil de vis confirme qu'il est possible d'améliorer la qualité de mélange dispersif en ajoutant des zones plus restrictives, notamment avec des éléments malaxeurs décalés en angles de 90° .

Références

- [1] Y. Fukushima, S. Inagaki, Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide, *J. Incl. Phenom.*, 5, 473-482 (1987).
- [2] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, 42, p. 9929-9940, (2001).
- [3] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer*, 46, 3462-3471 (2005).
- [4] J. Vermant, S. Ceccia, M.K. Dolgovskij, P.L. Maffettone, C.W. Macosko, Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology, *J. Rheol.*, 51, 429-450 (2007).
- [5] G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele, A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites, *Macromolecules*, 34, 852-858, (2001).
- [6] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 314-323 (2006).
- [7] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 47, 2100-2109 (2007).

Remerciements

Cette étude a été effectuée dans le cadre du projet Nanotough, soutenu par l'Union Européenne (7^{ème} PCRD).

Structure et rhéologie de phases lyotropes nématiques dopées en microparticules monodisperses

G. Foyart^{1,2}, A. Ponton², C. Meyer¹, L. Aymard³

¹Laboratoire de Physique des Systèmes Complexes, Université de Picardie Jules Verne, JE 2531

²Laboratoire Matière et Systèmes Complexes (MSC), UMR 7057 CNRS et Université Paris Diderot-Paris7

³Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, Université de Picardie Jules Verne, UMR 6007

Résumé : Nous présentons une étude des propriétés structurales et thermomécaniques d'une phase nématique calamitique dans laquelle sont introduites des micro-particules de cobalt. Les températures de transition de phase ont été déterminées par microcalorimétrie différentielle à balayage. Nous avons observé les défauts macroscopiques en microscopie optique polarisée en géométrie confinée. D'autre part, une étude rhéologique nous a permis de mettre en évidence un effet structurant des microparticules de cobalt à partir d'une concentration de 2% qui se manifeste par une augmentation de la première viscosité newtonienne et des modules viscoélastiques.

Mots-clé : phases lyotropes nématiques, nanoparticules, microscopie optique, rhéologie

1. Introduction

Les molécules tensioactives constituées d'une ou deux queues organiques hydrophobes et d'une tête hydrophile s'auto-assemblent en solution pour former des structures individuelles simples (films monomoléculaires, micelles sphériques ou cylindriques) ou des empilements périodiques à longue portée (phases lamellaires, phases hexagonales, phases éponges.....) [1]. En l'absence d'interactions électrostatiques entre les couches de molécules amphiphiles, de telles lamelles gonflées sont généralement stabilisées par répulsions stériques: le confinement des membranes flexibles diminue leur entropie en réduisant leurs fluctuations thermiques, ce qui crée des interactions répulsives entre les membranes [2]. Quand la distance entre les lamelles est de quelques dizaines de nanomètres ou plus, des systèmes hybrides ont été élaborés en incorporant des particules. Ainsi, en gonflant une phase lamellaire lyotrope dans une solution de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques, P. Fabre *et al.* [3] ont obtenu une phase ferrosmectique qui couple les propriétés des phases lamellaires gonflées avec celles de ferrofluides. La comparaison avec d'autres phases lamellaires lyotropes dopées avec des particules d'oxydes de fer non magnétiques a été étudiée [4]. L. Ramos *et al.* [5] ont examiné la compatibilité de phases lamellaires lyotropes contenant des particules magnétiques de maghémite citratées (diamètre de 10 nm) et dans lesquelles étaient présentes à la fois des interactions stériques et des interactions électrostatiques. Ces auteurs ont montré que la stabilité de tels matériaux hybrides est contrôlée principalement par la nature des interactions entre les membranes des phases lamellaires.

Si un grand nombre d'expériences ont été faites sur des systèmes lyotropes divers et variés, les propriétés mécaniques en présence de particules ont été peu abordées laissant ainsi un large champ d'investigation très intéressant compte tenu de la possibilité de modifier voir d'induire des structures sous cisaillement dans des phases cristallines liquides lyotropes dopées en particules. Nous proposons ainsi d'étudier les propriétés structurales et thermomécaniques de phases cristallines liquides lyotropes dans lesquelles sont introduites des microparticules de cobalt.

2. Système et méthodes expérimentales

2.1 Système quasi-ternaire

Dans cette étude, nous avons utilisé le système quasi-ternaire Chlorure de CétylePyridinium (CPCI)/hexanol/eau salée (0,9 % en masse) dont le diagramme de phases est bien connu [6]. Il possède à la fois une phase micellaire (L_1), une phase nématique calamitique (N_c), une biphasie nématique-hexagonale (N_c/H) et une zone de coexistence de phase entre une phase L_1 (isotrope) et une biphasie hexagonale-micellaire (H/L_1). Une augmentation de température à partir de la phase nématique N_c permet une transition vers la biphasie N_c/H puis vers une biphasie H/L_1 . Dans ce travail, nous avons choisi la phase nématique calamitique N_c formée de micelles ellipsoïdales qui peuvent être représentées comme des bâtonnets semi-rigides avec une longueur de l'ordre de 1 μm , un rayon compris entre 20 et 25 Å et une longueur de persistance de 150 à 200 Å. Ces cylindres, empilés parallèlement les uns contre les autres, vont s'orienter suivant une direction privilégiée représentée par le

directeur confondu avec l'axe du cylindre. La phase Nc est ainsi biréfringente uniaxe.

2.2 Microparticules

Les microparticules de cobalt ont été synthétisées au Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides de l'Université de Picardie Jules Verne. Une étude en microscopie électronique à balayage a permis de vérifier leur monodispersité en taille (diamètre moyen 2,3 μm) et leur forme sphérique (figure 1).

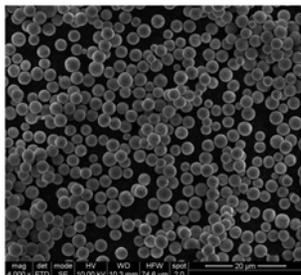


Figure 1 : Cliché de microscopie optique des microparticules de cobalt de diamètre moyen 2,3 μm .

2.3 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés par introduction successive du surfactant CPCl ($\Phi_{\text{CPCl}} = 32\%$ en masse) et de l'hexanol ($\Phi_{\text{Hex}} = 4,5\%$ en masse) dans une solution aqueuse d'eau salée (0,9 % en masse de NaCl). L'homogénéisation des échantillons est effectuée avec un agitateur mécanique turbula pendant 1 min. Après passage à l'étuve à 68°C pendant 3 min, les échantillons sont à nouveau agités pendant 2 min. Pour les échantillons dopés, les microparticules sont introduites dans la phase continue d'eau salée. La concentration en microparticules varie de 0% à 2% en masse.

2.4 Méthodes expérimentales

Pour les expériences de microscopie optique polarisée, nous avons utilisé un microscope Olympus BX60 avec un éclairage en mode transmission entre polariseur et analyseur croisés et une caméra CCD pour l'acquisition des images. Les échantillons sont placés dans des capillaires réalisés avec des pipettes en verre de diamètre 1 mm scellées à l'aide d'un chalumeau pour empêcher l'évaporation.

Les mesures de microcalorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées avec un appareil MC-DSC TA Instruments équipé d'un contrôle de température par effet Peltier et de quatre cellules, une contenant le fluide de référence (eau salée) et les trois autres les échantillons à étudier. La différence de flux thermique entre la cellule de référence et les cellules contenant les échantillons est mesurée par balayage croissant de température de 20°C à 85°C avec un pas de 0,1°C/min.

Un rhéomètre ARES G2 TA Instruments équipé d'une cellule cône/plan de diamètre 40mm, d'angle 1° et de

troncature 0,0273 mm a permis d'effectuer les mesures en écoulement stationnaire et en oscillation dans le domaine de viscoélasticité linéaire. La température est maintenue constante (20,0 \pm 0,1°C) pour toutes les mesures à l'aide d'un dispositif à effet Peltier. Afin de limiter les problèmes d'évaporation, nous avons utilisé une cloche placée au-dessus du cône et contenant du solvant (eau salée).

3. Analyse des défauts macroscopiques par microscopie optique

Les textures de défauts en striations colorées observées entre analyseur et polariseur croisés dans la phase nématique calamitique Nc sans microparticules (figure 2a) sont caractéristiques d'une phase biréfringente. Ces textures semblent ne pas être globalement modifiées dans la phase dopée en microparticules (figure 2b) dans laquelle on note la formation d'agrégats de quelques particules.

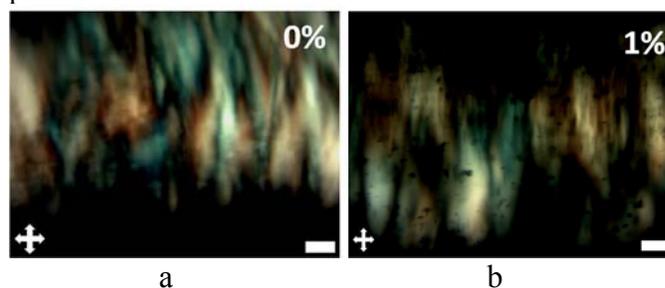
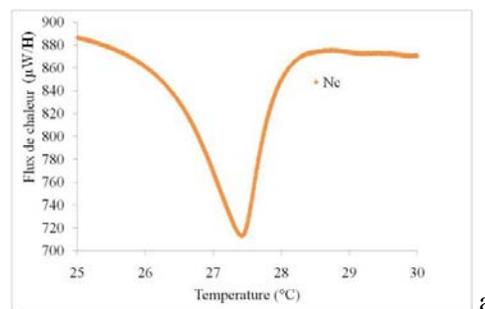


Figure 2 : Analyse de défauts macroscopiques dans la phase Nc sans microparticules (a) et avec microparticules de concentration 1% (b) en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés à 25°C (grossissement X 10, barre 100 μm).

4. Etude par microcalorimétrie différentielle à balayage

L'observation de pics dans la variation du flux de chaleur en fonction de la température permet de déterminer les températures de transition entre les différentes phases à partir de la phase Nc par augmentation de température comme indiqué dans l'introduction :

- transition Nc-Nc/H (figure 5a): 27,5°C
- transition biphas Nc/H phase L₁/H (figure 5b): 48,4°C
- transition L₁/H-L₁ (figure 5c): 77,5°C



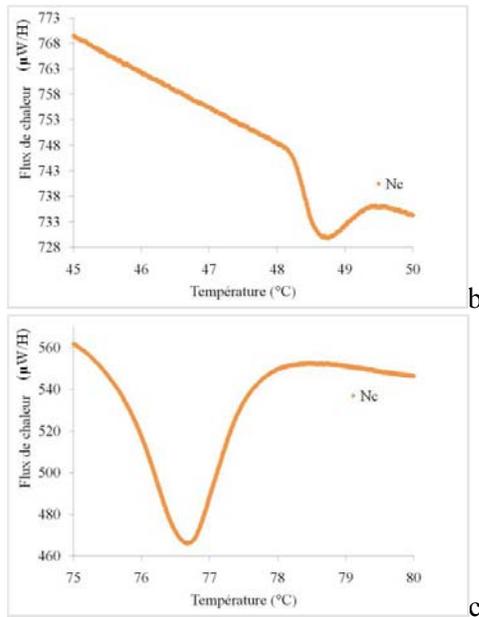


Figure 3 : Variation du flux de chaleur en fonction de la température pour la phase Nc sans microparticules de Co (a : transition nématique/biphase, b : biphase/isotrope-hexagonale, c : phase isotrope-hexagonale/isotrope).

5. Etude par rhéologie macroscopique

Nous avons mesuré la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement par application de paliers de vitesse de cisaillement croissants entre $0,1 \text{ s}^{-1}$ et 500 s^{-1} . Le temps maximum de chaque palier est fixé pour obtenir des valeurs stationnaires de viscosité. La limite inférieure est fixée par une mauvaise répétabilité des mesures pour des vitesses de cisaillement inférieures à $0,1 \text{ s}^{-1}$. Nous avons aussi observé une modification de la valeur de la troncature de la géométrie cône/plan pour des échantillons dopés en microparticules pour des vitesses de cisaillement supérieures à 500 s^{-1} . L'histoire thermo-mécanique de solutions de phases cristallines liquides lyotropes est très importante et influe sur leurs propriétés structurales et rhéologiques. C'est la raison pour laquelle un pré-cisaillement de 1 s^{-1} est appliqué pendant 10 min sur chaque échantillon avant les mesures en écoulement. Comme il a été montré par des mesures de rhéo-optique dans des phases nématiques non dopées [7], le comportement non newtonien continu observé jusqu'à des vitesses de cisaillement inférieures à 60 s^{-1} peut s'expliquer par la formation et l'orientation de textures striées sous l'effet du cisaillement. Ce comportement est analogue à celui observé pour des polymères de type cristal liquide. Compte tenu de la forme des courbes, nous avons analysé les données expérimentales dans cette plage de cisaillement par le modèle de Cross dans lequel la deuxième viscosité newtonienne η_{∞} est fixée à 0.

La première viscosité newtonienne η_0 et l'indice de rhéofluidification n sont quasi constants (valeurs moyennes 10 Pa.s et $0,71$ respectivement) jusqu'à des

concentrations en microparticules de 1% et augmentent pour la concentration la plus élevée étudiée de 2% (13 Pa.s et $0,92$ respectivement). La vitesse de cisaillement critique du début du comportement non newtonien $\dot{\gamma}_c$ augmente légèrement de $1,3 \text{ s}^{-1}$ à $3,5 \text{ s}^{-1}$, ce qui suggère un effet structurant des microparticules.

Pour des vitesses de cisaillement supérieures à 60 s^{-1} , le comportement observé peut être attribué à l'orientation de monodomains de micelles cylindriques [7] avec une variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement en loi de puissance dont l'exposant est de l'ordre de $0,4$ (figure 5). Cette valeur est proche de celle théorique ($0,5$) prédite par Marucci [8] qui fut le premier à proposer que les textures induites par cisaillement dans de telles phases avaient pour origine la compétition des contraintes viscoélastiques et élastiques de Frank, ces dernières ayant pour origine les inhomogénéités d'orientation du directeur des micelles cylindriques.

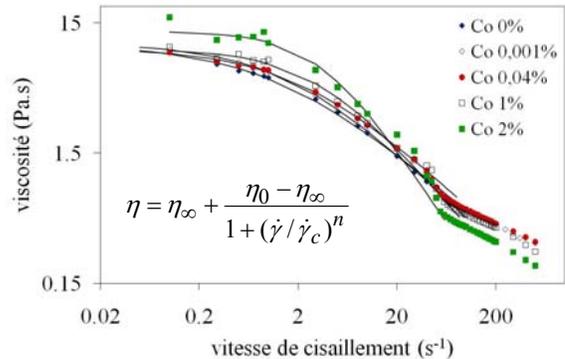


Figure 4 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement pour des phases Nc à différentes concentrations en microparticules de cobalt. Les courbes en trait continu correspondent à l'ajustement des données expérimentales (vitesse de cisaillement comprises entre $0,1 \text{ s}^{-1}$ et 60 s^{-1}) par le modèle de Cross (voir équation dans l'encart).

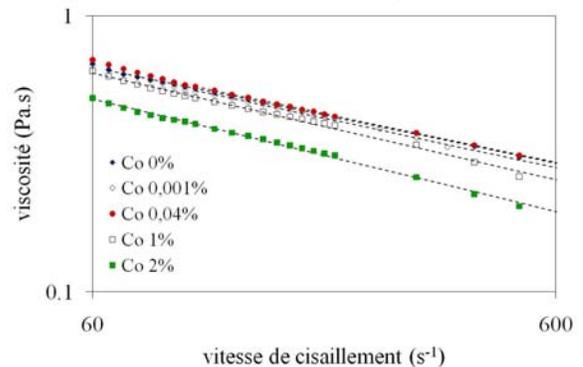


Figure 5 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement pour des phases Nc à différentes concentrations en microparticules de cobalt. Les courbes en traits pointillés correspondent à l'ajustement des données expérimentales (vitesse de cisaillement comprises entre 60 s^{-1} et 500 s^{-1}) par une loi de puissance.

Les domaines viscoélastiques linéaires ont été déterminés pour tous les échantillons par balayage en amplitude de

déformation comprise entre 0,1% et 100% à une fréquence fixe de 1Hz. Dans la plage de concentration étudiée, l'effet des microparticules est négligeable. Nous avons donc fixé une valeur fixe de 0,5% pour l'amplitude de déformation afin de déterminer la dépendance en fréquence entre 0,01 et 100Hz du module élastique G' et du module visqueux G'' . Tous les échantillons jusqu'à une concentration en microparticules de 1% présentent un comportement viscoélastique avec une fréquence critique de 18 Hz (figure 6). Pour la concentration en microparticules de 2%, le comportement observé est de type solide viscoélastique avec le module élastique G' toujours supérieur au module visqueux G'' dans la plage de fréquence étudiée (encart figure 6).

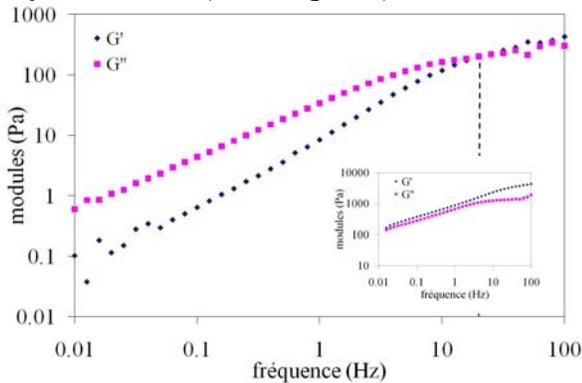


Figure 6 : Variation du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction de la fréquence pour une phase Nc sans microparticules de Co. Le trait en pointillés indique la fréquence critique entre le domaine viscoélastique visqueux ($G'' < G'$) et le domaine viscoélastique solide ($G' > G''$). La figure en encart montre le comportement obtenu pour la concentration de 2% en microparticules de Co.

Cet effet de structuration à partir de 2% est particulièrement visible sur la dépendance en fréquence du module G' en fonction de la concentration en microparticules (figure 7). Un comportement analogue est obtenu pour le module visqueux et est cohérent avec l'augmentation de la première viscosité newtonienne obtenue en écoulement (figure 4).

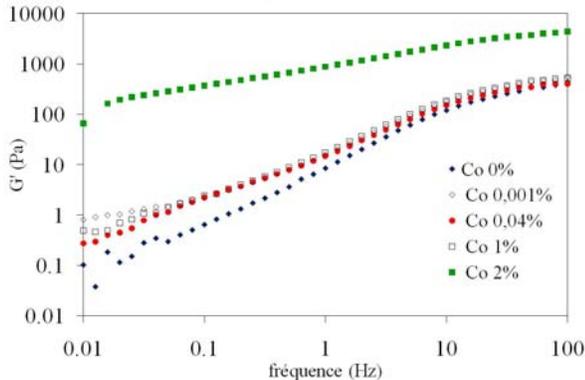


Figure 7 : Variation du module élastique G' en fonction de la fréquence pour des phases Nc à différentes concentrations en microparticules de cobalt.

5. Conclusion

Nous avons étudié l'effet de microparticules de cobalt sur les propriétés structurales et rhéologiques d'une phase nématique calamitique lyotrope. Dans la gamme de concentration étudiée, les textures de défauts macroscopiques observés en microscopie optique polarisée à température ambiante sont globalement inchangées. Les températures de transitions de phases induites par élévation de température ont été déterminées par microcalorimétrie différentielle à balayage. L'augmentation de la première viscosité newtonienne déduite de mesures en écoulement stationnaire et des modules viscoélastiques suggère un effet structurant des microparticules de cobalt à partir d'une concentration de 2%.

6. Remerciements

Nous tenons à remercier chaleureusement Julien Mascot pour son aide dans l'utilisation et la réalisation des clichés de microscopie électronique de la plateforme de l'UPJV.

7. Références

- [1] Collins P. J. *In liquid crystals: Nature's Delicate State of Matter* (Princeton University Press: Princeton, NJ 1990)
- [2] Helfrich W. Z. Steric interaction of fluid membranes in multilayer systems. *Z. Naturforsch.*, 33a, 305-315 (1978)
- [3] Fabre P., Quillet C., Veyssié M., Nallet F., Roux D., Cabuil V., Massart R. Anisotropy of the diffusion coefficients of submicronic particles embedded in lamellar phases. *Europhysics Letters*. 20, 229-235 (1992)
- [4] Quillet C., Fabre P., Cabuil V., Doping of lyotropic smectics with nonmagnetic particles : comparison with ferrosmeectics. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 287-289 (1993)
- [5] Ramos L., Fabre P., Dubois E., Compatibility between solid particles and a lamellar phase : a crucial role of the membrane interactions. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 4533-4537 (1996)
- [6] Berret J.-F., Roux D. C, Porte G., Lindner P., Shear-induced isotropic-to-nematic phase transition in equilibrium polymers. *Europhysics Letters*, 25, 521-526 (1994)
- [7] Roux D.C., Berret J.-B., Porte G., Peuvrel-Disdier E. Shear-induced orientations and textures of nematic wormlike micelles. *Macromolecules*, 28, 1681-1687 (1995)
- [8] Marrucci G. Rheology of liquid crystalline polymers. *Pure & Applied Chemistry*, 57, 1545-1552 (1985)

Morphologie et propriétés viscoélastiques des nanocomposites PP/TiO₂ préparés par procédé sol-gel

W. Bahloul, V. Bounor-Legaré, L. David, P. Cassagnau

Ingénierie des Matériaux Polymères. Unité mixte de recherche CNRS UMR 5223, Inter-établissements Insa Lyon, Université Lyon 1 et Université de St Etienne

Abstract : PP/TiO₂ nanocomposites were prepared from an original method based on the hydrolysis-condensation (sol-gel method) reactions of titanium alkoxide inorganic precursor premixed with PP under molten conditions. Nanocomposites with a mean diameter of primary particles lower than 5nm were then prepared. The TiO₂ particle dispersion in the PP matrix was characterized over a wide length scale from the combination of small angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM) and linear viscoelasticity of molten nanocomposites. As a result, a fractal structure of these particles was highlighted at the highest concentration ($\varphi_r \geq 0.014$) with a characteristic aggregation size $d_{agg} \approx 130\text{nm}$.

The relationships between fractal structure and linear viscoelastic have been discussed from the main works of the literature on the reinforcement of nanocomposites. The drastic alteration of the terminal relaxation zone (solid-like behaviour) is correlated to the formation of an aggregate-particle network. The study of the non linear viscoelastic behaviour (Payne effect) agrees qualitatively with this reinforcement mechanism.

To learn more: Bahloul *et al*; J Polym Sci: Polym Phys., 48, 1213–1222 (2010)

Keywords : nanocomposites; nanoparticles; rheology; viscoelastic properties

1. Introduction

Nanocomposite materials have been intensively studied from both academic and industrial viewpoints in the last few years. The most important parameters controlling properties of these materials are related to the dispersion of inorganic fillers. When adequately dispersed, small amount of inorganic fillers can drastically improve properties of the composite material, such as mechanical performance, flame retardance, chemical resistance, dimensional stability, or gas permeability.

However, even if numerous processes have been developed to synthesize nanoparticles, many problems are encountered during processing for the dispersion of these nanofillers in polymer matrix and more particularly in molten conditions. An original way to overcome these problems is to synthesize the inorganic filler in situ in the polymer matrix by sol-gel methods. The sol-gel process is based upon hydrolysis-condensation reactions of a metal alkoxide. This process leads to an inorganic network that causes the formation of nanoparticles and the dispersion of inorganic fillers throughout the polymer matrix. For example, the sol-gel method has already been reported for the preparation of nanocomposites based silicone rubber, polyisobutylene and several diene rubbers. Nevertheless, this method is suitable usually for amorphous polymers (rubbers and elastomers) since this method is based on the polymer swelling by the inorganic precursor solution.

More recently, our group studied the preparation of nanocomposites and hybrids PP/SiO₂ by sol gel method

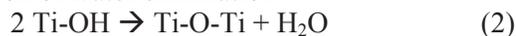
from hydrolysis condensation in hot water of a alkoxy silane phase (tetrapropoxysilane, TPOS) pre-dispersed in PP under molten condition. On the other hand, several works have been published on the efficiency of the sol-gel process in the production of high-quality titanium dioxide from titanium alkoxides precursor. Actually, the control of the size and dispersion of TiO₂ particles are of interest for specific applications such as photovoltaic and biocide materials.

The sol-gel chemistry is based on the hydrolysis and condensation reactions of metal alkoxides, M(OR)_n: where M is a metal ion and R an alkyl group (R = Me, Et . . .). In the case of titanium, hydrolysis leads to the formation of Ti-OH groups:



The condensation reactions lead to the formation of oxo bridges, Ti-O-Ti represented by the following reactions:

Oxalation or water elimination



And alcoxalation or alcohol elimination



Finally, the overall generalized reaction can be written as:



Although many papers have reported on the in situ generation of inorganic fillers by sol-gel methods, few works have been addressed the morphology of the inorganic phase at different scales.

On the other hand, there is still a debate [1] in the open literature on the origin of the enhancement of the nanocomposites properties such as the mechanical reinforcement. Such a debate has been clearly introduced

by Jouault et al [2] in their recent paper by describing the two main contributions. In few words, the first one is based on the idea that the nanoparticles form a connected network with a fractal arrangement at the different length scale. The second one is attributed to the interface between particle and filler and the associated mechanisms of adsorption-desorption and/or occluded chain confinement (Bound rubber). From their results obtained on well-dispersed fractal aggregate based on Polystyrene-Silica models, the authors came to the conclusion that the formation of connected particles is the first order mechanism above the percolation threshold of the particles. For volume fraction lower than this percolation threshold the filler-matrix interaction is the dominant mechanism.

In the present work, we briefly present in the experimental part the method for in situ generation of TiO₂ inorganic particles in a semi-crystalline polymer (PP). Second, we will characterize this filler dispersion in the PP matrix over a wide length range through the combination of small angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM) and linear viscoelasticity in molten conditions. Finally, the relationships between fractal structure and viscoelasticity, including non linear behaviour (Peano effect) will be discussed from the comparison of PP nanocomposites filled with TiO₂ conventional fillers.

2. Experimental part

First of all, titanium n-butoxide was mixed with PP under molten conditions in a co-rotating twin screw extruder (Leistritz LSM30-34, D=34 mm, L/D =34.5). The processing parameters were set as following: Temperature T=200°C, screw speed N=200rpm, flow rate=3kg.h⁻¹. Under these processing conditions, 10, 20 and 30 wt% of titanium n-butoxide were mixed with PP in order to achieve TiO₂ concentrations of 2.9, 6 and 9.3%wt respectively in PP/TiO₂ nanocomposites. At the die exit of the extruder the extent of the hydrolysis was higher than 70% and fine particles dispersed in PP were observed by TEM analysis. In order to complete the hydrolysis/condensation process, the samples were placed in hot water (T=80°C) for three days. According to our previous work, the hydrolysis-condensation reaction of the inorganic phase is then completed. These samples were named I-2.9TiO₂, I-6TiO₂ and I-9.3TiO₂ respectively.

For a comparative purpose, anatase TiO₂ particles were mixed with molten PP in the same twin screw extruder under the same processing conditions. Two samples were

prepared at the TiO₂ concentrations of 3 and 9%wt (II-3TiO₂ and II-9TiO₂ respectively).

3. Result and Discussion

3.1. Morphology: The morphology of PP/TiO₂ composite samples has been investigated by SAXS and TEM microscopy. SAXS experiments were performed at high temperature (T=200°C) above the melting temperature of the PP matrix. **Fig 1** shows the variation (log-log plot) of the scattering intensity I versus the scattering vector q for I-2.9TiO₂ and I-9.3TiO₂ samples.

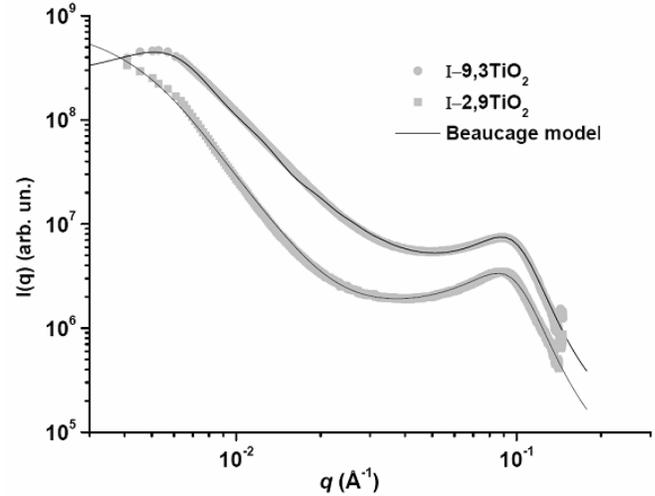


Figure 1: SAXS data for I-2.9TiO₂ and I-9.3TiO₂ nanocomposites

The scattered patterns exhibit $I \propto q^{-1.5}$ and $I \propto q^{-3.5}$ power law scattering in the low q region for these both samples respectively. We relate this scattering behaviour with the fractal morphology of aggregates of TiO₂ particle. Accordingly, the scattering intensity in SAXS is given by the power law

$$I \propto q^{-d_f} \quad (5)$$

Where d_f is the fractal dimension of the aggregates. In this view, the fractal is defined as a homogeneous or self-similar structure in a space over a wide range of space size. According to fractal theory of aggregation the exponent $d_f = 1.5$ corresponds to a mass fractal structure and an exponent $d_f = 3.5$ corresponds to a surface fractal structure. These types of results have been argued to be linked to the fractal nature of scattering objects. Generally speaking, a lower value of d_f suggests a fractal structure. These results are in agreement with the viscoelastic experiments (see next part) which will show that the weight concentration of the percolation threshold for the connectivity of clusters is just below 6%wt.

Consequently, the I-2.9TiO₂ sample ($d_f = 1.5$) is not percolated whereas the TiO₂ particles of the I-9.3TiO₂ sample ($d_f = 3.5$) form a connected network.

On the other hand, the appearance of a pronounced correlation peak in the high q range for both systems is related to a characteristic spacing between aggregates or primary particles, and can be estimated according to Bragg's law as:

$$d_i = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (6)$$

At TiO₂ concentration of 2.9 and 9.3 wt% in polypropylene matrix, the characteristic distance of 7.8nm ($q_{\max} \approx 0.08 \text{ \AA}^{-1}$) cannot correspond to a distance between aggregates but rather to a distance between primary TiO₂ particles within the aggregate. This is in agreement with TEM micrographs that showed a fine dispersion of few nanometers TiO₂ particles. Furthermore larger scale structure (aggregates) have been observed at the nanometric scale. This structure is confirmed by SAXS at low q range, the appearance of a maximum at $q \approx 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ can be attributed to a distance or interaction between aggregates. The aggregate correlation distance, d_{aggr} , can be then estimated according to the Bragg's law (Equ 6), we finally found $d_{\text{aggr}} \approx 130\text{nm}$.

Conversely, at the low concentration of filler (I-2.9TiO₂) only a shoulder at low q values is observed due to the absence of strong inter-aggregate correlation in the investigated q range, i.e. absence of percolation. Such a morphological picture is in agreement with rheological properties (see below) from which the inorganic filler concentration at the percolation threshold is lower than 6%wt (volume fraction ≈ 0.014).

On the other hand, d_{aggr} can be calculated according to the following equation:

$$N_{\text{aggr}} = \frac{\varphi_r d_{\text{aggr}}^3}{V_{\text{Ti}}} \quad (7)$$

where N_{aggr} is the aggregation number (number of nanoparticles per aggregate) and V_{Ti} is the volume of primary TiO₂ particle. From the results, it can be concluded that the TiO₂ primary particles have a nano-size diameter lower than 5nm. Furthermore, regarding the I-9.3TiO₂ sample ($\varphi_r = 0.0225$) the characteristic aggregation size is d_{aggr} is 130 nm leading to an aggregation number $N_{\text{aggr}} = 393$.

3.2. Linear Viscoelasticity:

Fig 2 shows a clear modification of the viscoelastic behavior of in situ PP/TiO₂ nanocomposites (I-2.9TiO₂, I-6TiO₂ and I-9.3TiO₂).

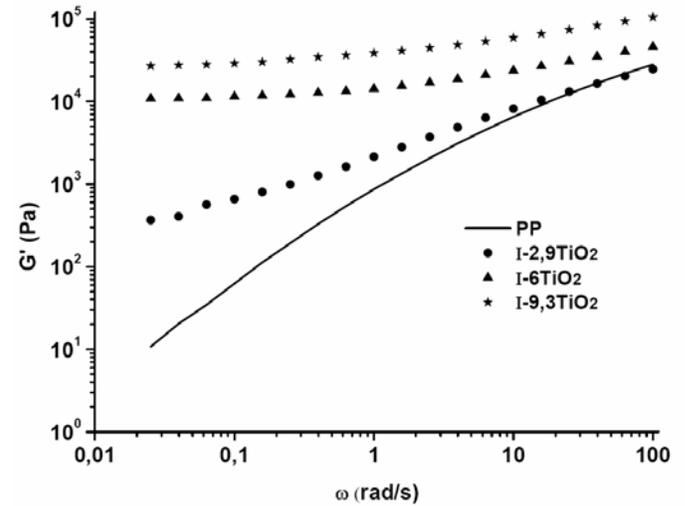


Figure 2: Viscoelasticity behaviour of PP/TiO₂ nanocomposites ($T=200^\circ\text{C}$)

More precisely, this figure shows that the terminal relaxation zone (Variation of the storage modulus G') of the nanocomposites has been strongly altered. For the highest concentration of in situ generated TiO₂ particles (I-6TiO₂ and I-9.3TiO₂ samples) the viscoelastic behaviour does not show any terminal flow zone, the elastic character of this suspension becomes predominant at low frequencies with the appearance of a secondary plateau ($G' \approx 1 \times 10^4$ Pa and 3×10^4 Pa respectively). Actually, these nanocomposites show a solid-like behavior response which includes a non-terminal zone of relaxation leading to apparent yield stress and a shear-thinning dependence on viscosity. Generally two main contributions to this spectacular reinforcement at low particle concentrations are admitted in literature, even if these two contributions are presented to be opposable. From the recent developments in the rheology of silica and organo-clays nanocomposites we discussed both contributions in a previous review [1]. Actually, two mechanisms, filler/filler and filler/polymer matrix interactions can explain the solid-like behaviour and the non-linearity phenomenon (Payne effect). From the study of PP/TiO₂ samples that have been in situ synthesized from PP of low molar mass, it can be finally concluded that the particle-particle interaction is the dominant mechanism in the present nanocomposites through the TiO₂ fractal nanostructure.

3.3. Non-linearity:

Dynamic strain sweep test was applied to nanocomposite samples in order to characterize strain dependence of the viscoelastic properties and to determine the linear viscoelastic region associated to the Payne effect⁵¹. Since the storage modulus (G') is a more sensitive rheological function than the loss modulus (G'') to the structural changes of the nanocomposites we will first focus our discussion on the dependence of storage modulus (G') versus the strain amplitude ($\gamma\%$). The figure 3 (Insert plot: variation of G'/G'_0) shows the variation of the storage modulus versus the strain at different concentrations of in situ generated TiO_2 particles.

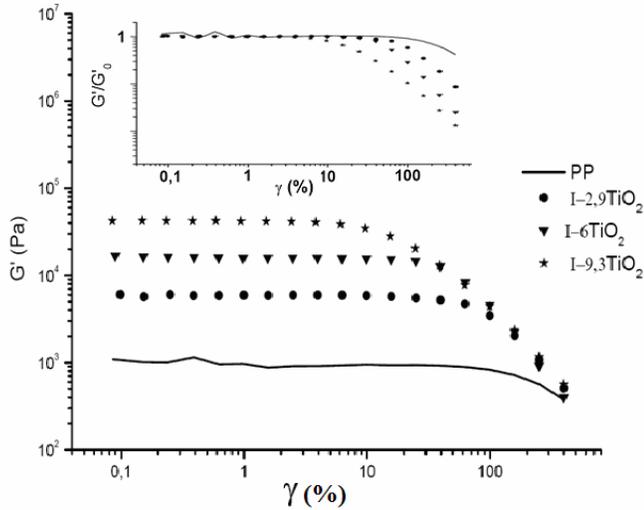


Figure 3: Variation of storage modulus versus strain amplitude (Payne effect) for PP/ TiO_2 nanocomposites. $T=200^\circ\text{C}$

As expected the deviation from the linear viscoelastic behaviour for the I-2.9 TiO_2 , I-6 TiO_2 and I-9.3 TiO_2 samples starts at lower strains than the PP matrix. This behaviour was not observed for micro-composites (II-6 TiO_2 and II-9 TiO_2). The critical strain γ_c characterizes the deviation from the linear to non-linear regimes and was experimentally determined as the strain value at the storage modulus equal to 90% of the plateau modulus ($0.9G'_0$). In the strain range investigated (from 0.1 to 600 %) the critical strain depends on the TiO_2 particles concentration according to the following power law:

$$\gamma_c \propto \phi_r^{-0.75} \quad (8)$$

Regarding the variation of the limit of linearity γ_c , Rueb and Zuloski [3] pointed out that this exponent is strongly dependent on the interparticles force, and obtained values ranging from 0.7 and 4 for aggregate silica particles.

Generally, a power law close to $\gamma_c \propto \phi^{-1}$ has been reported in many works for aggregates of spherical primary particles. These observations support the idea that the moduli and the strain limit of linearity are related to the fraction of particles contributing to the fractal structure.

4. Conclusion

We used an original method based on the in situ generation of TiO_2 inorganic particles in a polypropylene matrix to study the enhancement of the nanocomposites properties. PP/ TiO_2 nanocomposites were prepared from the hydrolysis-condensation (sol-gel method) of titanium n-butoxide (inorganic precursor) premixed with PP under molten conditions. The TiO_2 particle dispersion in the PP matrix was characterized over a wide length scale through the combination of small angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM) and linear viscoelasticity of molten nanocomposites.

As shown by TEM and SAXS, this new method of nanocomposite preparation allowed us to synthesize TiO_2 primary particles with a mean diameter lower than 5nm. Furthermore a fractal structure of these particles at the highest concentrations ($\phi_r \geq 0.014$) with a characteristic aggregate size $d_{\text{aggr}} \approx 130\text{nm}$ was observed.

The relationships between fractal structure and linear viscoelastic have been discussed from the main works of the literature on the reinforcement of nanocomposites. The appearance of a second plateau modulus at low frequency (slightly dependent on the length of the matrix chains) is mainly correlated to the formation of an aggregate-particle network. The present study confirms the most recent work published by Jouault et al. on well-defined fractal aggregates based on Polystyrene-Silica nanocomposites. The study of the non linear viscoelastic behaviour (Payne effect) agrees qualitatively with this reinforcement mechanism.

References

- [1] Cassagnau, P. *Polymer*. **2008**, 49, 2183-2196
- [2] Jouault, N.; Vallat, P.; Dalmas, F.; Said, S.; Jestin, J.; Boué, F. *Macromolecules*. **2009**, 42, 2031-2040
- [3] Rueb, C.J.; Zucoski, C.F. *J Rheol*. **1997**, 41, 197-218

Influence of Viscosity-Modifying Admixtures on the Thixotropic Behaviour of Cement Pastes

R. Bouras^(a), M. Chaouche^(b), and S. Kaci^(a)

^(a) *Laboratoire de Modélisation expérimentale et numérique des matériaux et structures de Génie Civil (LaMoMS), université Mouloud Mammeri de TiziOuzou*

^(b) *LMT-Cachan, Ecole Normale Supérieure de Cachan/CNRS/ PRES UniverSud Paris
61, Av. du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex-FRANCE*

1. Introduction

Viscosity-modifying admixtures (VMAs) are often used in mix-design of highly fluid cementitious materials, including self-compacting concretes (SCCs), pumpable concretes, etc., to avoid solid-liquid separation and to improve the robustness of the formulation. That is the primary objective when using these admixtures.

A number of authors pointed out that self-compacting concretes (SCCs) show highly thixotropic properties [8-10], without however reporting clear experimental results. Thixotropy is often a crucial property for building materials. Thixotropy may reveal advantageous, and sometime necessary, for the application process of the material. This is the case for instance for paints or rendering mortars. On the other hand, thixotropy may be undesirable for instance when dealing with the process of successive concreting. The influence of mix-design of such material on their thixotropic behaviour is then a crucial issue. In the present study this rheological property is quantitatively investigated. We consider both microstructure breakage at a high shear rate and rebuild up at rest.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

The composition of the cement paste is reported in Table 1. The composition reported in this table corresponds to the reference paste, which is used in practice to proportion self-levelling concretes. Here we consider the change in the rheological properties when varying the concentration by weight of the VMA. Then, 4 other pastes are prepared by increasing or decreasing the VMA dosage rate. The 5 cement pastes considered are then: REF (reference paste), REF-50 (obtained by dividing the VMA dosage rate by 2), REF-100 (without VMA), REF+50 (obtained by increasing the reference dosage rate by 50%) and REF+100 (obtained by increasing the reference dosage rate by 100%).

cement (g)	filler (g)	water (g)	SuperPlastizer (SP) (g)	VMA (g)
1000	330	300	7	2

Table 1 : Composition of the cement paste [6-7]

The mixing procedure consists of the same set of steps for all the pastes considered in order to improve the reproducibility of the tests. A laboratory paddle-pan mixer is used. The total duration of mixing is quite high (11.5 min) to insure homogeneous suspensions. The mixing procedure is described in Table 2.

Step	Cement+filler	Water+SP +VMA Addition	Mixing at low speed (95 RPM)	Mixing at high speed (165 RPM)
Duration of mixing (min)	5	0.5	4	2

Table 2 : Mixing procedure

2.2. Rheological measurements

2.2.1 Apparatus

The rheological measurements were performed using a stress-controlled shear rheometer equipped with the vane geometry (Fig. 1). In such geometry, the tested material is not subjected to a uniform shear rate. This condition is usually required in rheological experiments in order to measure actual material properties, and to get a simple relationship between the measured torque/rotational velocity and the shear-stress/shear-rate. Vane geometry is nevertheless recognized to be appropriate for granular suspensions such as mortars [11-12] since slippage can be avoided and the material is sheared in volume.

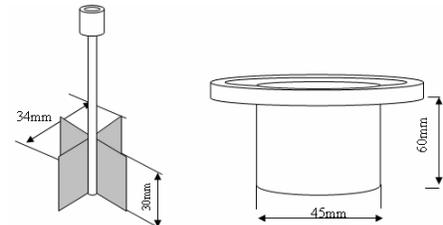


Fig. 1. : Rheological measurement system : a) vane, b) inner cylinder.

The shear-rate and the shear-stress are inferred from the torque and the rotational velocity of the vane by calibrating with a Newtonian fluid.

The temperature was regulated at 25°C (to within 0.1°C) thanks to a circulating water system. In order to prevent evaporation of the paste's water the measurement system was sealed.

2.2.2 Measurement procedure

All the rheological measurements were undertaken during the induction period during which the hydration rate of the cement is very low and may have non-significant influence on rheology. In order to check that this was actually the case, two successive and same rheological measurements with the same sample were performed, indicating that there was no irreversible transformation (hydration) of the material up to 2 hours. The fact that the induction period is so long is due to the presence of the organic phases, including the SP and the VMA. Before starting measurements, the samples are pre-sheared at 200 s^{-1} and then hold at rest during 1 min.

The steady state rheograms (shear-stress versus shear-rate) are determined by subjecting the material to cycles of increase-decrease of shear-rate. An approximate steady state is obtained within 4-5 loops. The flow curves reported here correspond to the descendant branch of the last loop. For each paste, the rheological parameters reported here correspond to average values over at least 5 tests undertaken using a freshly prepared sample.

The transient behaviour is considered separately in details here. Figure 2 represents the flow path used to investigate the break down at high shear rates and rebuild up at rest. In order to mimic rebuilding at rest (to fit the precise definition of thixotropy), the material is subjected to a very low shear-rate (0.01 s^{-1}) during this period.

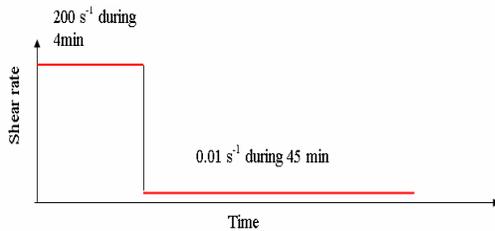


Fig. 2. : Flow path used to consider transient properties (thixotropy), including breakdown at a high shear rate and rebuild up at rest (very low shear rate).

3. Results and discussion

3.1 Thixotropic behaviour

Figure 3 represents the temporal evolution of the stress when the paste is subjected to a relatively high shear-rate (200 s^{-1}), corresponding the breakdown of the microstructure. As it can be seen in Figure 3, the breakdown kinetics can be fairly well fitted by the sum of two exponentials in the case of pastes containing VMA. The correlation coefficient of the fit is in all cases very close to 1 (0.999...). For pastes without VMA a simple exponential decay turned out to be enough to account for the breakdown kinetics.

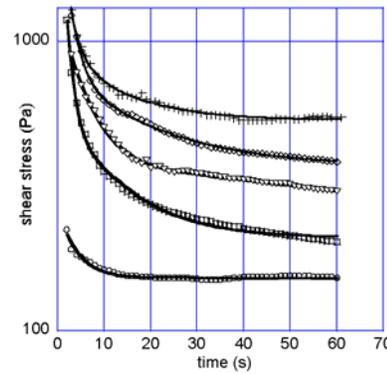


Fig. 3. : Evolution of the stress versus time for different VMA dosage rates at a relatively high shear rate (200 s^{-1}), representing the microstructure break down. The continuous lines correspond to the best fit with the sum of two exponentials. (○) REF-100, (□) REF-50, (▽) REF, (◇) REF+50, (+) REF+100.

The breakdown kinetics of the pastes devoid of VMA can be understood in terms of a competition between shear-induced breakage of cement and filler aggregates and Brownian induced aggregation of the colloidal part of the particles. In the presence of VMA, the polymer is subject, on one hand, to alignment and disentanglement under flow and, on the other hand, to relaxation towards maximum entropy due Brownian motion. Due to the very high molecular weight of the VMA polymer (order of millions), its average relaxation time would be quite high. One can then assume that the breakdown dynamics is governed by two main characteristic times. Then it is straightforward to show, using a basic thixotropy model, that the temporal evolution of the stress can be modelled by the sum of two exponentials in agreement with the experimental results reported in Fig. 3.

A large number of more or less sophisticated models for thixotropy have been reported in the literature [10-16]. To deal with thixotropy the simplest model has to contain at least a parameter λ that characterises the degree of interconnection of the material's microstructure at a given time and shear rate. The precise physical meaning of λ depends upon the actual microstructure evolving under flow and that has significant effects on the measured rheological property (yield stress, apparent viscosity, etc.). In general it is assumed that $\lambda=0$ for a fully broken down microstructure and $\lambda=1$ when the microstructure is fully built up. The evolution of the parameter λ is governed by the competition between the microstructure rebuild up, that takes place with a characteristic time τ , and the microstructure breakdown whose kinetics can be assumed to be proportional to the shear-rate.

Our experimental results (Fig. 3), as discussed above, strongly suggest that the rebuild up kinetics would be governed by at least two different characteristic times τ_g and τ_p , corresponding respectively to the granular and the polymer (VMA) average relaxation times. The fact that we have only one characteristic time to account for breakdown kinetics of the paste without VMA supports this vision. We can then write down the following kinetic equation for the structural parameter λ

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_p} - \lambda\dot{\gamma}. \quad (1)$$

This corresponds to the simplest model for thixotropy as proposed many years ago by Moore [17]. In particular, this simple model does not take into account eventual shear-induced aggregation. More sophisticated model can be used [18-20], however Equation (1) is enough for a qualitative interpretation of our experimental results.

For a given shear-rate, the stress σ can be assumed to scale to a first approximation with the parameter λ . That is: $\sigma = \alpha\lambda = \alpha(\lambda_g + \lambda_p)$, where α is a constant and the indexes g and p refer respectively to the granular and polymer contributions to the degree of microstructure interconnection. Solving Equation 1 leads then to the transient behaviour of the stress:

$$\sigma = \sigma_g + \sigma_p = \sigma_g^0 + (\sigma_g^0 - \sigma_g^\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau_g}\right) + \sigma_p^0 + (\sigma_p^0 - \sigma_p^\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)$$

where the superscripts 0 and ∞ refer respectively to the initial and steady state values of the stress.

	τ_g (s)	τ_p (s)	τ_r (s)
REF-100	3,77	-	2382,10
REF-50	1,30	11,64	1062,20
REF	0,77	7,50	760,28
REF+50	2,20	17,95	642,29
REF+100	1,95	12,43	555,09

Table 3 : Characteristic times for breakdown and that of rebuild up for different dosage rates of VMA.

The best fit of the experimental stress relaxation leads to the values of the relaxation times for the different pastes considered. They are reported in Table 3. One can notice that the polymer relaxation times are an order of magnitude higher than the granular ones. This can be expected since the molecular weight of the polymer is very high. The evolution of the relaxation times for microstructure breakage is not monotonous. One can observe a minimum value for the reference paste. The reason of such evolution of microstructure breakdown kinetics as a function of VMA content is not clear. This point deserves more investigation.

Figure 5 represents a typical temporal evolution of the stress (representing the microstructure rebuild up) when the paste is hold at rest (very low shear rate) following shearing at a high shear-rate (200 s^{-1}). The example in Figure 4 corresponds to the reference paste. The results for the other pastes are similar.

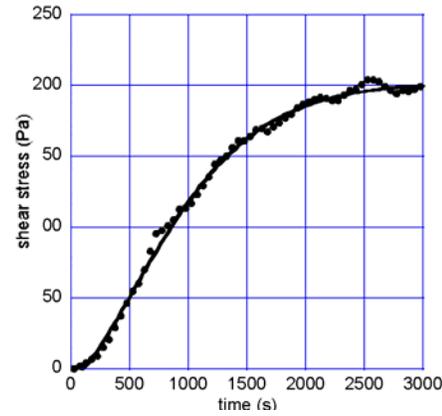


Fig. 4. : Typical temporal evolution of the stress at a very small shear rate (0.01 s^{-1}) representing the microstructure rebuild up after break down at a high shear rate (200 s^{-1}). The continuous line corresponds to the best fit with a stretched exponential.

In contrast with breakage the rebuild up kinetics cannot be described by the sum of two exponentials. In this case a stretched exponential is more suitable to fit the stress growth curves. A stretched exponential is akin to processes involving a whole distribution of relaxation times. One can understand physically such a behaviour by the fact that since the paste is subjected to a very low shear rate a full distribution of relaxation times may be mobilized, including those corresponding to the grains and the polymer chains. During the break down process only relaxation times on the order (or smaller) of the characteristic time of flow (inverse of applied shear-rate) may be mobilized. Stretched exponential response of thixotropic fluids has already been reported in the literature [10].

Once again a simple model of thixotropy, including an infinite set of independent relaxation times, can be used to account for a stretched exponential behaviour of the structure rebuild up.

The best fit of the experimental curves with stretched exponentials leads the characteristic times (τ_r) of the rebuild up process, that is:

$$\sigma(t) = \sigma_\infty + (\sigma_0 - \sigma_\infty) \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_r}\right)^\alpha\right] \quad (3)$$

where σ_∞ and σ_0 are respectively the equilibrium and the initial stresses.

The evolution of rebuild up characteristic time for different dosage rates of VMA is reported in Table 3. Our experimental results clearly show that the VMA speeds up the rebuild up properties of the paste. The physical interpretation of this result is not straightforward and needs further investigation. In practise VMAs are sometimes referred to as thixotropic agents, our experimental results confirm that in a more quantitative way.

3. Conclusion

The rheological behaviour of cement pastes involved in mix-design of highly fluid concretes was investigated experimentally. In particular the influence of VMAs on the rheological properties was considered. The influence of the VMA on thixotropic behaviour was investigated by considering breakdown kinetics under high rates and rebuild up at rest or very low shear-rate. It was found that the breakdown kinetics was governed by two main characteristic times (the relaxation curves could be fitted with the sum of two exponentials) which differ by an order of magnitude. This was attributed to the two different constituents of paste, namely the VMA polymer and the granular phase, whose relaxation dynamics would take place at quite different timescales.

On the other hand, the rebuild up kinetics was found to follow a stretched exponential-like process. This was attributed to the fact that, at rest or very low shear-rate, a large set of relaxation times, including those corresponding to the polymer and the grains, may be mobilized.

4. References

- [1] V. A. Ghio, P. J. M. Monteiro and L. A. Demsetz. The rheology of fresh cement paste containing polysaccharide gums. *Cement and Concrete Research*, **24** (1994) (2), 1994, pp. 243-249.
- [2] M. Sonebi. Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash. *Cement and Concrete Research* **36** (2006) (9), pp. 1609-1618.
- [3] M. Saric-Coric, K. H. Khayat and A. Tagnit-Hamou. Performance characteristics of cement grouts made with various combinations of high-range water reducer and cellulosebased viscosity modifier. *Cement and Concrete Research*, **33** (2003) (12), pp. 1999-2008.
- [4] L. D'Aloia Schwartzentruber, R. Le Roy and J. Cordin. Rheological behaviour of fresh cement pastes formulated from a Self Compacting Concrete (SCC). *Cement and Concrete Research*, **36** (2006) 7, pp. 1203-1213.
- [5] K. H. Khayat. Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials — An overview. *Cement and Concrete Composites* **20** (1998) 2-3, pp. 171-188.
- [6] J. Ambroise and J. Péra. Private communication.
- [7] T.H. Phan, M. chaouche and M. Moranville. Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes. *Cement & Concrete Research*, **36** (2006) (10), pp. 1807-1813.
- [8] J. E. Wallevik. Thixotropic investigation on cement paste: Experimental and numerical approach. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **132** (2005) (1-3), pp. 86-99.
- [9] Feys D, Verhoeven R, DeSchutter G: Evaluation of time independent rheological models applicable to fresh Self-Compacting Concrete, *Appl. Rheol.* **17** (2007) 56244.
- [10] N. Roussel, R. Leroy, P. Coussot. Thixotropy modeling at local and macroscopic scale. *J. Non Newtonian Fluid Mech.* **117** (2004) 85-95.
- [11] Howard A. Barnes. Thixotropy - a review. *J. Non Newtonian Fluid Mech.* **70** (1997) 1-33
- [12] Stokes J.R. and Telford J.H. Measuring the yield behaviour of structured fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* **124** (2004) (1-3), pp. 137-146.
- [13] Elton Bauer, Jose G.G. de Sousa, Elvio A. Guimarães and Francisco Gabriel S. Silva. Study of the laboratory Vane test on mortars. *Building and Environment*, **42** (2007) (1), pp. 86-92.
- [14] Jarny S, Roussel N, LeRoy R, Coussot P: Thixotropic behavior of fresh cement pastes from inclined plane flow measurements, *Appl. Rheol.* **18** (2008) 14251.
- [15] Galindo-Rosales F. J., Rubio-Hermades F. J. Structural breakdown and build-up in bentonite dispersion. *Applied Clay science* **33** (2006) 109-115.
- [16] Ashutos Mujundar, Antony N. Beris, Arthur B. Metzner. Transient phenomena in thixotropic systems. *J. Non Newtonian fluid Mech.* **102** (2002) 157-178.
- [17] F. Moore. The rheology of ceramic slips and bodies. *Fran. Br. Ceramic Soc.* **58**. (1959) 470 – 494.
- [18] C. Tiu, D. V. Boger. Complete rheological characterization of time dependent food products, *J. Texture Stud.* **5** 51974) 328 – 338.
- [19] D. De. Kee, R. K. Code, C. Turcotte, Flow properties of time dependent Foodstuffs, *J. Rheol.* **27** (1983) 581 – 604.
- [20] A. Alessandrini, B. Cautin, R. Lapasin, A. Papo. Phenomenological description of the thixotropic behavior of gypsum plaster pastes. *Rheol. Acta* **24** (1985) 617 – 622.
- [21] H. A. Barnes. Shear-Thickening ("Dilatancy") in Suspensions of Non aggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids. *Journal of Rheology* **33** (1989) (2), pp. 329-366.
- [22] M. Cyr, C. Legrand and M. Mouret. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives. *Cement and Concrete Research* **30** (2000) (9), pp. 1477–1483.
- [23] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons, Ltd. (2003).
- [24] S. G. Hatzikiriakos and D. Vlassopoulos Brownian dynamics simulations of shearthickening in dilute polymer solutions. *Rheologica Acta* **35** (1996) (3), pp. 274-287.

Rhéologie de suspensions concentrées de sulfate de calcium

A. Pierre⁽¹⁾⁽²⁾, C. Lanos⁽²⁾, P. Estellé⁽²⁾, C. Baux⁽¹⁾

(1) K&Co (2)UEB - LGCGM, Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie, INSA-IUT, Rennes. Email : alexandre.pierre@kandco.eu

Résumé : L'introduction de fluidifiants dans la formulation de suspensions concentrées (particules minérales et eau) destinées à la fabrication d'éléments constructifs permet d'obtenir des mélanges fluides, facilement moulables, tout en diminuant la quantité d'eau nécessaire à la mise en forme. Parmi les produits fluidifiants, tensio-actifs, superplastifiants, nous retenons le type polycarboxylate dont les effets rhéologiques seront étudiés ici sur des suspensions concentrées de sulfate de calcium. L'évaluation du seuil de mise en écoulement de ce type de suspension est indispensable dans le cadre d'une procédure d'optimisation de la formulation en milieu industriel. Le recours à une technique expérimentale simple et pertinente est préférable. Afin de sélectionner le test le plus adapté, on se propose d'évaluer le seuil de mise en écoulement de pâtes adjuvantées au moyen de différents tests et d'étudier l'évolution du seuil de mise en écoulement en fonction de la concentration de l'adjuvant étudié.

Mots-clé : Rhéométrie, suspensions concentrées, sulfate de calcium.

1. Introduction

L'intérêt de l'introduction de superplastifiants dans la formulation de mélanges minéraux destinés à la construction est d'obtenir des pâtes plus fluides, plus malléables, tout en diminuant la quantité d'eau nécessaire à la mise en forme. Outre une rhéologie plus adaptée, ces ajustements de composition procurent de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure durabilité au matériau durci, porosité et perméabilité étant réduites. Parmi les produits superplastifiants couramment exploités, on note la présence des polycarboxylates, type d'adjuvants amené à remplacer les produits à base de polyméamines et polynaphtalènes sulfonés dont l'usage est à terme condamné par l'évolution des normes sanitaires (norme REACH [1]).

La rhéologie des pâtes minérales adjuvantées avec des polycarboxylates est abordée dans cette étude en exploitant plusieurs techniques de mesures rhéologiques. L'étude porte essentiellement sur des pâtes de sulfate de calcium, d'eau et d'adjuvants en solution. La discussion est focalisée sur la mesure du seuil de mise en écoulement de ces mélanges. L'évaluation de ce paramètre à partir de mesures obtenues en exploitant une technique expérimentale simple et adaptée reste indispensable dans le cadre d'une procédure d'optimisation de formulation en milieu industriel. Le seuil des suspensions est ici identifié à l'aide des techniques de mesures rhéologiques suivantes : rhéomètre plan/plan; vane test; test d'affaissement. La méthode d'analyse des résultats des différents tests est calée initialement sur un matériau modèle (gel à base de polymère polyacrylique : carbopol).

Cette méthode est ensuite appliquée à différentes suspensions en faisant varier la teneur en adjuvant.

2. Matériaux et méthodes expérimentales

2.1. Matériaux

Le sulfate de calcium utilisé est un liant commercial : du Kerysten[®], fabriqué par la société KandCo. C'est une anhydrite réactive de granulométrie moyenne 7 micromètres. Ce liant minéral est obtenu par cuisson d'un gypse naturel ou synthétique à température plus ou moins élevée (150 à 350°C).

Les polycarboxylates (PCP) sont généralement constitués de longues chaînes et d'éléments d'accrochage sur le support minéral. Ces polymères se fixent sur les grains minéraux et tapissent partiellement ou totalement leur surface, contribuant à modifier les conditions de contact inter-granulaires et favorisant la fluidification en couplant effet défloculant et effet stérique. En présence de sulfate de calcium, ces adjuvants permettent de formuler des suspensions très concentrées (dont la fraction volumique solide peut atteindre 0,75) tout en réduisant fortement le seuil de mise en écoulement.

2.2 Protocole de malaxage

Les suspensions concentrées sont obtenues en mélangeant dans un premier temps l'adjuvant liquide avec l'eau puis en ajoutant la fraction volumique solide pour procéder à un malaxage d'une minute trente secondes. La cuve du malaxeur est ensuite raclée puis la pâte est de nouveau malaxée pendant une minute et trente secondes.

2.2 Techniques expérimentales

Les vane tests sont réalisés avec un rhéomètre Brookfield à géométrie vane (diamètre 20 mm, hauteur 20 mm) à large entrefer. L'essai consiste à cisailier le matériau en imposant une vitesse de rotation de l'outil constante, variant dans cette étude de 0,1 à 1,5 rotations par minute (rpm) pendant 120 secondes. Le seuil de mise en écoulement est interprété comme le maximum de la contrainte de cisaillement s'exerçant sur l'outil [2]. Notons que cette contrainte est calculée par analogie de Couette [3]. Pour l'identification des courbes d'écoulement, un rhéomètre Kinexus (Malvern) est utilisé en exploitant une géométrie plan/plan PU40 mm rugueuse. Une rampe à contrainte ou vitesse de cisaillement est imposée à l'échantillon et sa réponse est enregistrée. Le seuil de mise en écoulement est déduit des enregistrements. Le test d'affaissement est réalisé à l'aide d'un anneau métallique placé sur une plaque de verre plane, mise à niveau et précédemment nettoyée à l'acétone. La géométrie utilisée correspond au test « FLS » [4] généralement utilisé par les plâtriers (diamètre 60 mm, hauteur 50 mm). Lors du test, l'anneau est rempli de pâte juste après le malaxage puis est soulevé manuellement. L'affaissement est libre et la mesure de la hauteur de l'affaissement est réalisée. La relation entre affaissement, volume de pâte et seuil de mise en écoulement, proposé par [5,6], est ici utilisée. Toutes les mesures sont réalisées six minutes après le début du malaxage.

3. Méthodes d'analyse

La méthode d'analyse est construite sur le matériau modèle choisi pour cette étude. Le seuil de mise en écoulement d'un tel gel provient de la formation de structures entre chaînes de polymères. Les enregistrements obtenus avec la géométrie vane sont présentés sur la figure 1.

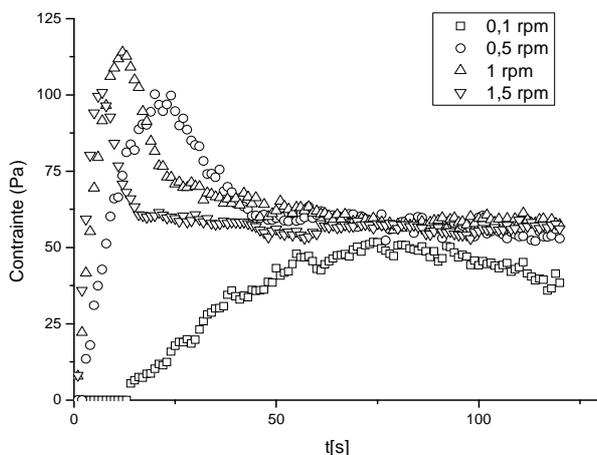


Figure 1. Vane test sur des échantillons de gel. Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de rotation de l'outil.

Les seuils de mise en écoulement obtenus aux vitesses de 0,1, 0,5 et 1 rpm sont compris entre 100 et 110 Pa. A une vitesse de 0,1 rpm, l'évolution de la contrainte ne présente pas de pic au démarrage franchement marqué. A cette vitesse, la mise en écoulement ne peut être clairement identifiée avec la géométrie de pale utilisée ici. L'évaluation du seuil est donc réalisée en prenant la moyenne des trois valeurs maximales obtenues aux vitesses de rotation élevées. Nous obtenons un seuil de mise en écoulement de 105 Pa.

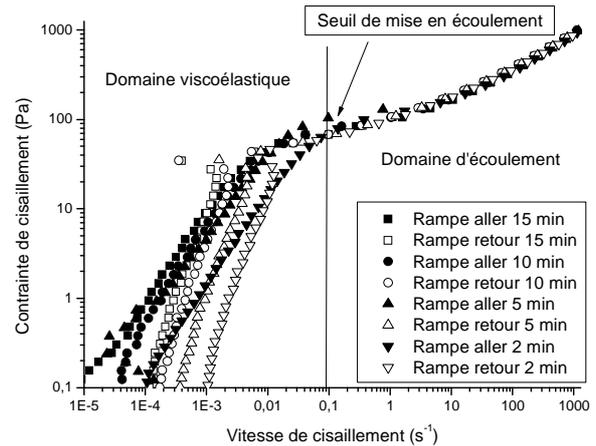


Figure 2. Rhéomètre plan/plan sur des échantillons de gel. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour des rampes en contrainte (0 – 1000 Pa) – durée de rampe de 15 minutes (□), 10 minutes (○), 5 minutes (△), 2 minutes (▽).

Pour les essais au rhéomètre plan/plan, la valeur de contrainte seuil est déterminée en identifiant, sur la courbe, le point de transition entre un domaine d'écoulement et un domaine de déformations réversibles (figure 2). Ici nous obtenons une valeur de 100 Pa. On note sur la figure 2, qu'au-delà du domaine de petites déformations, les courbes d'écoulement de ce fluide à seuil sont superposées, quelles que soient les durées de rampes imposées.

L'évaluation du seuil de mise en écoulement d'un gel reste une donnée bien identifiable expérimentalement en géométrie plan/plan ainsi qu'au vane test. Ces valeurs sont voisines de celle du seuil calculée suite à un essai d'affaissement à l'anneau FLS : 134 Pa. Ce test d'affaissement, très simple à exécuter, semble ainsi donner une évaluation suffisante de la valeur du seuil de mise en écoulement.

4. Application aux pâtes de sulfate de calcium

La méthode d'analyse est appliquée sur des pâtes de Kerysten® de fraction volumique $\phi=0,72$, adjuvantées avec différents pourcentages massiques d'adjuvant (A = 0,25 à 1,5%). Les courbes d'écoulement enregistrées au

vane test sur ces différentes suspensions sont présentées sur la figure 3.

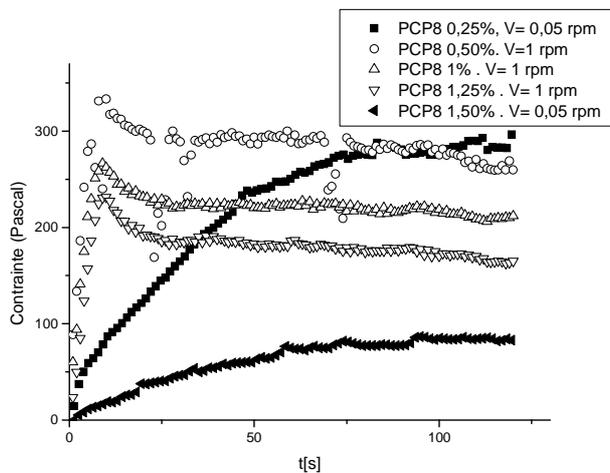


Figure 3. Vane test sur les suspensions de sulfate de calcium, $\phi = 0,72$. Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de rotation de l'outil et du dosage en adjuvant.

A 1 rpm, les courbes présentent un pic, caractéristique du seuil de mise en écoulement, non détectable sur les enregistrements obtenus pour de plus faibles vitesses de rotation d'outil. Le seuil de mise en écoulement diminue en fonction de la teneur en adjuvant.

Les seuils de mise en écoulement des suspensions étudiées peuvent être identifiés sur les courbes d'écoulement obtenus avec le rhéomètre plan-plan. La figure 4 présente les résultats obtenus avec des rampes en contrainte imposée, dont la durée varie de 63 secondes à 137 secondes. L'arrêt de la rampe est conditionné par une forte évolution de la viscosité apparente (détection automatique de l'appareil).

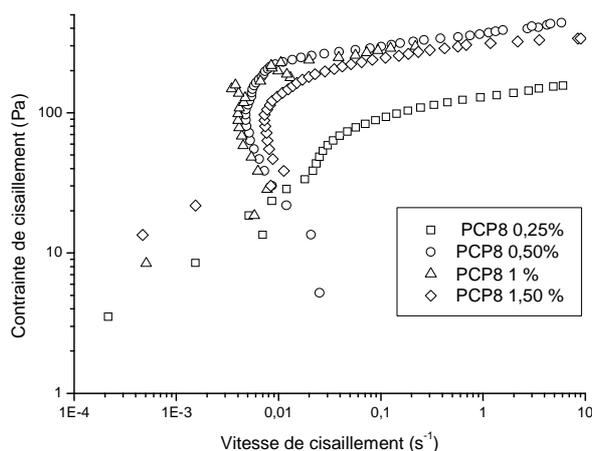


Figure 4. Rhéomètre plan/plan sur une suspension de sulfate de calcium, $\phi = 0,72$ et A variant de 0,25 à 1,5 %. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour des rampes en contrainte (0 – 500 Pa).

En présence de ces suspensions concentrées, l'obtention de réponses stables dans le domaine des petites déformations est difficile. Ce problème métrologique perturbe l'identification des seuils de mise en écoulement.

Néanmoins, si l'on considère les points de changement de courbure pour marquer la transition entre domaine de petite déformation et domaine d'écoulement, nous pouvons identifier une valeur de seuil de mise en écoulement. L'ordre de grandeur de la contrainte mesurée ainsi reste en adéquation avec les données mesurées en rhéométrie vane pour A variant de 0,5 à 1,5% (seuils compris entre 110 et 20 Pa). Pour A= 0,25%, le seuil estimé est très en deçà de la valeur attendue. Il est probable qu'un glissement à l'interface plateau-échantillon soit à l'origine de cet enregistrement difficile à interpréter.

Des tests réalisés au rhéomètre plan – plan en imposant la vitesse de cisaillement sont mis en œuvre afin de voir si l'identification des seuils de mise en écoulement est plus aisée. Les résultats sont présentés sur la figure 5 pour la suspension de sulfate de calcium adjuvantée à 2,5%.

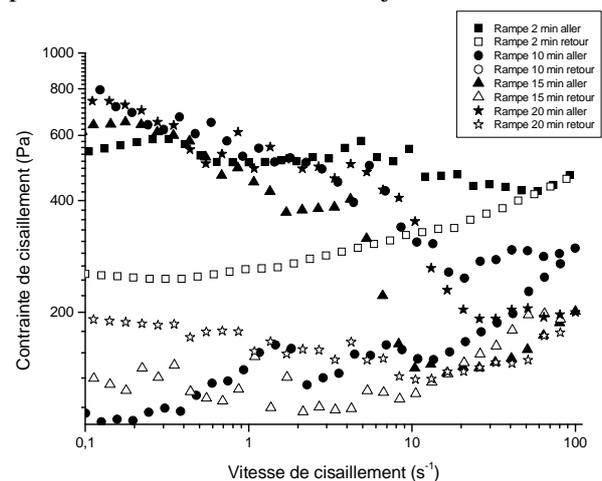


Figure 5. Rhéomètre plan/plan sur une suspension de sulfate de calcium, $\phi = 0,72$ et A = 0,25 %. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour des rampes en vitesse de déformation (0 – 100 s⁻¹) – durée de rampe de 2 à 20 minutes.

La suspension de sulfate de calcium étudiée est bien un fluide à seuil. Les résultats mettent également en évidence l'effet de la durée de sollicitations appliquées sur les courbes d'écoulement. Ce comportement est à l'opposé de celui du gel, fluide à seuil modèle structuré et stable. La dispersion des courbes nous indique l'effet d'une cinétique de structuration/déstructuration de la pâte étudiée au cours de la mesure. On constate visuellement, durant l'essai, que le fluide interstitiel de la solution peut migrer. Ceci induit une hétérogénéité pouvant rendre incohérente l'interprétation de la mesure. En parallèle de ce phénomène de migration, des phénomènes de

glissement aux interfaces peuvent intervenir. Il semble judicieux d'utiliser un temps de mesure court afin de s'affranchir au mieux de ces deux artefacts possibles. Pour une rampe courte réalisée en 2 minutes, le seuil de mise en écoulement mesuré sur la rampe de retour est de 260 Pa.

La figure 6 permet de comparer les valeurs de seuils identifiées avec l'ensemble des essais.

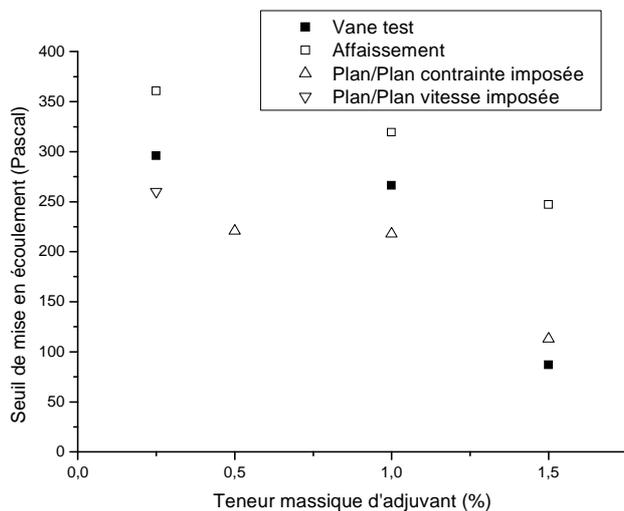


Fig 6. Suspension de sulfate de calcium $\phi = 0,72$ et A variant de 0,25 à 1,5. Comparaison des valeurs de seuil de mise en écoulement obtenues au vane test, avec le rhéomètre plan/plan et par affaissement en fonction de la teneur en adjuvant.

Les tendances des courbes caractéristiques de chacun des essais sont similaires. Comme dans le cas du fluide modèle (gel de carbopol), les seuils estimés par affaissement sont au delà des seuils estimés à l'aide du vane test. L'écart devient très conséquent avec le dosage en adjuvant de 1,5%. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'équation d'estimation du seuil par affaissement proposée par [5,6] n'est plus pertinente et devrait être corrigée pour tenir compte d'un étalement sensible couplé à l'affaissement.

La valeur du seuil estimée avec le rhéomètre plan/plan en imposant la vitesse de cisaillement (pour A=0,25%) est très cohérente avec celle identifiée avec la géométrie vane. Les valeurs de seuil déduites des essais au rhéomètre plan/plan en imposant la contrainte de cisaillement s'avèrent globalement cohérentes avec la tendance générale.

5. Conclusion

Des mesures de seuil d'écoulement ont été réalisées sur des pâtes de sulfate de calcium adjuvantées. Ce paramètre rhéologique, d'une grande importance et richesse d'un point de vue pratique est ici évalué à partir de trois types de tests : vane test, rhéométrie plan/plan, affaissement.

Le vane test a permis d'identifier clairement des seuils de mise en écoulement. Ce test nécessite une vitesse de géométrie suffisante pour faire apparaître un pic de contrainte en début de mesure.

La rhéométrie plan/plan à contrainte imposée ne semble pas pertinente. On lui préfère le protocole à vitesse imposée couplé à une durée de rampe courte. Ce protocole reste à ajuster pour être plus aisément exploitable. En effet, les interactions des grains de sulfate de calcium hydratés au sein des suspensions très concentrées testées génèrent vraisemblablement l'apparition d'un glissement aux interfaces qui pénalise la mesure du seuil.

L'essai d'affaissement reste le test le plus simple pour donner une évaluation du seuil de mise en écoulement mais il sera nécessaire de corriger la relation proposée par [5,6] et relier l'étalement et l'affaissement dans le but d'évaluer plus précisément ce paramètre.

Les résultats mettent en évidence la difficulté d'obtenir des mesures pertinentes en présence de suspensions minérales très concentrées. Les mesures sont en effet compliquées par les effets de structuration relativement rapides de ces pâtes. Toutefois, les mesures réalisées font clairement apparaître la dépendance du seuil de mise en écoulement avec la concentration en adjuvant. Une optimisation de formulation sur la base de critères rhéologiques est donc accessible.

Références

- [1] http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_fr.htm
- [2] Barnes H.A., Nguyen. Q.D.: Rotating vane rheometry-a review, *J. Non Newtonian Fluid Mech.* 98 1-14 (2001).
- [3] Estellé P., Lanos C., Perrot A., Amziane S., Processing the vane shear flow data from Couette analogy, *Applied Rheology*, 18:3, 34037 (2008).
- [4] norme ISO DIN 3050.
- [5] Roussel, N., Coussot, P.: Fifty-cent rheometer for yield stress measurements: From slump to spreading flow, *Journal of Rheology*, 49(3) 705-718 (2005).
- [6] Roussel, N., Coussot, P.: Ecoulements d'affaissement et d'étalement : modélisation, analyse et limites pratiques, *Revue Européenne de Génie Civil*, vol. 10(1), 25-44 (2006).

Cristallisation sous cisaillement de nanocomposites PP/Talcs

Brice Fiorentino, Julien Blanckaert, Véronique Bounor-Legaré, Jannick Duchet-Rumeau,
Jean-Charle Majesté, René Fulchiron

CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-69622, Villeurbanne, France

Résumé : Dans cette étude, des mélanges nanocomposites PP/talcs ont été élaborés en voie fondu à l'aide d'une mini-extrudeuse. Des talcs différents par leur morphologie et leur granulométrie ont été incorporés dans la matrice afin d'étudier l'influence de leur géométrie sur leur état de dispersion. La dispersion et l'orientation des feuillets de talcs ont été caractérisées par microscopie optique à balayage. Le rôle du cisaillement inhérent au procédé de mélangeage a été déterminé sur la cinétique de cristallisation et sur la morphologie nanocomposites résultants. Ces expériences ont été effectuées grâce à une platine de cisaillement Linkam couplée à un microscope optique à lumière polarisée. Elles révèlent l'influence de l'effet nucléant en fonction de la charge, ainsi que celle de la vitesse de cisaillement.

Mots-clé : Nanocomposites, PP, talcs, cisaillement, effet nucléant.

1. Introduction

Le polypropylène (PP), est à l'heure actuelle, un des polymères les plus utilisés. Les applications de polypropylène dans les secteurs de l'automobile, les appareils électroménagers exigent de bonnes propriétés mécaniques, en particulier dureté et rigidité¹. Cependant, l'utilisation du PP est limitée, car il a, par exemple, une haute inflammabilité, une importante fragilité à une température inférieure à la transition vitreuse, ou encore une faible dureté à haute température.

Dans le but de surmonter ces limitations, de nombreuses études ont été réalisées afin de renforcer les propriétés thermomécaniques du polypropylène. L'incorporation de talcs² est une voie classiquement envisagée avec une quantité de charge variable entre 10 et 40% en poids dans un polypropylène isostatique. Tout en conservant l'intérêt des matériaux composites traditionnels qui tirent profit de la synergie des propriétés des deux phases en présence, les nanocomposites se démarquent en comportant une charge de renfort présentant au moins une dimension nanométrique. L'intérêt d'introduire des nanocharges plutôt que des microcharges est d'exacerber le rôle des interfaces sur les propriétés et de favoriser les interactions charge/matrice à une échelle aussi intime³. A fraction volumique de renfort équivalente, la surface cumulée d'interface organique/inorganique mise en jeu dans un nanocomposite est beaucoup plus grande que dans un composite traditionnel. Le taux de charge peut alors être grandement réduit conduisant à un allègement du matériau tout en modifiant les propriétés du matériau. Les charges lamellaires peuvent avoir un effet sur la cristallinité et en particulier le talc dont le pouvoir nucléant est reconnu⁴. Ces nouvelles charges

nanométriques peuvent modifier la cristallisation et favoriser l'apparition de nouvelles formes cristallines. De même, le cisaillement a un effet sur la morphologie et la cristallinité du matériau⁵ et donc sur les propriétés mécaniques.

Dans notre cas, nous avons réalisé l'étude sur des nanocharges de talcs provenant de Rio Tinto Minerals. Il s'agit ici, d'étudier d'après des nanocomposites avec un polymère à matrice semi-cristalline, la morphologie d'un matériau provenant de la combinaison de la charge (nature, ratio, effet nucléant), de sa voie de dispersion et de sa répartition dans la matrice, des conditions de mise en œuvre (vitesse de cisaillement, durée du cisaillement).

Dans cette étude, différents talcs proposés par Rio Tinto Minerals ont été introduits dans la matrice polypropylène à hauteur de 5% ou 10% en poids. L'état de dispersion de la charge dans la matrice et la cristallinité de la matrice ont été modulées en fonction de la charge, de son traitement de surface, de son mode d'incorporation et des conditions de mise en œuvre (vitesse de cisaillement, durée du cisaillement).

2. Expérimental

2.1. Matériaux

Un polypropylène provenant de LyondellBasell commercialisé sous le nom de MOPLen HP500N a été utilisé. Il s'agit d'un homopolymère.

Différents talcs nous sont parvenus de RTM (Toulouse, France) : le talc naturel A3 à l'état divisé présentant une morphologie lamellaire ; un talc synthétique composé de

feuilletés ondulés à la fois sous forme de poudre et sous forme de gel. Leurs caractéristiques granulométriques et physicochimiques sont résumées dans le Tableau 1. Les PSD ont été mesurées par laser.

		Talc Naturel	Talc Synthétique
BET	(m^2/g)	12,5	144,00
PSD d95	(μm)	7,6	10,10
PSD d75	(μm)	5,2	31,00
PSD d50	(μm)	3,9	0,23
PSD d25	(μm)	2,8	0,18
SiO ₂	(%)	60,3	59,90
MgO	(%)	31,5	28,10
Na ₂ O	(%)	0,21	3,71

Tableau 1 : Tableau des caractéristiques granulométriques et chimiques des talcs

2.2. Élaboration

La composition des différents mélanges PP/talc est présentée dans le Tableau 2.

	PP / Talc Naturel 5%	PP / Talc Naturel 10%	PP / Talc synthétique greffé	PP / PP-g-MA / Talc synthétique greffé
Talc	5 %	10 %	5 %	5 %
PP	95 %	90 %	95 %	75 %
PP-g-MA	0	0	0	20 %

Tableau 2 : Description des formulations nanocomposites

Les granulés de polypropylène sont mélangés au talc directement dans la mini-extrudeuse *DSM Micro 15*. Le talc est en proportion de 5% en masse (à l'exception d'un mélange à 10%). Les paramètres de mise en oeuvre sont une température de chauffage de 200°C et une vitesse de rotation de 150 tr/min. Le polypropylène et le talc sont ainsi mélangés pendant 10min, puis le nanocomposite est récupéré sous forme de joncs.

Dans le cas du talc synthétique, la charge est sous forme de gel. Afin d'obtenir une meilleure dispersion dans la matrice, un greffage d'organosilanes est réalisé. Pour cela, une quantité suffisante de gel (30% en masse de talc synthétique) correspondant à 3.3g de talc synthétique est diluée dans 300mL d'eau déminéralisée. Une fois dissous, 1g de silane est ajouté. Le mélange est ensuite agité pendant 48h à température ambiante. Après agitation, la suspension est concentrée via le centrifugeur, lavée avec de l'eau déminéralisée et de nouveau concentrée pour obtenir un gel.

Une troisième formulation a été étudiée. Il s'agit d'utiliser le talc synthétique greffé avec un compatibilisant. Nous avons utilisé le polypropylène greffé anhydride maléique. Ce dernier doit être utilisé dans une proportion de 4 fois

la quantité de talc. Il est introduit en même temps que le PP et le talc dans la mini-extrudeuse.

Pour réaliser les études suivantes, le PP a lui aussi été extrudé dans les mêmes conditions. Ceci a pour but d'étudier le cisaillement et le pouvoir nucléant des charges de nos nanocomposites en découplant l'effet de la mise en oeuvre.

2.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'évaluer la dispersion du talc dans la matrice, la microscopie électronique à balayage a été utilisée. Il s'agit plus précisément d'un Hitachi S800 FEG appartenant à la Plateforme technologique de microscopie électronique et confocale. L'appareil est utilisé sous une tension de 15KeV. Pour réaliser les clichés, les joncs de nanocomposites ont dû préalablement être cryofracturés dans de l'azote liquide, puis métallisés par une cathode or/platine pendant 3min.

2.3. Microscopie optique à lumière polarisée

Afin d'étudier l'influence du cisaillement sur l'orientation et l'effet nucléant du talc dans la matrice de polypropylène, une platine de cisaillement *Linkam CSS 450* a été couplée à un microscope optique à lumière polarisée *Leitz Wetzlar*. Une caméra *SONY Exwave HAD* a été utilisée afin de réaliser l'acquisition numérique d'images.

Les joncs de nanocomposite sont coupés en granulés puis introduits entre les deux plaques de verre de la platine. Cette dernière est chauffée jusqu'à 200°C. Une épaisseur de 150 μm est alors imposée et la température de 200°C est maintenue pendant 3min pour effacer l'histoire thermique du matériau. La platine est ensuite refroidie à la température d'isotherme souhaitée à une vitesse de 30°C/min. Une fois la température atteinte, le cisaillement d'une durée de 10s et la mesure de l'intensité sont simultanément déclenchés. La figure 1 représente les rampes de températures ainsi que le cisaillement imposés.

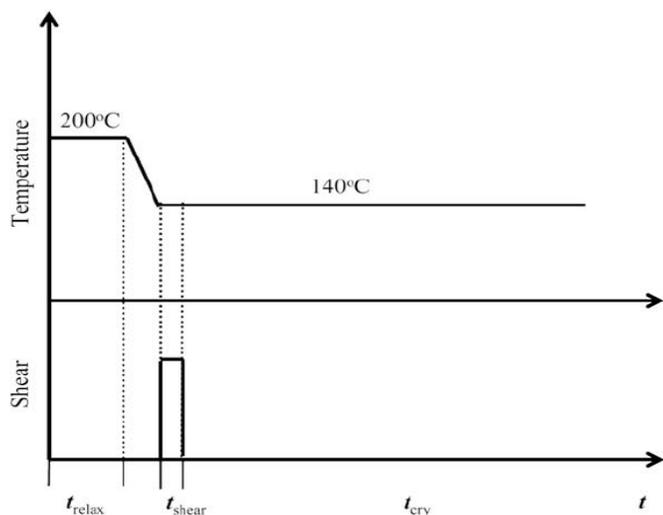


Figure 1 : Cycles de température et de cisaillement imposés par la platine.

L'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon entre les polariseurs croisés est enregistrée durant l'expérience. La figure 2 représente les courbes de l'intensité en fonction du temps pour le PP et le nanocomposite PP/talc en isotherme à 140°C soit en condition statique, soit après un cisaillement à 5s⁻¹ pendant 10s.

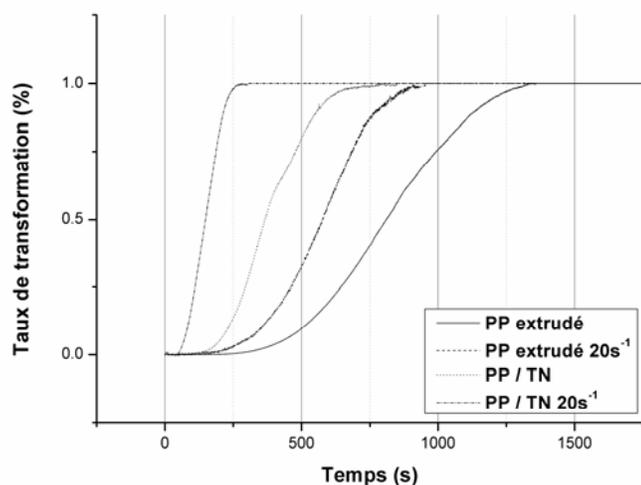


Figure 2 : Évolution du taux de transformation en fonction du temps à T=140°C pendant 10s.

Il est ainsi possible de déterminer le taux de transformation :

$$\alpha = \frac{(I(t) - I_{min})}{(I_{max} - I_{min})} \quad (1)$$

Une fois que le taux de transformation a été obtenue en fonction du temps, le temps de demi-cristallisation ($t_{1/2}$) correspondant à $\alpha = 0.5$ est relevé.

Ainsi, il est possible d'obtenir le temps de demi-cristallisation d'un composite en fonction de la vitesse de cisaillement qui lui est appliquée.

3. Résultats et discussions

3.1 Dispersion du talc dans la matrice

Les clichés MEB des nanocomposites montrent que la dispersion des charges est homogène dans la matrice. Les charges présentent des morphologies différentes. Elles sont d'une épaisseur allant de 70 à 140nm et d'une longueur de 100nm jusqu'à 4µm. Elles sont sous forme de feuillet rectiligne pour le talc naturel et sous forme de feuillet ondulé pour le talc synthétique. La figure 3, nous montre que sur chaque cliché, les feuillets de talcs sont orientés. Dans les 4 cas, ils sont alignés dans le sens de l'écoulement.

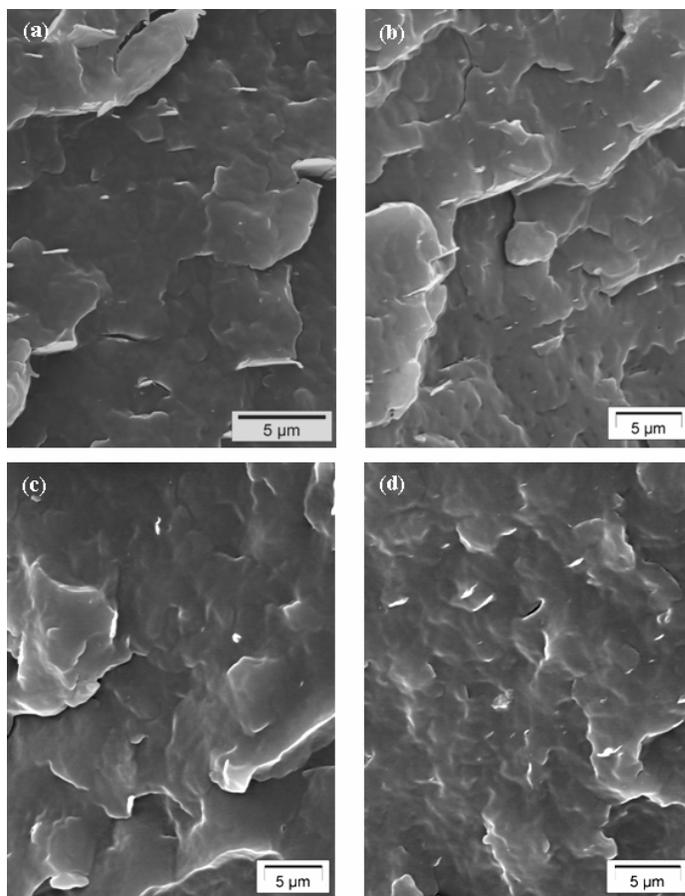


Figure 3 : Clichés MEB des nanocomposites : (a) PP / Talc naturel 5%, (b) PP / Talc naturel 10%, (c) PP / Talc synthétique greffé, (d) PP / PP-g-MA / Talc synthétique greffé

3.2 Cisaillement sous microscope optique.

Afin d'étudier l'effet du cisaillement et l'effet nucléant du talc, différentes formulations ont été analysées par microscope optique sous lumière polarisée.

La figure 4 représente l'influence de la vitesse de cisaillement sur le temps de demi-cristallisation. On remarque la présence d'un plateau de allant jusqu'à 10 s^{-1} dans chacun des cas. Il correspond à l'effet nucléant de la charge qui se traduit par une diminution du temps de demi-cristallisation par rapport au PP extrudé.

De plus, la charge naturelle a un effet nucléant plus prononcé que la charge synthétique car le $t_{1/2}$ est plus petit dans le cas du talc naturel.

De même, si l'on augmente la quantité de charge, cet effet est plus important (talc naturel 5% et 10%). Ceci est expliqué par l'augmentation du nombre de germe dans la matrice lors de la cristallisation. Et plus les germes sont nombreux, plus la cristallisation est rapide.

L'utilisation d'un compatibilisant diminue aussi le $t_{1/2C}$. La raison de ce phénomène est que le talc synthétique est mieux dispersé dans la matrice et les amas de feuillettes sont plus fins. Le nombre de germe augmente donc la vitesse de cristallisation aussi.

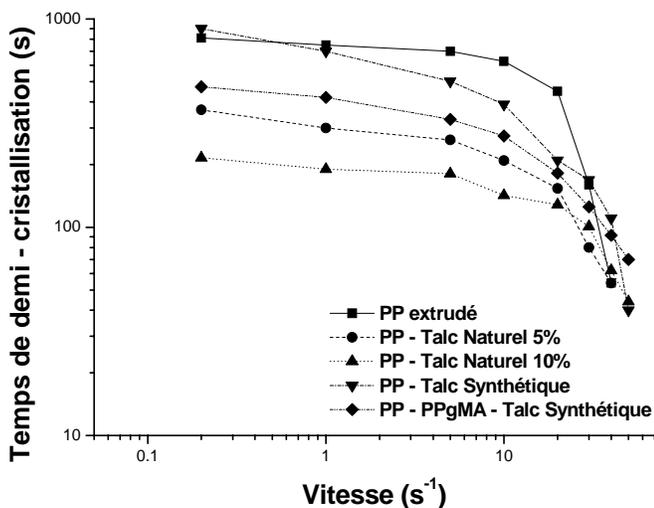


Figure 4 : Évolution du temps de demi-cristallisation en fonction de la vitesse de cisaillement

Références bibliographiques :

- ¹ L.Lapcik, J. of Applied Polymer Science, 110, 2742 – 2747 (2008)
- ² E.Efferage, J. of Materials Science, 37, 1561 – 1573 (2002)

A partir de 20 s^{-1} , les temps de demi-cristallisation diminuent radicalement. Cela provient de l'effet du cisaillement. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, la fréquence d'activation des germes donc le nombre de germes activés augmente car la nucléation est favorisée par l'orientation des chaînes macromoléculaires due au cisaillement.

Au environ de 50 s^{-1} , l'effet du cisaillement est tellement important que le $t_{1/2}$ devient identique pour tous les nanocomposites. Dans cette gamme de vitesse de cisaillement, l'agent nucléant perd de son importance vis-à-vis du cisaillement.

4. CONCLUSION

Dans cette étude, l'effet du cisaillement sur la cristallisation de nanocomposites de PP/talc naturel, PP/talc synthétique et PP/PP-g-MA talc synthétique a été entreprise. Nous noterons donc que ces charges, à faible cisaillement présentent un pouvoir nucléant. Dans ce cas, le talc naturel a un effet nucléant supérieur au synthétique. Au delà, l'effet du cisaillement devient prépondérant à partir d'une vitesse d'environ 20 s^{-1} . La nature de la charge influe de moins en moins et à très hautes vitesses, les temps de demi-cristallisation deviennent presque identiques pour toutes les formulations. Par la suite, l'orientation de la charge et l'orientation cristalline doivent être étudiées.

Remerciements :

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Agence Nationale de la Recherche portant la référence ANR-09-BLAN-0179-01

-
- ³ A. Vermogen, *Macromolecules*, 38, 9661-9669 (2005)
- ⁴ E.S. de Medeiros, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 6, 523-531 (2001)
- ⁵ E. Koscher, *Polymer*, 43, 6931-6942 (2002)

Amélioration des propriétés rhéologiques et physico mécaniques de suspensions argileuses de carreaux faïences par ajout d'ester cellulosique

H. CHEMANI née KECHAF

*Vice Présidente du Groupe des Argiles Algériennes
Maître de conférences, Dépt. Génie des Matériaux,
Faculté de Sciences de L'Ingénieur
Université M'Hamed Bougara Boumerdès 35000 Algérie
Email: chemani_salima@yahoo.fr*

Résumé :

Les industries modernes de la faïence sont très mécanisées surtout dans le domaine façonnage. Malheureusement la qualité du produit qui est directement liée à sa résistance mécanique et, à son accord tesson – émail ne réside pas seulement dans son mode de façonnage mais plus spécialement au choix de matières premières initialement introduites dans le mélange, ainsi qu'aux types d'ajouts qui à leur tour jouent un rôle prépondérant aussi bien dans les propriétés rhéologiques, que physico mécaniques. Quelque soit les groupes auxquels elles appartiennent, pour assurer le progrès technologique dans le domaine des céramiques ; ces produits doivent évoluer de plus en plus , ce qui permettra à la nature et, l'aspect de leur tesson de les éloignés de la terre cuite. Afin de répondre à ces différents critères et, d'une manière satisfaisante, un ajout d'adjuvant organique de type "Esther cellulosique" nous a été proposé dans notre étude de façon à améliorer les propriétés rhéologiques , physico mécaniques et, esthétiques. Suite à l'étude de plusieurs mélanges composés de trois types d'argiles locales et de différents taux d'adjuvants. Une optimisation de ce dernier à permis de sélectionner une formule plus performante et, économique. Cette dernière offre des caractéristiques rhéologiques très satisfaisantes. Par ailleurs La résistance mécanique enregistrée par rapport au produit fabriqué à l'échelle industrielle est nettement supérieure .en comparaison à celle du produit actuel fabriqué dans l'industrie du carreau céramique

Mots clés : Faïences, Barbotine, Ester cellulosique, Amélioration, Propriétés rhéologiques, Propriétés physico mécaniques.

Nanocomposites modèles : influence de la préparation et des paramètres moléculaires sur la rhéologie

Jesmy JOSE¹, Omar ABAKAR ADAM¹, Guillaume BROTONS², Jean-François TASSIN¹

¹*Polymères, Colloïdes, Interfaces
UMR CNRS 6120*

²*Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé
UMR CNRS 6087
Université du Maine
Avenue Olivier Messiaen
72085 Le Mans Cedex*

Résumé : Des nanocomposites modèles peuvent être obtenus en dispersant des nanoparticules de Laponite dans un polymère hydrosoluble comme le POE. Le caractère modèle provient du mode de dispersion des particules, du type de protection qui peut être choisi ainsi que de la masse molaire de la matrice. Si la transition liquide-solide viscoélastique est bien établie sur ce type de matériaux, en augmentant la concentration en particules, les paramètres qui déterminent le niveau du plateau de G' à basse fréquence le sont moins, tout comme son origine précise. Nous avons cherché à avancer dans cette direction, en mettant l'accent principalement sur le mode de préparation. Pour cela, nous comparons des échantillons moulés à partir d'une solution lyophilisée (ce qui assure le meilleur état de dispersion possible) à des systèmes préparés en phase fondue à partir d'un mélange maître. Nous montrons que le mode de préparation conditionne les propriétés rhéologiques. En particulier, le mélange à l'état fondu, bien que conduisant à des particules dispersées, ne permet pas d'atteindre les mêmes niveaux de module. Nous proposons une interprétation qualitative de ce phénomène, basée sur le mélange entre un liquide et une phase dispersée de nature plutôt solide. Des expériences complémentaires en diffusion des RX aux petits et moyens angles permet de montrer que le niveau de module n'est pas nécessairement relié à la hauteur du pic de corrélation, caractéristique des empilements.

Mots-clé : Rhéologie, Nanocomposites, Laponite

1. Introduction

Les nanocomposites polymères ont fait l'objet de très nombreux travaux particulièrement depuis le début des années 90. Une très large partie concerne l'introduction de particules d'argile, le plus souvent des Montmorillonites, au sein de matrices polymères¹. Plusieurs méthodes de préparation de ces systèmes ont été décrites, mais peu de publications permettent des comparaisons fines. De plus les Montmorillonites nécessitent un échange de cations pour les rendre organophiles et leurs dimensions (hormis au niveau de l'épaisseur de chaque feuillet) sont variées. Nous avons choisi de travailler sur un système modèle constitué d'un polymère hydrosoluble, le poly(oxyde d'éthylène), disponible avec différentes masses molaires et des particules de Laponite, argile de synthèse se présentant sous la forme de nanoparticules de 25nm de diamètre et de 1 nm d'épaisseur. La Laponite se disperse dans l'eau à l'échelle de particules individuelles qui se réassocient selon un processus dont la cinétique dépend principalement de la concentration et de la force ionique pour former des gels. Les nanocomposites POE-Laponite peuvent être préparés à partir d'une solution aqueuse ou directement à l'état fondu. L'objet de cet article est de comparer les propriétés rhéologiques en phase fondue des

nanocomposites en fonction de la méthode de préparation et d'en attribuer l'origine au mode d'organisation des particules.

2. Matériaux et méthodes

Nous avons utilisé des POE fournis par Aldrich. Le présent travail fait référence à un POE de $M_w=10000$ g/mol. La Laponite provient de Rockwool (grade RD).

Les mesures rhéologiques ont été conduites sur des pastilles moulées de 25mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur. Un rhéomètre ARG2 a été utilisé en appliquant une déformation de 0.5% qui se situe dans le domaine linéaire (très étroit) de nos échantillons. Les échantillons subissent tout d'abord une phase de mise en équilibre à 110°C où l'évolution des modules G' et G'' est suivie en fonction du temps pendant 6 heures à une fréquence de 0.1 rad/s. On procède ensuite à une étude en fréquence de 100 jusqu'à 5×10^{-3} rad/s.

Les échantillons ont également été étudiés en diffusion des RX sur une large gamme de vecteurs d'onde allant de 0.02 \AA^{-1} à 5 \AA^{-1} obtenue en combinant un détecteur 2D à Gaz et un "image plate" pour les grands angles sur une anode tournante RigakuTM au cuivre ($\lambda \sim 1,54 \text{ \AA}$) de haut flux et de haute résolution (parcours sous vide du faisceau cylindrique de 2.10^7 photons/s sur 300 μm de diamètre

avec une divergence inférieure à 0.5mrad). Pour des raisons de clarté, les intensités sont présentées jusqu'à 1\AA^{-1} , début des pics de cristallisation des chaînes de PEO, et en échelle absolue (cm^{-1} , soit en cm^2 par unité de volume d'échantillon).

Nous distinguons plusieurs méthodes de préparation. Dans la méthode dite en solution, les particules de Laponite sont dispersées dans de l'eau désionisée pendant 24h à une concentration de 2%. On procède ensuite à une phase d'adsorption du POE² puis on ajoute ensuite un volume équivalent d'une solution de POE dans la même eau désionisée. La concentration en POE est ajustée pour obtenir le rapport Laponite / POE souhaité dans le mélange. Cette suspension, dans laquelle les particules sont a priori encore non agrégées, est lyophilisée de façon à préserver l'organisation ou l'absence d'organisation. La poudre est ensuite compressée à 110°C, donc dans l'état fondu du POE, pour former les pastilles utilisées en rhéométrie ou en diffusion des RX.

Dans la méthode dite par voie fondue, un mélange obtenu en solution et contenant 10% en poids de particules est dilué avec du POE pur dans une miniextrudeuse de laboratoire, opérant à 110°C, en mode corotatif, à 50 tr/mn pendant 10 mn. Nous avons également dilué des mélanges initialement préparés en solution à différentes concentrations pour obtenir une concentration finale de 1% et comparer l'influence de la concentration initiale.

3. Résultats et discussion

La figure 1 présente l'évolution des modules G' à une température de 110°C pour des échantillons préparés en solution. On note une quasi-indépendance des modules avec la fréquence, hormis pour le mélange le plus dilué (0.1%). Il est intéressant de constater que le matériau à 0.1% en poids de particules se comporte déjà comme un solide élastique. Certes ce solide est fragile et de module modéré, mais ce caractère solide reflète un certain degré de connectivité de la structure.

La figure 2 compare des échantillons préparés en solution et d'autres par voie fondue à partir d'un mélange initialement à une concentration de 10%. On note que les modules, pour une même concentration sont systématiquement inférieurs par la voie fondue. Plus quantitativement, le comportement d'un mélange à 0.5% préparé en solution est très voisin d'un mélange à 2% préparé par la voie fondue, et le module G' du mélange préparé par solution à 0.1% s'obtient avec dix fois plus de Laponite via le fondu.

La figure 3 illustre la dépendance en concentration des modules G' pour les deux méthodes de préparation. On

observe un comportement de type loi puissance dans les deux cas : $G' \approx C^\alpha$ avec $\alpha=4.1 \pm 0.3$ pour les échantillons de type solution et $\alpha=2.9 \pm 0.2$ pour les échantillons de type fondu.

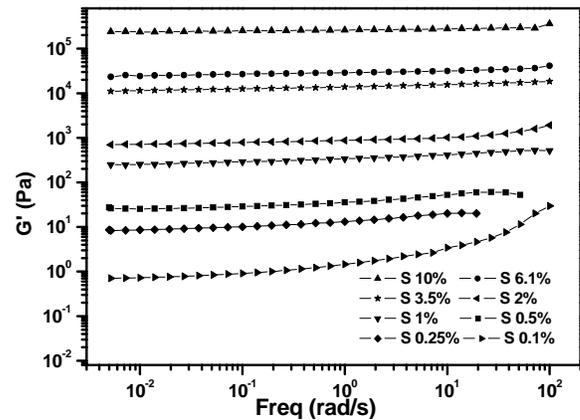


Figure 1 : Modules en fonction de la fréquence à 110°C pour les échantillons préparés en solution. Le % en poids est donné sur la figure.

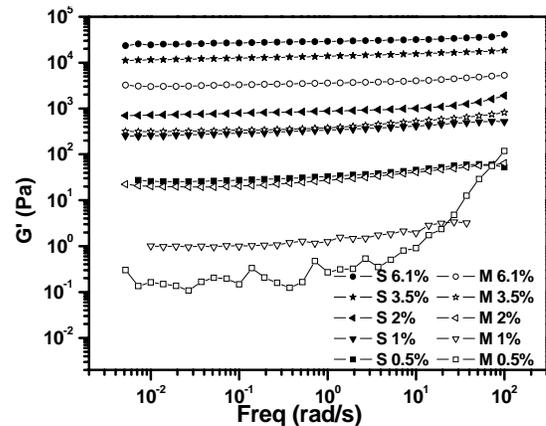


Figure 2 : Comparaison entre les modules à 110°C pour les échantillons préparés en solution (S) ou en voie fondue (M).

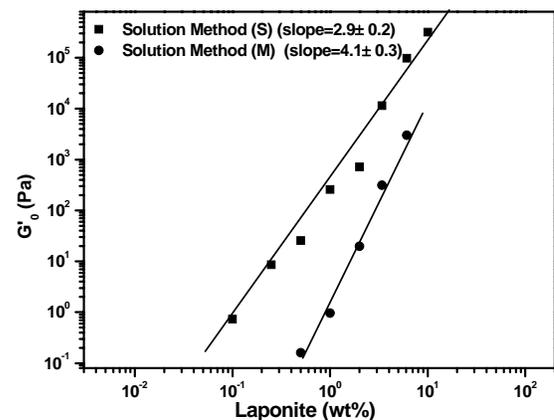


Figure 3 : Comparaison de la dépendance en concentration des modules pour les deux types de préparation.

On notera que les deux droites ne se croisent pas pour une concentration de 10%, concentration d'origine des

dilutions réalisées en phase fondue. Ceci a été confirmé en soumettant un échantillon réalisé en solution à un passage dans l'extrudeuse où une baisse de module a pu être constatée.

Afin de relier ces observations à la structure, des expériences de diffusion des RX ont été réalisées sur une large gamme de vecteurs de diffusion. A la différence des mesures rhéologiques réalisées en phase fondue, la caractérisation structurale a été conduite à température ambiante. Aux grands angles, la cristallisation du POE apparaît clairement (non montrée sur les figures) et est peu dépendante de la concentration en particules aux taux de mélanges étudiés.

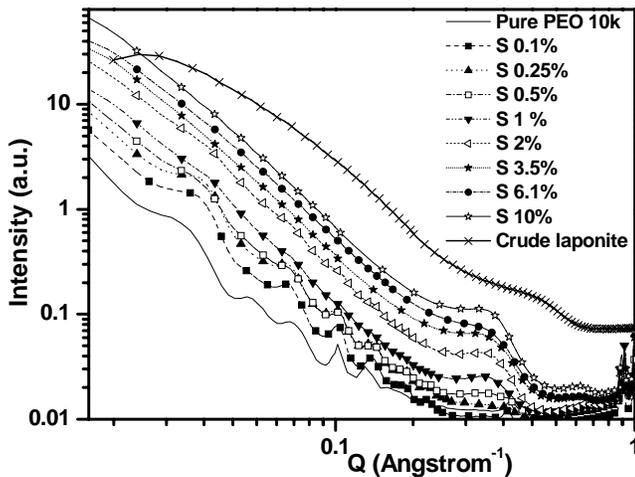


Figure 4 : Diffusion des rayons X aux petits et moyens angles des mélanges préparés en solution à différentes fractions massiques de laponite. La Laponite pure a été décalée verticalement par souci de clarté.

La figure 4 montre la courbe $I(q)$ pour les mélanges réalisés en solution, ainsi que pour la Laponite à l'état de poudre et le POE pur.

La Laponite pure à l'état de poudre présente une diffusion importante, liée au fort contraste entre les particules et l'air. Le pic de corrélation des positions, situé à 0.5 \AA^{-1} traduit l'empilement des particules de Laponite et indique un ordre smectique relativement mou. Le polymère pur, fortement cristallisé, diffuse notablement aux petits angles et présente des "oscillations" déjà rapportées dans la littérature. Ces oscillations traduisent un degré de périodicité entre les phases amorphes et cristallines, c'est-à-dire un matériau relativement ordonné (mais toutefois isotrope), les chaînes cristallisées formant des plans empilés avec des périodicités reliées aux nombre de boucles effectuées par chaîne et atteignant 20.3 nm pour la première oscillation mesurée (correspondant à 2 repliements par chaîne⁵). Aux petits angles, l'introduction de Laponite engendre une augmentation de la diffusion qui traduit une augmentation de la quantité d'interface

laponite-PEO par unité de volume. L'intensité chute suivant une pente caractéristique en q^{-2} , la même pente s'obtient par la diffusion des plans smectiques du PEO cristallisé offrant des surfaces de séparation entre zones de densité électronique différente. Corrélativement, les oscillations existant sur le polymère pur disparaissent progressivement et deviennent pratiquement invisibles au dessus de 2%, masquées par la forte diffusion d'interface des Laponite et par l'augmentation du désordre smectique.

On peut noter que bien que le système se présente sous la forme d'un solide viscoélastique, il persiste une fraction d'agrégats de Laponite, donnant un pic de corrélation associé à des empilements de quelques particules distances de 1.9 nm environ. Ce pic se trouve décalé par rapport à celui de la Laponite pure, preuve de l'intercalation de chaînes polymères. L'intensité de ce pic augmente avec la concentration en Laponite et suit globalement l'augmentation totale de particules introduites dont une fraction ne se disperse pas.

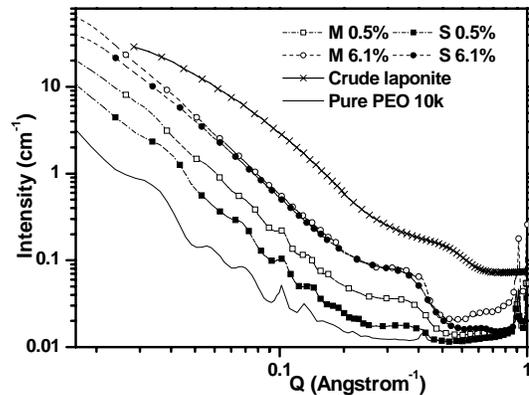


Figure 5 : comparaison de la diffusion aux petits angles entre des mélanges préparés en solution et en phase fondue

Dans la figure 5, on compare des mélanges préparés par la voie solution ou la voie fondue aux mêmes concentrations. Alors que les mesures rhéologiques mettent en évidence des différences très nettes, les courbes de diffusion sont semblables. En particulier, le pic traduisant l'empilement de particules est peu affecté. On note par contre une tendance à une hétérogénéité plus grande (diffusion augmentée) des mélanges réalisés en phase fondue, d'autant plus que la concentration est faible.

La figure 6 compare des suspensions à 1% en particules obtenues par la dilution en phase fondue de mélanges allant de 10 à 3.5% préparés en solution. On note que le module diminue fortement quand la quantité de polymère non chargé à ajouter augmente. Quantitativement, la

variation de G' est supérieure à un facteur 10 quand on dilue à partir de 10% ou de 3.5%.

La figure 7 montre que la structure aux grandes échelles, sondées par la diffusion des rayons X, est très peu modifiée. On peut toutefois noter, à concentration en particules constante, que le pic relatif aux empilements est légèrement plus marqué quand les modules sont bas. Cependant, les écarts vus en diffusion des RX sont très faibles, alors que les mesures mécaniques montrent des différences très appréciables. Nous pouvons en conclure qu'à fraction pratiquement égale de Laponite dispersées (responsables de la forte diffusion en q^{-2} observée de 0.02 à 0.2 \AA^{-1}) et à fraction comparable de laponites agrégées (pic à $q = 0.35\text{\AA}^{-1}$), la connectivité des particules responsable du comportement solide à basses fréquences est extrêmement dépendante de la concentration initiale en particules de la solution mère. On peut spéculer sur l'existence d'assemblages de particules connectées, d'autant plus qu'on part d'une solution concentrée. La dilution par des chaînes libres de POE et l'influence du cisaillement de même que le recuit de 6h à 110°C avant la mesure rhéologique ne permettent pas de dissocier les domaines à une échelle suffisamment petite pour permettre la dispersion des particules et leur mise en interaction. Ceci s'explique finalement assez bien par analogie avec la rhéologie des mélanges de polymères. Une suspension concentrée peut-être associée à une phase de module élevé qu'on cherche à disperser au sein d'une matrice de viscosité plus faible. Plus l'écart de viscosité est élevé, moins bonne sera la dispersion. Ceci explique le comportement observé.

Par ailleurs, nous avons pu voir que l'amplitude du pic de corrélation ne peut à elle seule être reliée au comportement rhéologique et en particulier à la hauteur du plateau en G' . Ceci ne contredit pas des travaux précédents qui ont mis en relation l'augmentation des modules et la diminution de ce pic^{3,4}. On peut en déduire que la structure qui génère de tels niveaux de modules se produit à grande échelle (supérieure à 100nm).

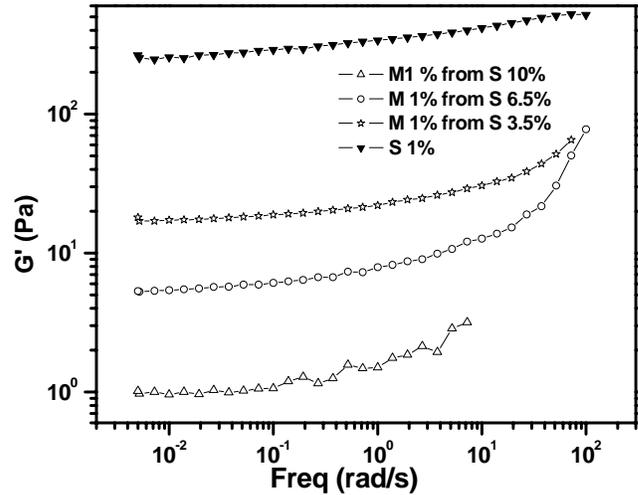


Figure 6 : influence de la concentration initiale du mélange maître sur les modules

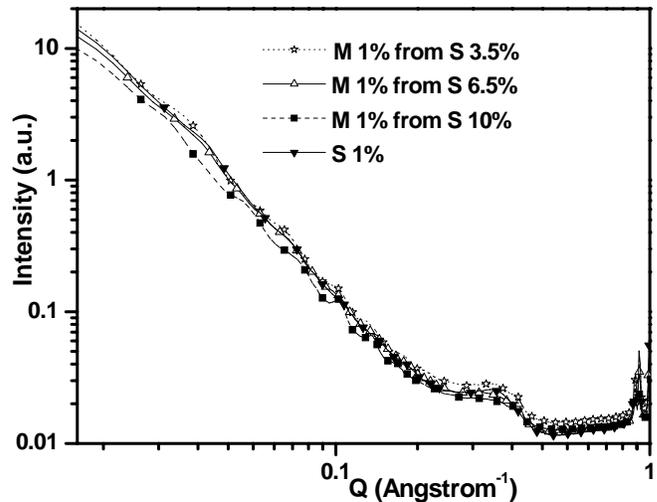


Figure 7 : influence de la concentration initiale du mélange maître sur la diffusion

4. Références

- Alexandre, M.; Dubois, P. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, 28, (1-2), 1-63.
- Mongondry, P.; Nicolai, T.; Tassin, J.-F. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 275, (1), 191-196.
- Lertwimolnun, W.; Vergnes, B. *Polymer* **2005**, 46, (10), 3462-3471.
- Loiseau, A.; Tassin, J. F. *Macromolecules* **2006**, 39, (26), 9185-9191.
- Cheng S.Z.D., Chen J., Barley J.S., Zhang A., Habenschuss A. and Zschack P.R., *Macromolecules*, **1992**, (25), 1453-1460

Mécanismes de dispersion de silice dans un élastomère

F. Vincent, J-C. Majesté, C. Carrot

Université de Lyon, F-42023, Saint Etienne, France; CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, 42023, Saint Etienne, France; Université de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint Etienne, France - Email : frederic.vincent@univ-st-etienne.fr, majeste@univ-st-etienne.fr, carrot@univ-st-etienne.fr.

Résumé : La dispersion de charges dans une matrice élastomère, les états et les mécanismes de dispersion sont étudiés au cours du procédé de mélangeage. Ce travail se concentre sur une approche pluridisciplinaire afin de comprendre l'impact des phénomènes microscopiques, l'interaction charge-matrice avec ou sans agent de couplage et la dispersion des charges sur les propriétés macroscopiques. L'incorporation de silice est réalisée grâce à un mélangeur interne et sous contrôle de température. Finalement, la silice est dispersée à l'échelle nanométrique (10-100 nm). Les nano-composites obtenus sont alors caractérisés par des techniques complémentaires (spectroscopie mécanique, microscopie électronique en transmission, mesure du taux d'élastomère lié à la charge) dans le but de caractériser quantitativement les interactions charge-matrice et charge-charge puis leurs effets sur les propriétés rhéologiques. La spectroscopie mécanique montre qu'elle est un outil très sensible pour caractériser l'évolution de la dispersion de charges dans une matrice élastomère. En particulier, le module de conservation G' montre un plateau significatif aux faibles fréquences. Ce plateau est fortement sensible à l'état de dispersion ainsi qu'à la nature des interactions entre les charges. En couplant les mesures rhéologiques, l'analyse d'image faite sur des photos MET et la mesure du taux d'élastomère lié, il est possible d'établir un scénario de dispersion de la silice dans l'élastomère en fonction des conditions de mélange et de mettre en évidence les différents mécanismes de dispersion.

Mot-clé : dispersion, nano-composite, mélangeur interne, spectroscopie dynamique, taux d'élastomère lié, microscopie électronique en transmission, silice, agent de couplage.

1. Introduction

Le pneumatique voiture tourisme doit désormais répondre à plusieurs demandes : bonne adhérence en condition humide, sécurité de freinage, résistance à l'usure, durée de vie appréciable et faible résistance au roulement. C'est ainsi que, depuis le début des années 1990, de remarquables améliorations en terme d'adhérence sur sol mouillé et résistance au roulement ont été obtenues par l'intermédiaire de bandes de roulement composées de systèmes chargés SBR-Silice [1-3]. La bande de roulement des pneumatiques automobile est en partie obtenue par le mélange d'une matrice élastomère de SBR avec la silice qui est une charge inorganique. Le procédé de mélangeage de cette charge avec l'élastomère est une étape clef dans le procédé de fabrication d'un pneumatique. L'addition de charges dans une matrice élastomérique apporte un intérêt commercial important puisque cela permet une amélioration significative des propriétés finales. Or, ces propriétés dépendent de la qualité de l'état de dispersion, lui-même gouverné par la distribution et la taille de la charge dans le nano-composite obtenu. L'objectif est de disperser les particules de silices à l'échelle nanométrique (10 – 100 nm) tout en comprenant les mécanismes de dispersion au cours de l'acte global de mélangeage et de découvrir les paramètres clefs intervenant lors de la dispersion.

2. Expérimentations

2.1 Matériaux

Le Styrène-butadiène-caoutchouc (SBR) a été développé en remplacement du caoutchouc naturel. Il s'agit du caoutchouc synthétique le plus produit de tous les composés caoutchouteux [4]. Le SBR pour les pneus d'automobile est renforcé par la vulcanisation et l'addition de charges telles que des particules de silice ou de noir de carbone. En particulier, il est considéré que la rigidité du SBR est largement influencée par la quantité de charges et les propriétés élastiques de l'interphase formée autour des charges. L'élastomère utilisé dans cette étude est un copolymère de styrène-butadiène-caoutchouc (SBR: $M_w = 3,1 \times 10^5$ g/mol, $T_g = -48$ ° C) ayant 25,6% en masse de styrène. La silice est utilisée comme un important agent de renforcement dans l'industrie du caoutchouc, tout comme l'est le noir de carbone [5-7]. La silice possède un certain nombre de groupes hydroxyles en surface, ce qui lui confère la possibilité d'avoir de fortes interactions charge-charge ainsi qu'une forte adsorption des matériaux polaires grâce à des liaisons hydrogène [8]. Les charges choisies dans cette étude sont des silices précipitées hautement dispersibles (Zeosil fournies par la société Rhodia).

Table 1 : Surface Spécifique des silices utilisées

Silices	Z1115 MP	Z1165 MP	Si 3	Si 4	Si 5	Si 6
Surface spécifique BET (m ² /g)	111	153	145	153	170	177

2.2 Procédé de mélangeage

Différents types de nano-composites ont été préparés par l'intermédiaire de mélangeage mécanique. Le SBR est premièrement introduit dans le mélangeur interne Haake (HAAKE Rheomix 600 ®) pour être pré-malaxée sous une vitesse de rotation des rotors de 50 rpm à 80 ° C durant 1 min. Ensuite, la silice séchée est introduite à 50 rpm et 130°C afin d'être mélangée avec le SBR pré-malaxé. Le début du temps de mélangeage est fixé à la fin de l'introduction de la silice dans le mélangeur. Le temps de malaxage varie de 1 minute à 50 minutes et la teneur massique en charge est de 30%.

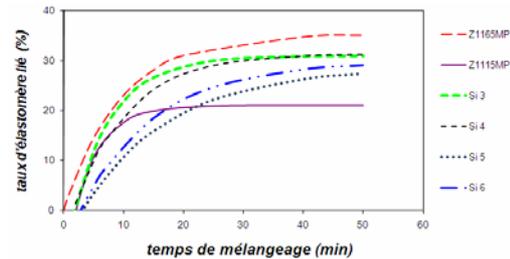
2.3 Taux d'élastomère lié

Le caoutchouc qui s'adsorbe à la surface des charges est appelé élastomère lié [9-11]. L'élastomère lié est chimiquement défini comme la phase de caoutchouc qui ne peut pas être extraite par des solvants organiques [12-14]. Cette interphase peut être formée, au cours du processus de mélangeage pour les systèmes chargés, par adsorption physique, adsorption chimique, et par interaction mécanique. La formation de caoutchouc lié dépend de la polarité, de la microstructure du polymère ainsi que de la structure et de l'activité de surface de la charge. La nature et la force d'interaction charge-matrice affecte la teneur en élastomère lié. Ce dernier a été reconnu comme un facteur important dans le mécanisme de renforcement du caoutchouc et il est souvent considéré comme une mesure de l'activité de surface de la silice. En général, la teneur en caoutchouc lié est mesurée en extrayant avec un solvant le caoutchouc non adsorbé. Dans notre étude, le solvant utilisé est le THF. Les facteurs influençant le taux d'élastomère lié lors de sa mesure sont la nature du solvant, la température et le temps d'extraction [15-16]. La variation du taux d'élastomère lié lors du mélange a été étudiée, ce qui permet d'obtenir la relation (1), valable pour chacune des silices.

$$\phi(t) = (\phi^{\circ} - \phi_{\max}) \times e^{-k.t} + \phi_{\max} \quad (1)$$

ϕ° est le taux d'élastomère lié à $t=0$, ϕ_{\max} est le taux d'élastomère lié maximum, t est la durée de mélangeage et k est une constante. Cette constante est liée à la cinétique d'adsorption du SBR sur la silice et dépend de l'histoire mécanique

(cisaillement γ) du mélange ainsi que des interactions charge-charge et charge-matrice.

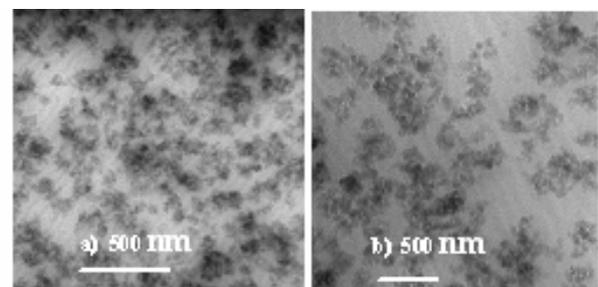
Figure 1: Evolution du taux d'élastomère lié en fonction du temps de mélangeage.

Pour chaque silice, le taux d'élastomère lié augmente et atteint une asymptote qui correspond au taux d'élastomère lié maximum.

2.4 Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie électronique à transmission permet d'observer des agglomérats ou des agrégats de silice in situ dans la matrice élastomère. Les images sont obtenues en champ clair avec une tension d'accélération égale à 200 kV dans un microscope électronique à transmission HITACHI H800-3. Lors de la préparation des échantillons pour les observations, les nano-composites sont refroidis à une température proche de -100°C. Ainsi, les composés sont suffisamment rigides pour être coupés au microtome en films ultra-minces (<80 nm). Les films minces sont placés sur des grilles afin d'être observés.

A partir des images MET de la figure 2, il est observé que les parties sombres sont les particules de silice ; ainsi le MET permet l'obtention d'un bon contraste entre la silice et la matrice SBR. Les images MET permettent donc d'observer l'état de dispersion au cours du mélangeage.

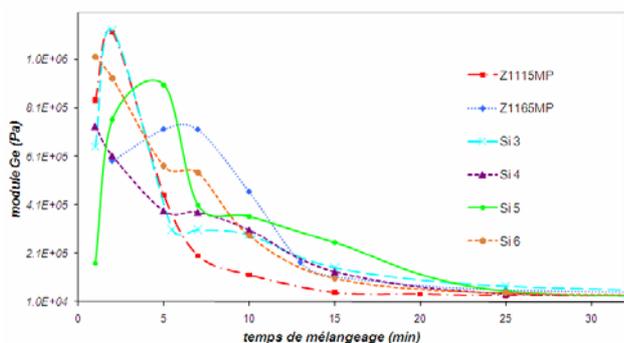
Figure 2: Images TEM pour la silice Si 5. a) 2 min; b) 7min.

2.5 Spectroscopie Dynamique

La rhéologie est un outil très sensible pour caractériser l'évolution de la dispersion dans les systèmes chargés. En particulier, dans le cas d'une dispersion de charges dans une matrice élastomère, le module de conservation G' présente un plateau

significatif (G_e) à basse fréquence. Cette valeur du plateau est très sensible à l'état de dispersion et à la nature de l'interaction entre les charges. Ainsi, nous nous focalisons sur l'interaction charge-charge par la mesure du module G_e aux basses fréquences à 100°C. Les mesures sont effectuées en régime viscoélastique linéaire. Les variations du module G_e en fonction du temps de mélangeage sont indiquées ci-dessous dans la figure 3. Les silices diffèrent par leur type et leur mécanisme de dispersion avant les 15 minutes de mélange. Après 25 minutes, le module G_e tend vers une valeur constante quelque soit la silice, c'est à dire qu'il s'agit du même type d'interaction dans le réseau de charge.

Figure 3: Module G_e en fonction du temps de mélangeage pour chacune des silices.



3. Résultats et discussions

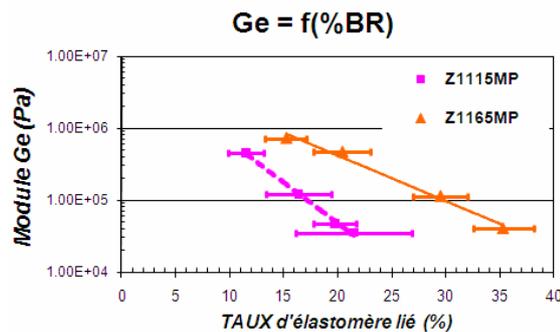
Le module G_e défini par la relation (2) dépend du nombre de contact inter-particulaires N mais dépend aussi de l'énergie E correspondant aux interactions charge-charge tel que:

$$G_e = N * E \quad (2)$$

En utilisant les images TEM, nous observons une évolution de l'état de dispersion au cours du temps de mélangeage. Pour les temps courts, la croissance du module G_e correspond à l'augmentation de N causée par la rupture ou l'éclatement des agglomérats. Une fois le module G_e maximum atteint, le nombre de contact N n'évolue plus et le module G_e est désormais exclusivement gouverné par l'énergie E des contacts entre silices. Le module G_e résulte donc d'une compétition entre 2 mécanismes: le premier correspondant à l'éclatement des agglomérats de silice alors que le second est l'adsorption de SBR à la charge. Au cours du mélangeage, l'énergie E diminue puisque l'adsorption de l'élastomère sur la silice tend à réduire les interactions charge-charge. Pour certaines silices, il est observé une stabilisation du module G_e entre 5 et 10 minutes de mélange. Ce plateau correspond à un équilibre entre l'augmentation de N causée par une réorganisation du réseau de charge et la diminution de E due à l'adsorption du SBR sur la

silice. À la fin du processus de mélangeage, le module G_e se stabilise et correspond à des interactions entre les molécules d'élastomères liées aux particules de silice. Ceci explique que les modules G_e soient identiques au temps long (> 30 min) quelque soit la silice. Le caoutchouc lié affecte l'interaction entre les agrégats. La figure 4 montre la corrélation entre le taux de caoutchouc lié et le module G_e .

Figure 4: Corrélation entre le module G_e et le taux d'élastomère lié pour les silices Z1115MP et Z1165MP.



Au cours du mélangeage, l'interaction charge-charge est remplacée par une interaction charge-caoutchouc. Le module G_e ne dépend donc pas uniquement de l'interaction charge-charge. Afin de caractériser l'aptitude des silices à se disperser, il est nécessaire de définir une grandeur correspondant à l'interaction charge-charge. On peut alors introduire une énergie surfacique de cohésion. Celle-ci est obtenue à partir du module G_e^0 déterminé sur la figure 4 par une extrapolation à taux de caoutchouc lié nul. Ce nouveau paramètre caractérisant uniquement les interactions charge-charge est calculé selon l'équation (3) en reliant le module G_e^0 à certains paramètres structuraux à partir de la relation (2).

$$G_e^0 = f_{Si} \times S_{surface}^{Si} \times \rho_{Si} \times E_{surface\ cohesion} \quad (3)$$

Où f_{Si} est la fraction volumique de silice dans le mélange, ρ_{Si} est la densité de la silice, S est la surface spécifique et $E_{surface\ cohesion}$ est une énergie de cohésion surfacique de la silice par unité de surface. Ce dernier paramètre est un indicateur de la cohésion entre les charges sans SBR et en s'affranchissant de leur surface spécifique. Les valeurs de cette énergie sont résumées dans le tableau 2. De la même manière, on peut définir un paramètre élémentaire caractéristique de l'interaction charge-matrice et indépendant de la surface spécifique des silices. Ce paramètre doit caractériser l'affinité entre charge et matrice. C'est à partir des données sur le taux d'élastomère maximum que nous pouvons définir S_{mol} (eq. 4). Il représente la façon dont une chaîne s'adsorbe à la

surface de la silice tout en apportant quelques informations sur la nature et l'activité de cette surface. La surface S_{mol} est liée au taux d'élastomère maximum selon l'équation suivante:

$$S_{mol} = \frac{S_{specific}^{Si}}{BR_{max}} \times \frac{\omega_{Si}}{1 - \omega_{Si}} \times \frac{M_{w\ SBR}}{N_A} \quad (4)$$

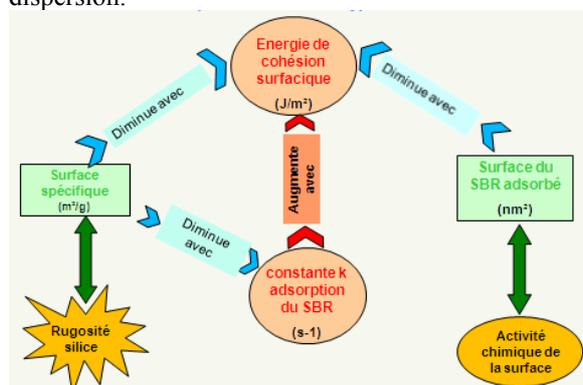
N_A est le nombre d'Avogadro, $M_{w\ SBR}$ est la masse molaire du SBR (g/mol) et ω_{Si} est la fraction massique de silice dans les nano-composite. S_{mol} est la surface occupée par une partie de la molécule de SBR adsorbée à la surface de la silice.

Table 2: Paramètres de dispersion pour chacune des silices.

	Smol (nm ²)	Energie de cohésion surfacique (J/m ²)	Constante k (s ⁻¹) de l'adsorption du SBR
Z1115MP	117	0.234	0.221
Z1165MP	96	0.148	0.106
Si 3	116	0.157	0.146
Si 4	108	0.127	0.11
Si 5	137	0.038	0.069
Si 6	135	0.030	0.079

Le tableau 2 résume les valeurs des paramètres essentiels impliqués dans la compréhension de l'état et de la cinétique de dispersion. Des corrélations intéressantes peuvent être trouvées et la figure 5 résume graphiquement les corrélations entre tous les paramètres extraits à partir des mesures rhéologiques et l'estimation du taux de caoutchouc lié à la charge. Il apparaît rapidement que la surface spécifique est un paramètre essentiel qui est relié aux autres paramètres à l'exception de Smol. La surface de silice occupée par le SBR adsorbé ne semble pas dépendre de la nature topologique de la surface. Cette quantité est seulement affectée par la nature chimique de la surface. La surface spécifique est non corrélée avec la chimie de surface.

Figure 5: représentation schématique des paramètres de dispersion.



Nos résultats démontrent clairement que l'énergie de cohésion surfacique des charges provient de deux contributions (l'une physique et l'autre chimique). En fait, la figure 5 montre que tous les paramètres influençant la dispersion de la silice ont pour origine

deux données fondamentales et indépendantes : la rugosité et l'activité chimique de la silice. Ces paramètres jouent un rôle direct dans les interactions charge-charge et charge-matrice. Changer un seul des deux paramètres peut entraîner des changements importants dans les mécanismes de dispersion.

4. Conclusion

Le suivi de l'évolution du taux de caoutchouc lié corrélé aux variations du module G_e en fonction du temps de mélangeage, le tout couplé avec les images TEM, permet de déterminer les mécanismes, la cinétique et l'état de dispersion pour chaque silice. L'analyse du comportement rhéologique et de l'adsorption de SBR sur la silice permet d'identifier les paramètres fondamentaux qui sont directement liés à l'état de dispersion. Ces paramètres élémentaires sont une indication précieuse sur la capacité de la silice à se disperser.

Remerciements: Nous tenons à remercier le Pôle de Compétitivité AXELERA, le CNRS, ainsi que les entreprises MICHELIN et RHODIA.

Références:

- [1] Rauline, R. Compagnie générale des Etablissement Michelin-Michelin and Cie, *U.S. Patent* 5227,425 (1993),
- [2] Gerspacher, M., O'Farrell, CP. *Kautsch Gummi Kunstst*, 51:488 (1998).
- [3] Waddell, WH., Evans, LR. *Rubber Chem Technol* 69:377 (1996).
- [4] Fryingm, C.F., *Synthetic Rubber*, John Willey & Sons Inc., NY (1954).
- [5] Boonstra, BB., Cochrane, H., Dannenberg, EM. *Rubber Chem Technol*, 48:558 (1975).
- [6] Voet, A., Morawski, JC., Donnet, JB. Reinforcement of elastomers. *Rubber Chem Technol*, 50:342 (1977).
- [7] Wolff, S., Wang, M-J. Filler-elastomer interactions. Part IV. *Rubber Chem Technol*, 65:329 (1992).
- [8] Ou, Y-C., Yu, Z-Z., Vidal, A., Donnet, JB. *Rubber Chem Technol*, 67:834 (1994).
- [9] Fielding, J.H., *Ind. Eng. Chem.* 29, 880 (1937).
- [10] Waston, W.F., *Ind. Eng. Chem.* 47, 1281 (1955).
- [11] Stikney, P.G., Faub, R.D., *Rubber Chem. Technol.* 37, 1299 (1964).
- [12] Hess, W.M., *Rubber Chem. Technol.* 64, 386 (1991)
- [13] Alexandre, J., Feio, G., Marvao, M.R., Figueiredo, J., *Mater. Sci. Forum* 455-456, 459 (2004).
- [14] Leblanc, J.L., *Prog. Polym. Sc.* 27,627-687 (2002)
- [15] Leblanc, J.L., Elastomer-filler interactions and the rheology of filled rubber compounds. *J Appl Polym Sci.* 78:1541 (2000).
- [16] Choi, S-S., Filler-polymer interactions in filled styrenebutadiene rubber compounds. *Korea Polym J*;9: 45(2001).

Analyse de l'influence de l'agent de viscosité (AV) sur les propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires

S. Kaci^(a) R. Bouras^(a), et M. Chaouche^(b)

^(a)Laboratoire de Modélisation expérimentale et numérique des Matériaux et structures en génie civil
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou- Algérie.
Bouras-rachid@mail.ummo.dz

^(b) LMT-Cachan, Ecole Normale Supérieure de Cachan/CNRS/ PRES UniverSud Paris
61, Av. du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex-France

1. Introduction

Les matériaux cimentaire à l'état frais, quelque soit leurs échelles (pâtes, mortiers ou bétons) peuvent être caractérisés à l'état d'équilibre par au moins deux paramètres rhéologiques à savoir le seuil d'écoulement et la viscosité plastique [1,2].

Ceci peut être réalisé par le modèle linéaire de Bingham. Néanmoins, il s'est avéré que l'utilisation du modèle de Bingham pour déterminer les paramètres rhéologiques du matériau peut nous mener à des valeurs qui n'ont aucun sens physiques, parfois à des valeurs négatives du seuil de cisaillement [3].

Dans le cas des mélanges comprenant des super plastifiants (SP) et des agents de viscosités le comportement rhéologique devient non-linéaire [3,5], un paramètre rhéologique additionnel est nécessaire pour décrire les courbes d'écoulement, par exemple le modèle de Herschel-Bulkley (H-B). $\sigma = \sigma_y + k\dot{\gamma}^n$, où : σ contrainte de cisaillement, $\dot{\gamma}$ taux de cisaillement, k la consistance et n l'indice de fluidité.

Dans la présente étude on montre que le comportement rhéologique des pâtes de ciment est réellement non monotone en général, il est rhéofluidifiant à faible taux de cisaillement et rhéoépaississant aux taux de cisaillement élevé.

2. Méthode expérimentale

2.1. Procédure de préparation

Afin d'assurer la répétitivité et la conformité pour tous les essais, la confection des PAP autoplaçantes doit être faite avec le même processus et les exigences sur le malaxage. Un premix constitué de ciment et de filler est d'abord préparé. Une homogénéisation des différents constituants est réalisé avec un malaxage planétaire pendant 5 minutes afin d'obtenir une meilleur répartition des particules fines dans le ciment.

Le malaxage est effectué avec un petit malaxeur à ailette par gâchées d'un litre environs ensuite on ajoute au mélange le fluide (eau+SP+AV) (le temps de rajout ne doit pas excéder 0.5mn), puis le malaxage du coulis dure 4mn à vitesse lente et 2mn à grande vitesse. La durée totale de malaxage est de 11.5 mn, cette durée élevée permet la désagglomération des fines et de donner un temps d'action suffisant pour le super plastifiant.

Opérations	Ciment+Filler introduction	Eau+SP+AV addition	Malaxage vitesse lente	Malaxage vitesse rapide
Temps (mn)	5	0,5	4	2

Tab. 1 : Procédure de fabrication de la pâte

a) La formulation de la pâte de ciment du BAP (E/C=0,33):

Ciment (g)	Filler (g)	Eau (ml)	S.P (g)	A.V (g)
1000	330	300	20	10

Tab.1 : Formulation de la pâte PAP

Partant de la pâte de référence désormais dénotée PAP, nous formulons 4 autres pâtes en changeant le dosage en AV : PAP-100%AV , PAP-50%AV, PAP+50AV, PAP+100%AV.

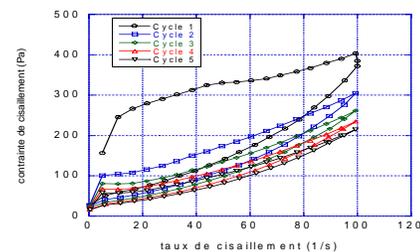


Figure 2 : l'état d'équilibre

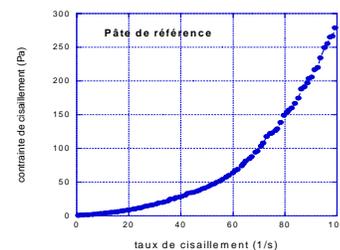


Figure 2 : rhéogramme de la pâte de ciment autoplaçante de référence.

3. Résultats interprétations

3.1 Comportement rhéologique des pâtes de ciment.

Sur la figure (2), on montre le rhéogramme de la pâte de ciment autoplaçante, son comportement rhéologique suit une loi de comportement rhéologique viscoplastique rhéoépaississant de type Herschel-Bulkley.

Ce modèle s'exprime par :

$$\tau = \tau_o + b(\dot{\gamma})^c$$

Où: τ_o est le seuil de cisaillement, b et c deux constantes du modèle (paramètres caractéristiques de l'écoulement rhéologique). Nous voyons que quand $c = 1$ et $\tau_o \neq 0$, nous retrouvons le cas Binghamien. Quand $c = 1$ et $\tau_o = 0$, nous retrouvons le cas Newtonien. En variant la constante c et le seuil de cisaillement τ_o , on peut tenter d'exprimer les fluides rhéoépaississants et rhéofluidifiants

Ce genre de résultats a déjà été reporté dans la littérature.

3.2 Influence de l'agent de viscosité sur la rhéologie

Sur la figure (3 a), on montre les rhéogrammes pour différentes concentration en agent viscosifiant, à première vue le comportement de toutes les pâtes est viscoplastique rhéoépaississant, en regardant l'évolution de la viscosité différentielle en fonction de taux de cisaillement, on s'aperçoit que l'écoulement à faible taux de cisaillement et à fort taux de cisaillement est différent.

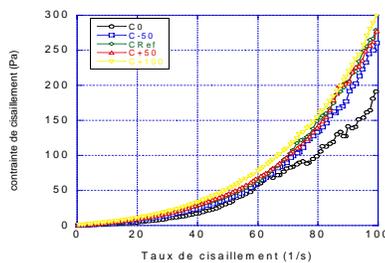


Figure 3 : différents rhéogrammes

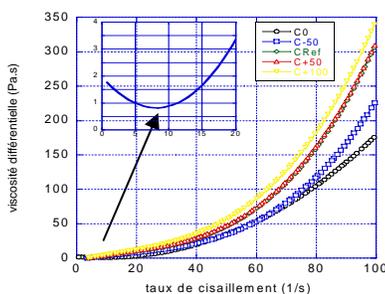


Figure 4: la viscosité différentielle en fonction de taux de cisaillement des pâtes de ciments autoplaçante pour différent dosage en agent viscosifiant : le zoom représente le comportement à faible taux de cisaillement pour une pate sans agent viscosifiant

L'influence du dosage de l'agent viscosifiant (A.V.) est assez faible. Cela a été reporté dans la littérature [8] sur le fait que le comportement rhéologique d'une telle suspension granulaire est dominé par la phase granulaire, alors que l' A.V. influence principalement sur la phase liquide. L'effet du dosage de A.V. dépend qualitativement de l'intervalle du taux de cisaillement, en accord avec les résultats rapportés par d'autres auteurs [9]. Cette question sera discutée plus en détail ci-dessous lors de l'analyse des paramètres rhéologiques.

Figure (3.b) représente l'évolution de la viscosité différentielle en fonction du taux de cisaillement, qui est défini ici comme étant la dérivée de la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de déformation $\dot{\gamma}$, pour différents taux de cisaillement. Il est à noter que nous utilisons la viscosité différentielle apparente au lieu de la viscosité (contrainte de cisaillement divisé par le taux de cisaillement), car c'est la pente de la courbe qui détermine la sensibilité de la contrainte à la variation des taux de cisaillement.

La figure 3 montre que les pâtes de ciment contenant A.V. sont rhéo-épaississantes (la viscosité différentielle augmente avec le taux de cisaillement) dans l'ensemble de l'intervalle considéré des taux de cisaillement. D'autre part, le zoom-inséré dans le diagramme de la figure 4 montre que le comportement rhéologique de la pâte de ciment sans VMA n'est pas monotone. Cette pâte est rhéofluidifiante à faible taux de cisaillement et rhéo-épaississante à taux de cisaillement élevé. Entre les deux, il ya un faible intervalle de taux de cisaillement dans lequel la pâte est approximativement newtonienne.

Le comportement rhéofluidifiant s'apparente à l'aspect floculées et enchevêtré des solutions de polymères. Ce comportement est généralement attribué, à la défloculation induite par le cisaillement dans l'ancienne configuration et aux dés enchevêtrement de chaînes de polymères.

Le comportement rhéoépaississant est généralement attribué aux interactions répulsives entre les particules colloïdales et non- colloïdales dans le cas de suspensions [10-11] et le cisaillement induit de la structure dans les solutions de polymères [12-13].

4.2.2 Influence sur les paramètres rhéologiques

Les paramètres rhéologiques intrinsèques des pâtes de ciment, sont déterminés en faisant un lissage des points expérimentaux des rhéogrammes. Le modèle de lissage est celui de Herschel-Bulkley (H.B)

$$\sigma = \sigma_y + k\dot{\gamma}^n$$

Où σ représente la contrainte de cisaillement, σ_y le seuil d'écoulement, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, k la consistance et n l'indice de fluidité.

Considérant le cas de la pâte de ciment sans l'ajout de l'agent viscosifiant (PAPRéf), son rhéogramme et représenté sur la figure 8. Le lissage avec le modèle d'Herschel-Bulkley nous

mène aux paramètres rhéologiques suivant ; $\sigma_y = -0,07$ Pa et $n=2,37$. le lissage des points expérimentaux avec le modèle de Hershel-Bulkly est très bon, le coefficient de corrélation $R^2=0,9971$, seulement on obtient des valeurs du seuil de cisaillement qui n'ont aucun sens physique (valeur négatives), et un indice de fluidité $n>1$, ce qui correspond à un comportement rhéoépaississant ce qui est généralement rapporté dans la littérature [11,14].

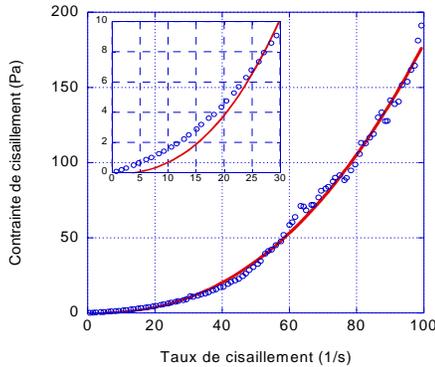


Figure 5: le rhéogramme de la pâte PAPRéf : (o) les points expérimentaux, (-) le lissage par le modèle Hershel-Bulkley, la figure insérée représente le rhéogramme à faible taux de cisaillement

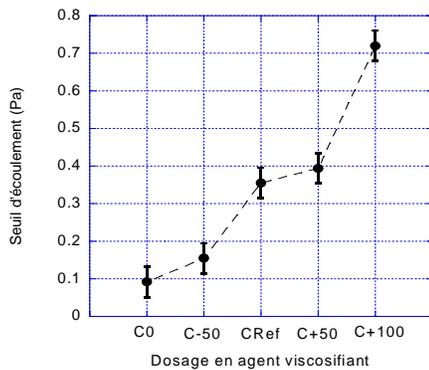


Figure 6: seuil d'écoulement en fonction de dosage en agent viscosifiant (A.V.)

Toutefois, comme il est montré par le zoom inséré dans la figure 5, il existe un écart important entre le modèle de Hershel-Bulkley et le rheogramme expérimental dans la zone non-linéaire à faible taux de cisaillement. Pour surmonter ce problème, dans le cas où le comportement rhéologique n'est pas monotone, l'ajustement avec le modèle (H.B) est réalisé séparément, dans la zone rhéofluidifiante et rhéoépaississante. Faire le lissage avec le modèle de (H.B) de cette manière, est bien meilleur. Afin de déterminer le seuil d'écoulement dynamique, il semble évident que l'on doit envisager le comportement rhéologique à de faibles taux de cisaillement. La partie rhéofluidifiante du rheogramme (jusqu'à 8 s-1), est

déterminé par l'évolution de la viscosité différentielle, le lissage avec le modèle de (H.B) est excellent, le coefficient de corrélation est 0,99998. Les paramètres rhéologiques intrinsèques à faible taux de cisaillement sont donc : $\sigma_y = 0,09159$ Pa et $n = 0,94 (<1)$. Le matériau est en effet rhéofluidifiant ($n < 1$) et le seuil d'écoulement est proche de celle qui peut être déterminé en faisant tendre $\dot{\gamma}$ vers zéro, et il est positif.

La figure 6, représente l'évolution du seuil d'écoulement en fonction du dosage de l'agent viscosifiant contenu dans la suspension des pâtes de ciment autoplaçante, les barres d'erreurs représentées correspondent à un intervalle de confiance de 90%.

La variation de seuil d'écoulement est intimement proportionnelle au dosage de A.V., ce type de résultat est déjà rapporté dans la bibliographie [15]. Un tel comportement peut être attribué à l'enchevêtrement des chaînes de polymère (A.V.) à faible taux de cisaillement

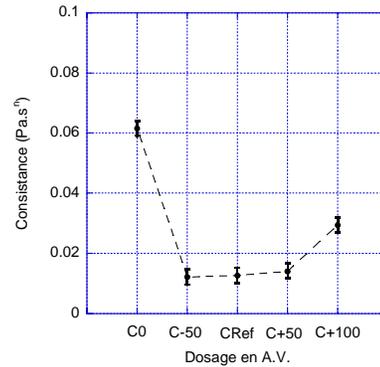


Figure 7: Evolution de la consistance en fonction de dosage de A.V. dans la zone rhéoépaississante (taux de cisaillement élevée)

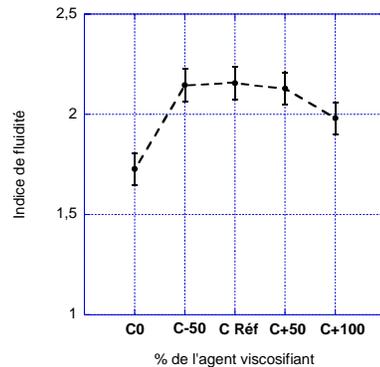


Figure 8: Evolution de l'indice de fluidité en fonction du dosage en A.V.

Contrairement au seuil de cisaillement, l'évolution de la consistance dans la zone rhéoépaississante n'est pas

monotone, elle diminue au début, puis elle augmente par la suite.

Ce type de comportement est déjà rapporté dans la littérature, dans le cas d'un autre type de matériau cimentaire, il est attribué en particulier à l'effet de l'aire entraîné par les polymères. On peut aussi invoquer le fait que le polymère peut effectivement jouer un rôle ambigu. D'une part, il peut augmenter la viscosité de l'eau de gâchage, par conséquent la viscosité de la pâte de ciment, d'une autre part, il peut lubrifier les contacts entre les particules solides conduisant à diminuer la viscosité de la pâte. La concurrence entre les deux aboutirait au comportement signalé précédemment sur la figure 6. Une question similaire a été posée dans un autre cas de modèle de suspensions.

De même que dans le cas de la consistance, l'évolution de l'indice de fluidité (dans la zone rhéoépaississante) n'est pas monotone, une valeur maximale est observée autour de la pâte de référence voir la figure 5. Ceci aussi peut être attribué au rôle double joué par le polymère (agent viscosifiant), d'une part la solution aqueuse de polysaccharide favorise le comportement épaississant au taux de cisaillement élevé et, d'autres parts, son effet de lubrifiant diminuerait le contact granulaire.

4. Conclusion

Le comportement rhéologique des pâtes de ciment et des mortiers a été étudié. En général, le comportement rhéologique des pâtes de ciment est très complexe. L'interprétation qualitative des différentes parties des rhéogrammes a été faite. Le lissage des points expérimentaux dans deux zones différentes correspond à des paramètres rhéologiques différents, par conséquent un lissage avec le modèle H.B très précis.

Nous avons considéré dans en détails l'influence du taux de dosage en AV sur les paramètres rhéologique des matériaux à l'échelle de la pâte et du mortier. On a constaté que l'évolution des paramètres était en général non-monotone, variant autour un extremum qui correspondait au dosage de référence en AV. Ce comportement est attribué au rôle ambigu qui peut être joué par le AV: d'une part il peut augmenter la viscosité de la phase liquide menant à une augmentation de la viscosité de la pâte, d'autre parts il peut lubrifier les contacts entre les particules solides, menant à une diminution de la viscosité de pâte.

Référence bibliographiques:

[1] G.H. Tattersall, (1991). Workability and Quality-Control of Concrete, E & FN SPON, London.

[2] P. F. G. Banfill. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. *Construction and Building Materials* **8** (1994), pp 43-50.

[3] F. de Larrard, C. F. Ferraris and T. Sedran. Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material. *Materials and Structures* **31** (1998), pp 494-498.

[4] C. Atzeni, L. Massidda and U. Sanna. Comparison between rheological models for portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* **15** (1985), pp 511-519.

[5]] A. Yahia and K. H. Khayat. Analytical models for estimating yield stress of highperformance pseudoplastic grout. *Cement and Concrete Research* (2001), **31**(5), pp. 731-738

[6] Elton Bauer, Jose G.G. de Sousa, Elvio A. Guimarães and Francisco Gabriel S. Silva. Study of the laboratory Vane test on mortars. *Building and Environment*, **42** (2007) (1), pp. 86-92.

[7] N. Roussel. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research* **35** (2005) (9), pp. 1656-1664.

[8] T.H. Phan, M. chaouche and M. Moranville. Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes. *Cement & Concrete Research*, **36** (2006) (10), pp 1807-1813

[9] K. H. Khayat. Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials — An overview. *Cement and Concrete Composites* **20** (1998) 2-3, pp. 171-188

[10] H. A. Barnes. Shear-Thickening ("Dilatancy") in Suspensions of Non aggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids. *Journal of Rheology* **33** (1989) (2), pp. 329-366.

[11] M. Cyr, C. Legrand and M. Mouret. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives. *Cement and Concrete Research* **30** (2000) (9), pp. 1477-1483.

[12] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons, Ltd. (2003).

[13] S. G. Hatzikiriakos and D. Vlassopoulos Brownian dynamics simulations of shearthickening in dilute polymer solutions. *Rheologica Acta* **35** (1996) (3), pp. 274-287.

[14] M. Saric-Coric, K. H. Khayat and A. Tagnit-Hamou. Performance characteristics of cement grouts made with various combinations of high-range water reducer and cellulosebased viscosity modifier. *Cement and Concrete Research*, **33** (2003) (12), pp. 1999-2008

[15] L. D'Aloia Schwartztruber, R. Le Roy and J. Cordin. Rheological behaviour of fresh cement pastes formulated from a Self Compacting Concrete (SCC). *Cement and Concrete Research*, **36** (2006) 7, pp. 1203-1213.

Mechanical and morphological properties of injection molded polyamide 6.6/polypropylene/organoclay nanocomposites

B. Kouini, A. Serier

Laboratoire des revêtements, matériaux et environnement, Université M'hamed Bougara Boumerdes, Algérie

Résumé: Nanocomposites based on polypropylene-grafted maleic anhydride (PP-g-MA) / Polyamide 6.6 were prepared. The reaction was carried out in the molten state using an internal mixer. Once the compatibilizer (PP-g-MAH) was prepared, it was mixed with PP in a single screw extruder. The effects of different modified clays and maleic anhydride content on intercalation and mechanical properties were studied. The nanocomposites were characterized using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, rheological, thermal techniques and tensile testing. The rheological results revealed a drastic reduction in MFI with a levelling off at 5 wt % for the nanoblends containing treated clay. Grafting PP with MAH contributed to higher degree of intercalation in clay particles and improved the impact properties of nanocomposite.

Mots-clé : Nanoclays, nanocomposites, polypropylene, polyamide 66, PP-g-MAH, MFI, tensile properties.

1. Introduction

Interest in polyolefin nanocomposites has emerged due to their promised improvement in packaging and engineering performance and application. Chemical modification of these resins has been used successfully to overcome problems associated with poor phase adhesion in polyolefin/clay systems [1]. Polypropylene has no polar group in its backbone, when layered silicate is modified with alkylammonium functions the hydrophilic silicate surface to become organophilic and the situation is improved but insufficient to achieve a good dispersion. Functionalization of polypropylene through grafting is an approach for the synthesis of polypropylene/clay nanocomposites [2]. The monomers grafted onto polypropylene are usually unsaturated functional monomers, such as maleic anhydride (MAH) [3], MAH has low reactivity towards itself and it grafts onto the polymer [4]. The detail of the grafting mechanism may be found in several work [1]. Exfoliation could be obtained only with in situ polymerization of polyolefin and clay [5]. When polyethylene has a higher grafting level of maleic anhydride (MAH) than a critical level (0.1 wt%) and when the number of methylene groups in the alkylamine chains exceeds 16, polyethylene/clay nanocomposites may be completely exfoliated [1, 4]. Recent works indicates that clay could be exfoliated in maleated polypropylene [6]. Maleic anhydride and other related modifiers such as polyolefin elastomer grafted maleic anhydride (POE-g-MAH), propylene grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) and POE elastomer were used to improve the dispersion of organoclay in polypropylene [7].

In the present work, the effects of unmodified and various organically modified montmorillonite clays and maleic anhydride-grafting levels on the intercalation/ exfoliation of polypropylene / Polyamide 6.6/clay nanocomposites blend are evaluated.

2. Experimental

2.1. Materials

Isotactic polypropylene used is manufactured by HIMONT (Italy) under the trade name of MOPLEN. It is a semi-crystalline polymer with an MFI of 28 g/10min (2190 g at 230°C). Polyamide 66 used is manufactured by Rhone Poulenc Company (France) under the name of Technyl® A216. In order to prepare a compatibilizer for the blends, dicumyl peroxide (DCP from Merck) has the following characteristics: Mw of 324 g/mole, purity greater than 99 and 1 hour half life time ($t_{1/2}$) at a temperature comprised between 135-155 °C was used for PP degradation as well as for the creation of reactive sites. The maleic anhydride (MAH) used as a compatibilizer in the blend PP/PA66 is manufactured by Fluka Chemical and has the structure formula $C_4H_2O_3$. To stabilize polypropylene against thermal oxidation especially when mixed with polyamide 66, Irganox 1010 from CIBA-GIEGY has been used. To improve various physical and thermo-mechanical properties of the PP/PA66 nanoblend, different types of nanoclays are used. The untreated nanoclays are DELLITE LVF (nanoclay deriving from a naturally occurring especially purified montmorillonite) and DELLITE 67G (treated with a high content of quaternary ammonium salt, the dimethyl dehydrogenated tallow ammonium).

2.2. Sample preparations

2.2.1 Polypropylene grafted MAH (PP-g-MAH)

The grafting of maleic anhydride onto polypropylene was carried out in a Rheocard Haake internal mixer, 50g of polypropylene were mixed in the internal mixer at 200°C and 70 rpm until melting took place. Then, DCP (0.7 wt) and MAH (2.4 wt) were added [6]. A residence time of 6 min corresponding to torque stabilization was found to be sufficient for mixing.

2.2.2. PP/PA66 nanocomposites

The first operation consists of mixing PP with 0.6%wt antioxidant and the second one concern the preparation of the modified PP with PP-g-MAH as a compatibilizer. Both operations are done in a single screw extruder. The following operation concerns the preparation of PP/PA66/PP-g-MAH nanoblends (70/30/5) wt with modified and unmodified nanoclay. The materials were mixed in a high shear internal batch Rheocard Haake mixer chamber. The mixer was always filled to set 50 cm³ constant volumes. Blending conditions were maintained at 275°C and 80 rpm for 8 min (2 min for feeding and 6 min for mixing). The following nanoclay (treated and untreated) levels 2,4,5,6 and 8 based on weight (wt) percent of dispersed phase (PA66) were used in 70/30/5 wt PP/PA66/PP-g-MAH blends. Before a typical mixing operation, the sample mixture was dried overnight at 85°C to minimize hydrolytic degradation of nylons during processing.

3. Results and discussion

3.1. Infrared Spectroscopy

Figure 1 shows the FTIR spectra of PP and PP-g-MAH. It is found that new peaks appear at 1712 and 1785 cm⁻¹ when MAH is grafted successfully onto PP. The band at 1785 cm⁻¹ is due to asymmetric stretching modes of carbonyl (C=O) of saturated maleic anhydride, while the band at 1712 cm⁻¹ belongs to the symmetric stretching of carbonyl (C=O) of maleic acid [8]. It is also shows the relative peak heights of the anhydride absorption bands to the C-H stretching peak (1855 cm⁻¹) of PP, which is a measure of the extent of MAH grafting onto the PP backbone. The relative peak height increases at 2 wt% MAH, then it remains practically constant up to 4 wt% MAH and beyond that it decreases.

3.2. Melt flow index (MFI)

The Melt Flow Index test was performed according to

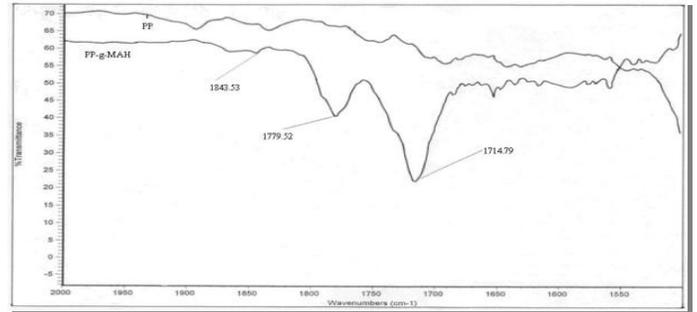


Fig. 1 FTIR spectra of PP and modified PP

ASTM 1238-85 on a Ray Ran advanced melt flow system machine under a load of 2160 g at 190 °C for (PP, PP-g-MAH) and 230°C for the PP/PA66/PP-g-MAH/Nanoclay. It can be shown from Table 1 an important reduction of MFI of modified PP with the constant amounts of DCP and MAH versus neat PP. This is mainly due to the grafting reaction of MAH onto PP. This may be attributed to the higher reactivity of MAH resulting in the formation of a graft copolymer, viz. PP-g-PA66 in the blends. The intermolecular bonding in the copolymer may restrict the movement of the polymeric chains in the PP/PA66 nanoblends, thus affecting the melt viscosity. When MAH-g-PP was added to PP/PA66 nanoblends, the anhydride group of MAH would react with the terminal amino group of PA66 during melt mixing to form PP-g-PA66 copolymer.

Figure 2 represents the variation of MFI versus clay content of both treated and untreated one. It is observed that the MFI values of PP/PA66 nanoblends decreased in the presence of nanoclays.

Designation	PP	PP-g-MAH
MFI (g/10min), T= 180 °C	28	19
MFI (g/10min), T= 190 °C	32	22

Tab.1. MFI values of PP and PP-g-MAH

The effect of the treated nanoclay is more pronounced than the untreated one. A drastic reduction in MFI is observed with a levelling of at 5 wt %. This may be attributed to the interaction between the amine group of the intercalation the nanoclay and anhydride group of the MAH-g-PP. Another possible interaction is between the nanoclay and PA66. The NH₂ group in the octadecylamine is believed to be compatible with PA66 and is capable of forming hydrogen bonds [9]. These interactions reduce the chain mobility and yield lower MFI values.

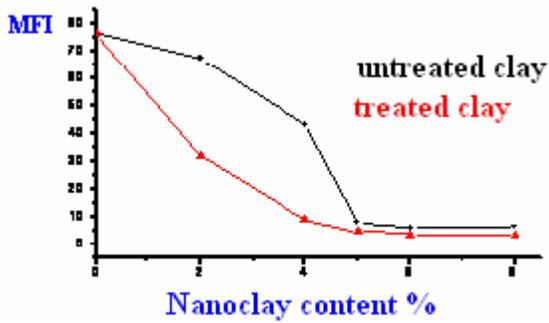


Fig. 2 MFI vs nanoclay content

3.3. Morphological characterization

Notched fractured surfaces of the different nanoblend formulations were examined under a scanning electron microscope (Philips XL20) operating at 10-15 KV. Before scanning, a conductive coating layer was spread on the surface of the sample. Fig.3 illustrates the morphology of the impact fractured surfaces of modified PP-PPgMAH-PA66 nanoblends containing 5, 6 and 8 wt % treated and untreated nanoclay.

Micrograph F0 (a) is that of PP-PPgMAH-PA66 classical alloy where the PA66 dispersed phase particles are well anchored to the matrix indicating good interaction between PP and PA66. Similar findings have been reported elsewhere [9, 10].

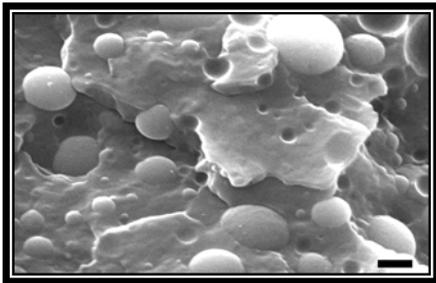


Fig. 3 SEM micrographs of impact fractured surfaces of formulations F0 (a)

Micrographs Fig.3 (b), (c), (d) and (e), (f), (g) illustrates the effect of clay treatment. A drastic change in morphology is clearly seen. Flow induced morphology has been introduced when the clay is treated. Well aligned molecular chains are observed. This stacking behaviour is due to the lamellar shape of the clay and enhanced by the treatment submitted to the clay surface and the intercalation phenomena which has taken place. The proposed morphology shows exfoliated silicate layers distributed in the PP phase. However, there are also some layered silicate agglomerates which coexist with the exfoliated and intercalated ones in the PP phase. It also indicates the interaction between the amine groups of octadecylamine intercalate of the exfoliated nanoclay and amide groups of the PA66 and PP-g-PA66 copolymer [11].

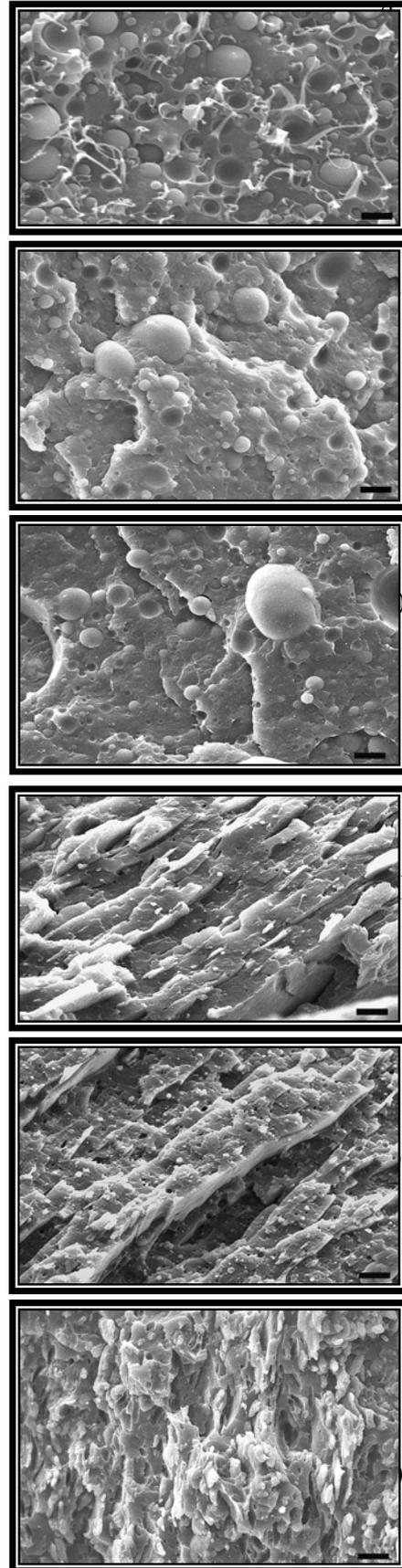


Fig. 3 SEM micrographs of Impact fractured surfaces of Formulations F5 (b), F55 (c), F6 (d) F66 (e), F8 (f) and F88 (g)

3.4. Mechanical properties

Mechanical properties such as elongation-at-break, yield stress, toughness, and impact strength of treated nanocomposites, increased in comparison with the untreated nanocomposites. About 50 % increase in impact strength, when the treated clay is added. This might be attributed to some intercalation within the clay galleries [12]. Morphological observation seems to support this finding. The flow induced orientation of the clay and the blend component during injection moulding favour this impact strength improvement. 4 wt % treated clay seems to be a critical concentration, addition of untreated clay has a minor effect on this property.

3. Conclusion

MFI results evidence the effect of clay treatment and SEM micrographs show an intercalation structure and uniform distribution of small clay in the PP/PA6.6 matrix. Among the organoclays considered was the suitable clay in PP and PP-g-MAH/PA66 matrix. Higher degrees of intercalation and tensile modulus were obtained in the presence of MAH, suggesting that the polar anhydride groups promote dipoles and/or hydrogen bonding between the organoclay and PP/PA66. Thus, MAH grafting leads to improved dispersion and adhesion of the clay in polymer matrix. An optimum level of MA (ca. 5 wt%) is needed to achieve the desirable degrees of dispersion and adhesion, in addition to good intercalation levels.

References

- [1] 10. Heinen W, Rosenmoller C-H, Wenzel C-B, de Groot J-M, Lugtenburg, ¹³C NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethylene, polypropylene, and ethene-propene copolymers, *Macromolecules*, **29**, 1151-1157, 1996
- [2] Samay G, Nagy T, White J, Grafting maleic anhydride and comonomers onto polyethylene, *J Appl Polym Sci*, **56**, 1423-1433, 1995
- [3] Li C, Zhang Y, Zhang Y, Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/ polypropylene blends, *Polym Test*, **22**, 191-195, 2003
- [4] Lu B, Chung T-C, Synthesis of maleic anhydride grafted polyethylene and polypropylene, with controlled molecular structures, *J Polym Sci A*, **38**, 1337-1343, 2000
- [5] 14. Alexandre M, Dubois P, Sun T, Garces I-M, Jerome R, Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization filling technique: synthesis and mechanical properties, *Polymer*, **43**, 2123-2132, 2002

[6] Hwang S-S, Hsu P-P, Yeh J-M, Yang J-P, Chang K-C, Lai Y-Z, Effect of clay and compatibilizer on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded low density polyethylene nanocomposites, *Inter Commun in Heat Mass Trans*, **36**, 471-479, 2009

[7] 33. Liaw W-C, Huang P-C, Chen C-S, Lo C-L, Chang J-L, PP-g-MA/APTS compound coupling compatibilizer in PP/clay hybrid nanocomposite, *Polym Sci*, **109**, 1871-1880, 2008

[8] Sclavons M, Franquinet P, Carlier V, Verfaillie G, Fallais I, Legras R, Laurent M, Thyron F-C, Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy, *Polymer*, **41**, 1989-1999, 2000

[9] Sang Jin Park, Byung Kyu Kim and Han Mo Jeong, Morphological, thermal and rheological properties of the blends polypropylene / nylon-6, polypropylene / nylon-6 / (maleic anhydride-g-polypropylene) and (maleic anhydride-g-polypropylene)/nylon-6, *European Polymer Journal*, **26**, 131-136, 1990

[10] B. Kouini, M. Serier, S. Fellahi, A. Serier, The effect of organoclay and compatibilizer on the mechanical properties and morphology of injection-molded polyamide 66/polypropylene nanocomposites, *Journal of nanostructured polymers and nanocomposites*, **5**, 101-106, 2009

[11] Wang K-H, Choi M-H, Koo C-M, Xu M, Chung IJ, Jang M-C, Choi S-W, Song H-H, Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation, *J Polym Sci B*, **40**, 1454-1463, 2002

[12] Lim, J. W, Hassan, A. Rahmat, A. R. Wahit, M. U, Mechanical behaviour and fracture toughness evaluation of rubber toughened polypropylene nanocomposites, *Plastics, rubber and composites*, **35**, 37-46, 2006

Analyse rhéologique et morphologique de la dispersion de nanocharges dans un plastisol de PVC

Abdoulaye Gueye, Claire Barrès, Jannick Duchet-Rumeau

Université de Lyon, F-69361, Lyon, France;
CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-69621, Villeurbanne, France;
INSA Lyon, F-69621, Villeurbanne, France

Résumé : Cette étude porte sur la dispersion de nanoparticules (silicates lamellaires et silice) dans un plastisol de PVC et leur influence sur la gélification du plastisol. L'accent a été mis sur une des étapes qui a lieu lors de la transformation du plastisol : la *pré-gélification*. Durant celle-ci se produisent le gonflement des particules de PVC (sous l'action de la chaleur et de la diffusion du plastifiant) et la formation d'un réseau physique de particules. Notre approche de ces mécanismes inclut divers axes : la caractérisation rhéologique du plastisol vierge (influence de la fraction volumique de PVC en particulier), des nanocharges dans les plastifiants, des suspensions PVC/nanocharges et le suivi de la gélification du PVC dans ces différents milieux. Les mesures rhéologiques (propriétés viscoélastiques et propriétés en écoulement), complétées par des observations en microscopies électroniques (MET) nous permettent de caractériser la formation de réseaux de particules (PVC et nanocharges), leur structuration ainsi que leur impact sur le processus de gélification.

Mots-clé : Plastisol PVC, nanocomposites, dispersion, gélification

1. Introduction

Le PVC est un polymère majoritairement amorphe (taux de cristallinité de l'ordre de 5%), de Tg voisine de 80°C. La forme sous laquelle se présente le polymère après synthèse est celle de grains constitués de particules primaires agrégées comme le montre la Figure 1, et la phase cristalline est constituée de microdomaines appelés cristallites primaires.

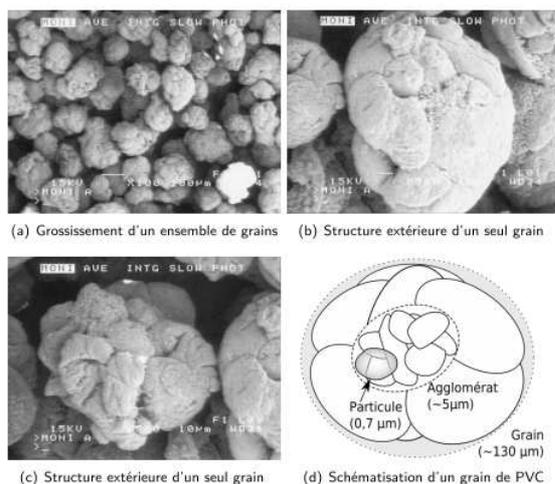


Figure 1: clichés de grains de PVC secs obtenus par microscopie électronique en balayage et présentation schématique de ses structures constitutives [1]

Les plastisols de PVC sont des suspensions de particules de polymère dans un mélange de plastifiants [2].

Dans de tels systèmes, la taille et la distribution de taille des particules de PVC, leur structure, la fraction volumique de PVC, la nature des plastifiants sont autant de paramètres qui ont une influence sur le comportement rhéologique des plastisols [3].

Un processus propre aux plastisols de PVC est la gélification-fusion à la suite d'une élévation de température [4]. Le terme de gélification couramment utilisé dans l'industrie du PVC désigne un changement de morphologie de la suspension sous l'effet de la chaleur et ne doit pas être confondu avec la gélification que l'on a l'habitude de rencontrer notamment avec les polymères en solution, les suspensions colloïdales, les polymères réticulés, cette dernière étant due à une transition brutale d'un état liquide vers un état solide. En effet, sous l'action de la température, l'espace libre entre les particules de PVC ainsi qu'à l'intérieur de celles-ci est éliminé suite au gonflement par les plastifiants. Il s'agit de l'étape que nous désignons sous le terme de *pré-gélification*. A ce stade, on assiste à la formation d'un réseau de particules de PVC gonflées, et le matériau conserve un caractère granuleux et friable. Puis, il y a interdiffusion des chaînes de PVC et fusion d'une partie des micro-cristallites primaires. Ceci constitue le processus de gélification-fusion, et le plastisol est alors transformé en un milieu quasi homogène

dans lequel la structure granulaire s'est effacée. Lors du refroidissement, il se produit une recristallisation (conduisant à une population de cristallites dites secondaires). La Fig. 2 illustre ce processus.

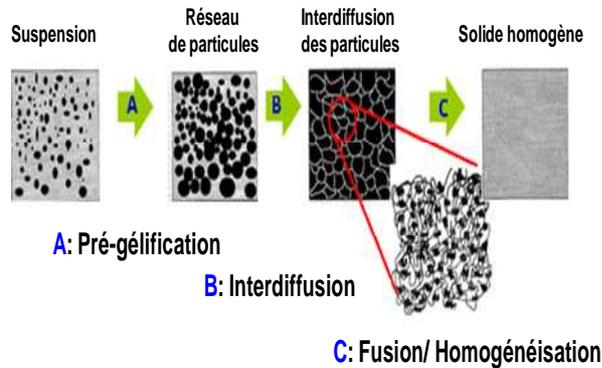


Figure 2 : Evolution de la morphologie d'un plastisol de PVC lors du processus de gélification-fusion.

Cependant, les plastisols de PVC peuvent aussi être affectés à T° ambiante par une transition liquide-solide due à une percolation des particules de PVC dans la suspension. Il s'agit alors d'un gel physique associé à ce réseau de

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux

Les plastisols ont été préparés en dispersant trois types de particules de PVC qui diffèrent par leur granulométrie dans un mélange de plastifiants. La fraction volumique en PVC dans ce mélange est de 65 %. Après un débullage, ces plastisols ont été stockés pendant deux semaines à T° ambiante pour permettre une maturation des particules de PVC dans les plastifiants. Deux types de charges ont été utilisés dans cette étude, une silice pyrogénée non traitée avec une surface spécifique de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ et une taille d'agrégats de l'ordre de 200 nm , et une montmorillonite rendue organophile par échange cationique. Pour chacune d'elles, deux fractions volumiques Φ_v par rapport à la phase liquide (plastifiants) ont été fixées : 0,002 et 0,007. Ces charges ont ensuite été dispersées dans le plastisol à l'équilibre de maturation, puis les suspensions obtenues ont été débullées.

3. Résultats et discussion

particules. Il est nécessaire de distinguer ce type de transition sol-gel du processus de gélification-fusion [5].

Les nanocomposites polymère/nanocharges présentent des caractéristiques thermiques et mécaniques supérieures à celles de microcomposites conventionnels à taux de charge identique. Or à ce jour, très peu de travaux ont été consacrés à la dispersion de nanocharges dans les plastisols de PVC. Cette étude a donc pour but de caractériser la dispersion de nanocharges (silicates en feuillets, silice) dans un plastisol "modèle" et l'influence de celles-ci sur le processus de gélification, notamment sur l'étape de pré-gélification. Nous présentons ici uniquement une comparaison du comportement d'un plastisol chargé de silice d'une part, et d'autre part de montmorillonite organophile, aux mêmes fractions volumiques de 0,002 et 0,007, en mettant en évidence des différences de propriétés et de structuration que nous tenterons de corrélérer.

2.2 Mesures

Le comportement en écoulement des suspensions a été étudié sur un rhéomètre à contrainte imposée (AR 1000, TA), en géométrie cône-plan ($D=60 \text{ mm}$, entrefer = $66 \mu\text{m}$ et $\alpha=2^\circ$). On suit l'évolution de la viscosité au cours d'une rampe de contrainte de cisaillement de 0,1 à 500 Pa. Le suivi de la gélification a été mené sur un rhéomètre à contrainte imposée (MCR 301, Anton Paar) en géométrie plan-plan ($D=25 \text{ mm}$, entrefer $\approx 1 \text{ mm}$), en mesurant les propriétés viscoélastiques à fréquence d'oscillation fixe, sous une déformation comprise dans le domaine linéaire, au cours d'une rampe de température 25° à 120°C , avec une vitesse de chauffage de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.1 Comportement en écoulement pour les suspensions en présence des charges.

Les Figures 3 (a) et 3(b), illustrent le comportement en écoulement pour le plastisol vierge et en présence de montmorillonite ou de silice, aux deux fractions volumiques choisies.

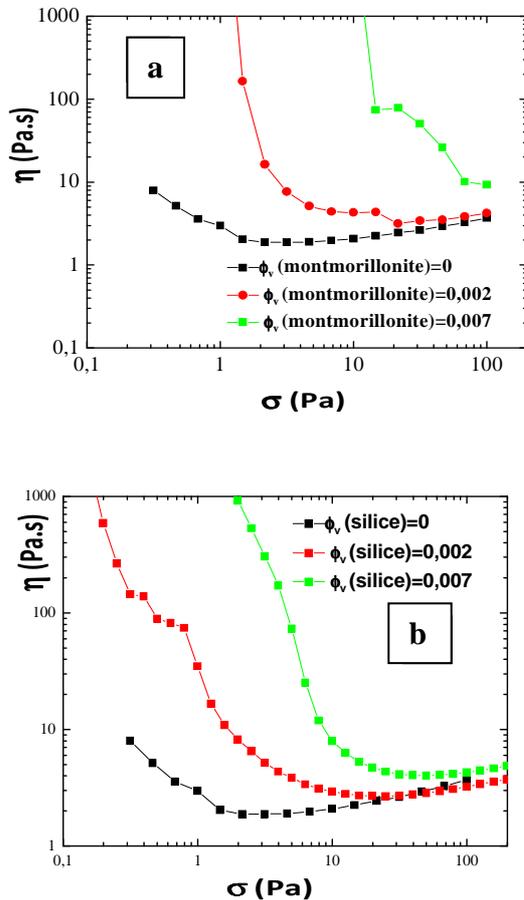


Figure 3: Courbes d'écoulement pour le plastisol en présence de montmorillonite (a) et de silice (b)

Le plastisol vierge présente l'amorce d'un seuil d'écoulement, mais pour une contrainte trop faible pour être mesurée précisément par le rhéomètre. Lorsque la charge est présente, on remarque une augmentation de la contrainte seuil avec la fraction volumique (5 et 15 Pa avec la montmorillonite, et 0,3 et 3 Pa avec la silice). L'apparition d'un seuil d'écoulement net peut être reliée à une structuration de la charge (réseau de charges dans le plastisol) et son augmentation serait due à un renforcement de la rigidité de ce réseau. Les valeurs de seuils différentes obtenues avec les deux familles de suspensions reflètent des interactions interparticulaires différentes.

3.2 Comportement des suspensions nano-chargées lors de la gélification

L'évolution de $\tan \delta$ a été retenue pour suivre la gélification dans le plastisol. La température à partir de laquelle on note le point de croisement des courbes de $\tan \delta$ a été définie comme température de pré-gélification [6]. Pour le plastisol en présence de silice à $\Phi_v = 0,002$ et $0,007$, on observe que le croisement des courbes de $\tan \delta$ a lieu à la même température, vers 85°C environ, comme on le voit sur les Figures 4 (a) et 4 (b)

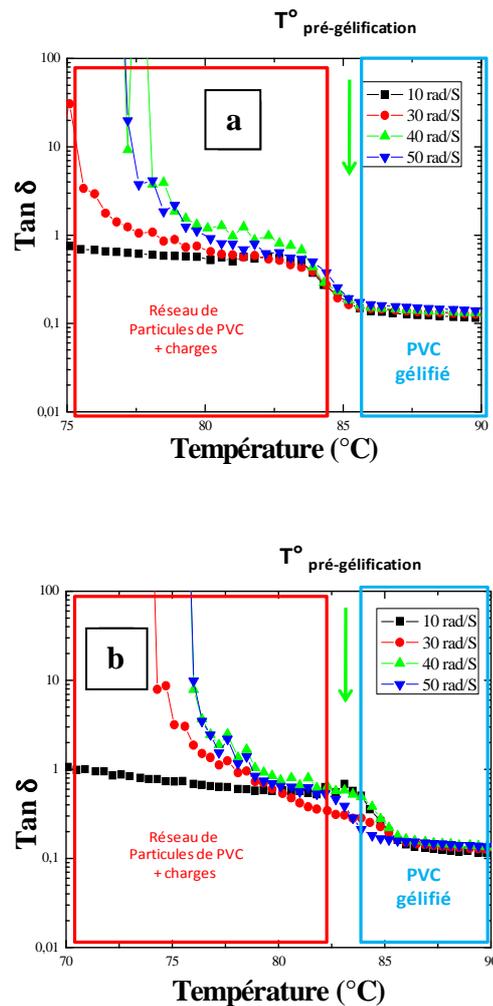


Figure 4: évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour le plastisol en présence de silice avec des fractions volumiques de 0,002 (a) et 0,007 (b)

Cette température est identique à celle de la pré-gélification du plastisol vierge, ce qui signifie à priori que la température de pré-gélification n'est pas affectée par la présence de la silice aux taux choisis ici.

Contrairement à la silice, la montmorillonite provoque une diminution de cette température de pré-gélification: de 77°C à 70°C environ lorsque la fraction volumique de charge lamellaire augmente (Fig 5(a), (b))

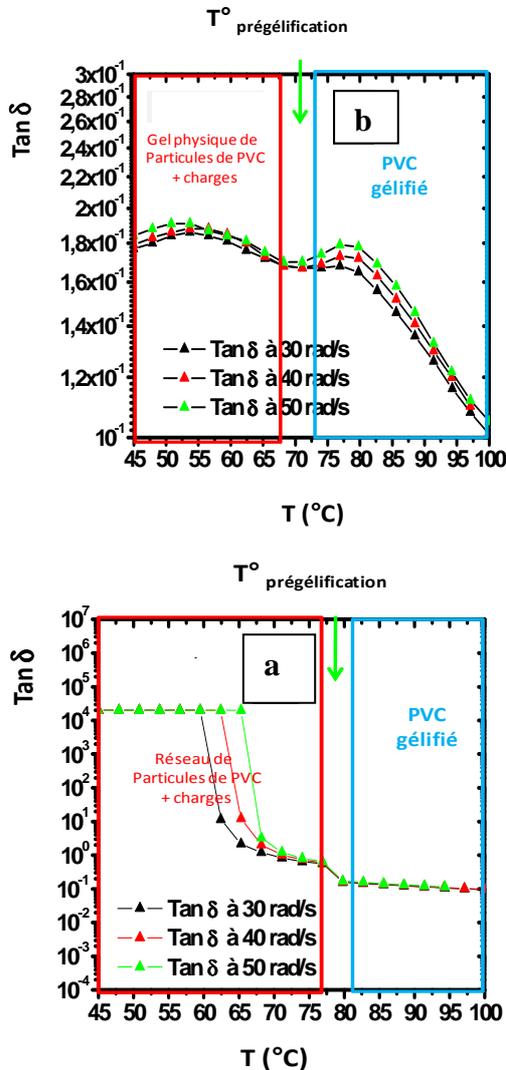


Figure 5: évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour le plastisol en présence montmorillonite organophile avec des fractions volumiques de 0,002 (a) et 0,007 (b)

L'impact de la montmorillonite sur la température de pré-gélification pourrait être relié à son mécanisme de dispersion dans le plastisol, différent de celui de la silice, comme le laissent présager les mesures en écoulement. Les clichés obtenus par MET après gélification (Figures 6 (a) et (b)) semblent confirmer cette différence de structuration et donc de morphologies finales.

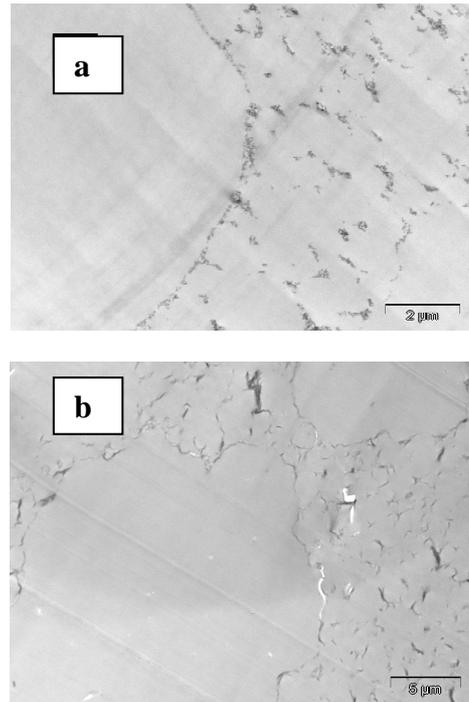


Figure 6: clichés de MET sur le plastisol gélifié, chargé de silice (a) et de montmorillonite (b) ($\Phi_v=0,007$)

4. Conclusion

A travers le comportement rhéologique des différentes suspensions nano-chargées (seuil d'écoulement, variation de T° de pré-gélification) se manifeste une structuration des charges dans le plastisol selon des mécanismes de dispersion qui ne sont pas équivalents entre silice et montmorillonite. Les morphologies obtenues en MET pour les deux plastisols après gélification confirment cette différence de structuration. En perspective, afin de mieux caractériser la dispersion des nanocharges et de proposer un mécanisme de dispersion pour chacune d'elles, nous étudierons des plastisols modèles de fractions volumiques en PVC différentes, dans lesquelles nous ferons varier le taux de charge.

Références

- [1] Debaste, F Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgique (2008).
- [2] Marcilla A, Garcia JC Eur Polym J 33(3) 357-363 (1997).
- [3] H.A. Sarvetnick Plastics and Organosols (Van Nostrand Reinold, New York, 1972).
- [4] Nakajima N, Harrel ER) J Colloid Interface Sci 238,105-116 (2001).
- [5] Boudhani H, Cassagnau P Rheologica Acta 46, (6), 825-838 (2006).
- [6] Winter HH J Rheol 30, 367-382 (1986).

Rhéologie des suspensions PDMS/Graphène

A. Guimont¹, E. Beyou¹, P. Cassagnau¹, G. Martin², Ph. Sonntag²

¹*Ingénierie des Matériaux Polymères, Bat ISTI, L 15 bd Latarjet, 69622 Villeurbanne*

²*Hutchinson*

Résumé : L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement rhéologique de suspensions de particules de graphite (GI), de graphite oxydé (GO) et de graphite oxydé-fonctionnalisé (GOM) dispersées dans un PDMS de faible viscosité (régime non enchevêtré). L'étude rhéologique montre un comportement non usuel pour la suspension PDMS/GO comme par exemple une modification drastique du module complexe de cisaillement se traduisant également par un comportement rhéofluidifiant. Ce comportement singulier est attribué à la formation d'un réseau d'agrégats de feuillets de GO. Ce réseau ne peut pas apparaître dans le cas de suspension PDMS/GI en raison de la taille micrométrique des particules de graphite. Paradoxalement, ce réseau ne se forme pas non plus dans le cas de la suspension PDMS/GOM dû au fait que les feuillets de GOM sont très stables dans la suspension. En termes d'applications, propriétés électriques par exemple, cela veut dire qu'il est souhaitable de contrôler la formation de ce réseau d'agrégats pour contrôler les seuils de percolation.

Mots-clé : Suspension, graphène, non-linéarité

1. Introduction

Le graphène apparaît comme être la nouvelle nanoparticule promise à un avenir encore plus radieux que le silicium pour l'électronique et la micro-électronique. Le challenge reste donc à élaborer des matériaux polymères nanocomposites à partir du graphite et la communauté scientifique nationale et internationale est pleine d'espoir et de projets. Les travaux pionniers de Stankowich et al [1] sur l'exfoliation complète du graphite jusqu'à l'obtention et la dispersion à l'échelle moléculaire des feuillets élémentaires de graphène, ont ouvert une nouvelle voie de recherche permettant l'élaboration de matériaux nanostructurés massiques. La solution d'élaborer un nanocomposite polymère à base de graphène est donc particulièrement séduisante pour beaucoup d'applications. La dispersion du graphite dans une matrice polymère à l'échelle du graphène reste à l'heure actuelle un réel verrou scientifique et technologique. Les interactions physico-chimiques entre le renfort et la matrice doivent donc être favorisées par rapport aux interactions entre les nano-charges. L'obtention d'une dispersion nanométrique de la charge est essentielle afin de maîtriser les propriétés finales du composite et elle repose le plus souvent sur une modification chimique de la surface inorganique. Le greffage de chaînes polymères bien définies sur ces différents supports est alors un moyen de créer des réseaux bi-dimensionnels ordonnés sur une grande distance et donc d'améliorer la cohésion et les propriétés du nanocomposite obtenu. En fait, la question qu'on doit avant tout se poser est la suivante : Qu'est ce qu'une

bonne dispersion ? En fait c'est encore trop général et la question la plus judicieuse est plutôt : Quelle dispersion pour quelle application ? Une application recherchée avec ce type de charge est souvent une propriété de conduction électrique avec un taux de charge le plus faible possible (<1%). Dans ce cadre là, beaucoup de travaux ont été menés avec des polymères chargés de Nanotubes de Carbone (NTC). Nos travaux antérieurs [2] ont montré qu'il ne fallait pas une dispersion parfaitement homogène des nanotubes dans le milieu polymère mais qu'une agrégation de ces nanotubes, après toutefois leur dispersion à l'échelle moléculaire à partir de leur état aggloméré, était favorable pour diminuer le seuil de conductivité électrique. Ces phénomènes de dispersion incluant les aspects d'agrégation sont également mis en évidence par des mesures viscoélastiques de ces matériaux.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier le comportement rhéologique de suspensions de PDMS à base de graphite (graphite, graphite oxydé et graphite oxydé fonctionnalisé). Sur la base de ces études, nous concluons ainsi sur la dispersion de ces différents graphite/graphène dans le PDMS.

2. Partie expérimentale

La matrice est un copoly(diméthyl-vinylmethyl) siloxane triméthylsiloxy terminé, appelé par la suite PDMS. La viscosité à température ambiante de ce PDMS est de 0,8 Pa.s. Cette viscosité est faible pour un polymère et nous parlerons par la suite de suspension. En fait, la masse molaire de ce polymère a été choisie de façon à être dans le régime de Rouse et donc ne pas avoir

d'enchevêtrements physiques entre les chaînes polymères. De plus sachant que le coefficient de diffusion de nanoparticules dans une suspension est inversement proportionnel à la viscosité du fluide, il est préférable d'opter pour des fluides polymères de faible viscosité si on souhaite observer des phénomènes d'agrégation des particules dans des échelles de temps raisonnables. Le PDMS présente également un réel avantage pour l'expérimentateur. Il permet de préparer des suspensions de façon relativement simple et sans dégradation thermique pour des temps de mesures qui peuvent être de plusieurs jours

Trois types de charges de type graphite/graphène ont été étudiés :

- Graphite en poudre (fourni gratuitement par TIMCAL) de taille de particule de l'ordre du μm .
- Graphite oxydé (noté GO) par la méthode Hummers-Offeman. A priori, le graphite est ainsi exfolié et nous oserons parler de structure graphène
- Graphite oxydé modifié (noté GOM). Celui-ci correspond au graphite/graphène oxydé sur lequel du 3-acryloxypropyltriméthoxysilane (APTMS, CAS 4369-14-6) a été greffé.

Les charges ont été incorporées par voie solvant. Pour cela, elles ont été dispersées à l'aide d'un bain de sonification (1h) dans le solvant choisi. Le graphite (GI) en poudre et le GO ont été dispersés de manière homogène dans le THF à un pourcentage de 0.6%wt. Le GOM a été dispersé dans le toluène à un taux de 0.3%wt. La dispersion est ensuite ajoutée au PDMS déjà dissout dans le solvant correspondant. Le tout est mélangé mécaniquement pendant 1h. Enfin le mélange homogène est versé dans un verre de pétri où il est laissé séché sous atmosphère ambiante mais sous une hotte toutefois. Le pourcentage massique du mélange charge-silicone-solvant est de 10%wt.

Finalement, les suspensions de PDMS contenant 4% en poids de graphite/graphène sont reportées dans cette étude. Les mesures viscoélastiques ont été réalisées à l'aide d'un RMS800.

2. Résultats et discussion

Les premières mesures rhéologiques réalisées au temps $t=0$ (les échantillons sont caractérisés juste après leur préparation) montrent aucune différence significative entre les trois suspensions. D'autre part, la viscosité de ces trois suspensions est newtonienne dans le domaine de fréquence étudié et proche de la viscosité du PDMS. On a en fait juste une modification de la rhéologie du PDMS en terme de la loi d'Einstein pour ces suspensions c'est-à-

dire une augmentation de la viscosité proche de 10%. Nous n'observons donc pas pour ces suspensions de comportement particulier, hormis le comportement usuel des suspensions diluées. Cette même expérience a été reproduite mais après avoir laissé pendant 48h les suspensions dans l'entrefer du rhéomètre sous très faible déformation sinusoïdale. Après ces 48 h de repos, les suspensions sont sollicitées de nouveau sous faible déformation ($\gamma < 1\%$) après avoir légèrement diminué l'entrefer entre les 2 plateaux. La figure 1 montre les comportements rhéologiques obtenus après ce type d'essai. On remarque que les suspensions PDMS/GI et PDMS/GOM ont un même comportement rhéologique, qui de plus est proche de celui du PDMS. En revanche la suspension PDMS/GO présente un comportement rhéologique totalement différent.

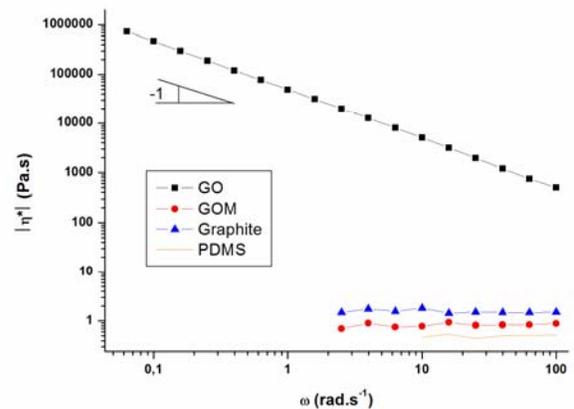


Fig 1 : Viscoélasticité linéaire : Variation du module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence appliquée. Expérience après 48h de repos dans l'entrefer du rhéomètre.

En effet, la courbe de viscosité de cette suspension montre un comportement entièrement rhéofluidant ($|\eta^*| \propto \omega^{-1}$). On peut supposer d'autre part que la viscosité newtonienne ne peut plus être définie pour cette suspension et que cette suspension est en fait un fluide à seuil. D'autre part le module de conservation G' traduit un comportement élastique de cette suspension alors que les autres suspensions ont un comportement visqueux. En effet, on observe (non montré ici) que le module élastique présente un deuxième plateau caoutchoutique d'amplitude $G_e \approx 10^5 \text{ Pa}$.

Mais quel est alors le phénomène à l'origine de ce comportement rhéologique après quelques heures de repos ? En fait ces résultats sont comparables, du moins qualitativement, à nos résultats précédents [2] sur la rhéologie de suspensions de nanotubes de carbone. En effet nous avons montré dans cette étude qu'un

phénomène d'agrégation des nanotubes à plusieurs échelles (de la dimension d'un nanotube à plusieurs centaines de micromètre) était à l'origine de ce comportement rhéologique. Si on admet maintenant que l'origine du comportement rhéologique de la suspension PDMS/GO provient de l'agrégation des feuillets de GO sur plusieurs échelles, alors pourquoi les deux autres suspensions ne présentent t-elles pas le même comportement ? La suspension PDMS/GI est une suspension de graphite dont la taille des particules est de 1-3 μm . Compte tenu de la taille de ces particules de graphite, les interactions de van der Waals entre ces particules sont faibles ainsi que leur diffusion dans le fluide PDMS. A priori la seule force dominante dans cette suspension est la force de gravité qui conduit à la décantation de la suspension. A cette concentration de particules, on a donc un comportement usuel de la suspension. Concernant la suspension PDMS/GOM la situation est très différente car les particules de graphite ont été exfoliées et oxydées par le traitement acide puis fonctionnalisées par greffage du 3-acryloxypropyltriméthoxysilane. Cette fonctionnalisation, dont on ne connaît pas la densité de greffage à l'heure actuelle, entraîne un écrantage des interactions interparticulaires qui sont censées dominer dans ce système en raison de la taille nanométrique des ces feuillets de graphène. En fait, cette fonctionnalisation empêche toute agrégation des feuillets de GOM et on a donc une suspension (sûrement brownienne) de particules extrêmement stable même si cette suspension est constituée de particules de dimension de quelques nanomètres. Finalement, la suspension PDMS/GO est la plus favorable pour conduire à un phénomène d'agrégation des particules. En effet, le traitement acide du graphite conduit à des structures de graphite (voire du graphène) extrêmement divisées (nanoparticules) mais qui sont soumises entre-elles a de fortes interactions compte tenu de leur taille.

Une expérience complémentaire pour étudier ces aspects d'interactions entre les particules est l'étude de la transition entre le domaine linéaire et non linéaire, plus connu sous le nom d'effet Payne. Ce test simple consiste à appliquer une déformation croissante et de mesurer le module complexe de cisaillement résultant. La figure 2 montre les variations du module visqueux en fonction de la déformation. (En fait le module normalisé, c'est-à-dire le module G'' divisé par le module linéaire G''_0). Le module visqueux a été choisi ici car la mesure du module élastique est en dessous de la limite de précision de l'appareil

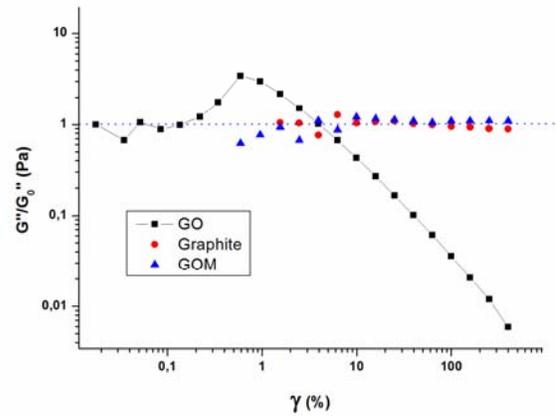


Fig 2 : Expérience strain sweep : Variation du module visqueux normalisé G''/G''_0 en fonction de la déformation. $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$.

Cette figure montre clairement que les suspensions PDMS/GI et PDMS/GOM sont totalement linéaires dans le domaine de déformation expérimental ($0,01 < \gamma \% < 1000$) alors que la suspension PDMS/GO est fortement non linéaire. En effet pour cette suspension le domaine linéaire n'est observé que pour des déformations inférieures à $\gamma_c \approx 0,005$ (0,5%). Cette non linéarité très marquée pour cette suspension est en fait attribuée à la rupture du réseau formé par les agrégats de GO. Il est enfin remarquable d'observer que la structure détruite aux grandes déformations se reconstruit très rapidement comme montré sur la figure 3

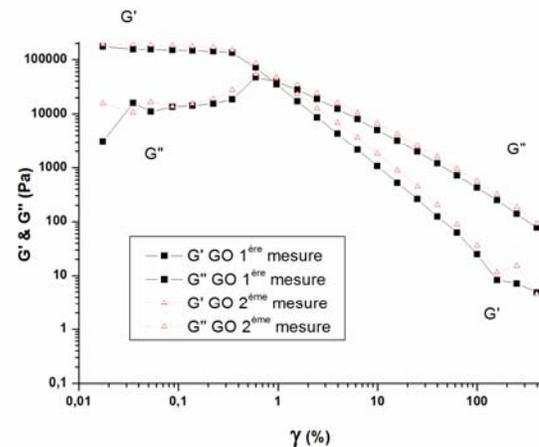


Fig 3 : Expérience de recouvrance du module. Après une première expérience strain sweep, une deuxième même expérience est enchaînée immédiatement

En effet, une deuxième expérience (strain sweep) consécutive à la première montre que le module élastique est totalement recouvré. Cette recouvrance rapide du

module, c'est-à-dire la reconstitution rapide en quelques secondes du réseau d'agrégats est a priori contraire aux observations faites lors de la mise en place de l'échantillon. Du moins l'échelle de temps n'est a priori pas la même. En effet lorsque l'échantillon de PDMS/GO est mis en place entre les plateaux du rhéomètre, il est nécessaire d'attendre plusieurs heures pour observer un signal rhéologique traduisant la formation de ce réseau d'agrégats alors que dans l'expérience de strain sweep cette reconstruction du réseau ne demande que quelques secondes. En fait les deux conditions expérimentales initiales ne sont pas comparables. Dans le premier cas (mise en place de l'échantillon), la suspension a subi tout un protocole expérimental de dispersion impliquant de grandes déformations. La mise en place même de l'échantillon impose à la suspension des déformations élongationnelles. On peut donc admettre que dans ce cas les feuillets de graphite oxydés sont finement dispersés et de façon homogène dans le PDMS. La construction du réseau est alors due à l'agrégation de ces particules soumises à leur mouvement brownien. Ce processus est long bien que nous ayons montré dans une étude précédente étude sur des dispersions de NTC [2] que la vitesse de construction de ce réseau dépendait de la déformation sinusoïdale appliquée, mais bien sûr pourvu qu'on reste dans le domaine linéaire. En revanche dans la deuxième expérience (strain sweep) la re-construction du réseau se fait à partir d'une suspension ayant subi une déformation de cisaillement max de 300% dans la première expérience de strain sweep. Donc cette suspension n'est pas dans le même état de déstructuration/dispersion que la suspension fraîchement préparée et mise en place entre les plateaux. On peut penser alors que le balayage en déformation ne casse que les structures d'agrégats à l'échelle de plusieurs microns mais pas à une échelle plus petite ce qui permet une reconstruction plus rapide du réseau d'agrégats de GO.

3. Conclusion : Ces travaux ont montré toute la subtilité des suspensions de PDMS à base de graphite/graphène. Parmi les suspensions étudiées seule la suspension PDMS/GO présente un comportement viscoélastique

spécifique, autre que celui généralement observé pour des suspensions usuelles. En effet, ces particules de graphite sont capables de s'arranger en agrégats pour former finalement un réseau tridimensionnel alors que les particules de graphite oxydé et fonctionnalisées sont parfaitement stables dans la suspension PDMS et ne peuvent donc pas former ce type de structure. Elles conduisent donc à un comportement rhéologique usuel de suspensions diluées.

Plus généralement, on peut conclure de cette étude qu'il est indispensable de former un réseau d'agrégats de nanoparticules pour avoir des propriétés spécifiques. Par exemple, pour diminuer le seuil de percolation électrique il est indispensable de former ce type de réseau. En fait, le challenge est le contrôle de la structure de ce réseau : A quelle échelle doit-il être et quelle fractalité doit-il avoir ? Le contrôle de cette structure multi-échelle dépend de la fonctionnalisation des nanocharges. Le mélange de charges de fonctionnalités différentes est également une autre alternative. Cela revient à ordonner des structures à partir de charges totalement dispersées c'est-à-dire désordonnées !

L'enjeu des recherches repose donc sur le contrôle de la fonctionnalisation de ces feuillets de graphène, ce qui est déprimant car on est toujours tributaire des chimistes mais chimistes qu'on doit guider dans le dosage de leurs chimies car souvent ignorants de la physique de formation de ces agrégats !

Références

[1] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen SBT, Ruoff RS, Nature, 442: 282-286, (2006)

[2] L. Moreira, R. Fulchiron, G. Seytre, Ph Dubois, P. Cassagnau, Macromolecules, , 43 :1467-1472, (2010)

Etude expérimentale et modélisation d'écoulements de fluides newtoniens et non newtoniens dans une géométrie à cylindres centrés et excentrés

C. Rigal, C. Baravian, G. Benbelkacem et S. Skali-Lami

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, Nancy Université

Résumé : Ce travail propose une étude expérimentale de l'influence des propriétés rhéofluidifiantes du xanthane en solution sur les écoulements bidimensionnels en géométrie de Couette, notamment en présence d'une zone de recirculation.

La technique utilisée est la vélocimétrie par imagerie de particules pour déterminer les champs de vitesse. Des simulations numériques sont également réalisées avec Fluent et confrontées aux données expérimentales.

Nous analysons l'apparition et l'évolution de la recirculation en tenant compte de l'excentricité, de la vitesse de rotation mais aussi du comportement rhéofluidifiant du matériau.

Mots-clé : cylindres coaxiaux, excentricité, recirculation, champs de vitesses, fluides complexes, rhéofluidification

1. Introduction

L'étude du mouvement d'un fluide entre deux cylindres excentrés est un problème très étudié notamment puisqu'on le rencontre dans les opérations de forage de pétrole. Il s'agit pour les hydrodynamiciens de prédire tous les aspects du champ d'écoulement. Escudier et al. [1] recensent 126 papiers publiés depuis 1946 qui traitent de nombreux aspects complexes de ce problème et on dénombre à ce jour beaucoup d'études numériques [1]. Néanmoins, peu d'études expérimentales ont été consacrées aux écoulements de fluides non newtonien [2,3,4] en géométrie de Couette à grand entrefer en présence d'une zone de recirculation.

Dans cette perspective, notre contribution (section3), à caractère expérimental, est de proposer un dispositif permettant une caractérisation fine du comportement non newtonien rhéofluidifiant en écoulement unidimensionnel (configuration centrée) et bidimensionnel (configuration excentrée). L'objectif est donc d'étudier le comportement local d'un fluide rhéofluidifiant et d'examiner l'écoulement secondaire, lié à l'excentricité, en analysant l'influence de la rhéofluidification sur l'apparition et l'évolution de la recirculation. On se propose également de compléter cette étude par des simulations numériques, dont les détails de la procédure figurent dans la section 2, qui d'une part, nous permettent de valider la loi de comportement du matériau utilisée et d'autre part, rendent possible l'investigation dans des cas limités par les contraintes expérimentales de résolution temporelle.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Dispositif expérimental et technique de mesures

Le dispositif expérimental utilisé (figure 1) est constitué de deux cylindres coaxiaux en plexiglas. La rotation du cylindre intérieur ($R_i = 20\text{mm}$) est contrôlée au moyen d'un rhéomètre MARS II (ThermoFisher Scientific) à partir duquel on mesure d'une part le couple sur le cylindre intérieur (ce qui permet de déduire la contrainte dans l'entrefer) et d'autre part la vitesse de rotation du cylindre intérieur. Le cylindre extérieur fixe ($R_e = 40\text{mm}$) peut se déplacer par rapport au cylindre intérieur à l'aide d'une platine de translation qui permet de réaliser aisément différentes configurations de l'excentricité, contrôlant ainsi la bidimensionalité de l'écoulement. La hauteur L du système est de 200mm . L'origine du système de coordonnées est prise au centre du cylindre intérieur (figure 2).

L'entrefer e_{\max} et l'excentricité δ sont définis par : $e_{\max} = R_e - R_i + d$ et $\delta = d/R_i$ où d est le déplacement du centre du cylindre intérieur par rapport à sa position initiale centrée (figure 2). Les mesures sont effectuées pour des valeurs d'excentricité comprises entre $\delta = 0$ et $\delta = 0.75$.

La visualisation de l'écoulement et les mesures des champs bidimensionnels de vitesse dans l'entrefer sont réalisés par la technique de vélocimétrie par imagerie de particules. On utilise des microsphères de verre creuses dont le diamètre moyen est de $15\mu\text{m}$ comme particules d'ensemencement. Le système de PIV est constitué d'un laser pulsé Nd-Yag ($\lambda=532\text{nm}$, $f=10\text{Hz}$) qui produit une nappe horizontale (100mJ) éclairant ainsi un plan 2D de l'écoulement. Un miroir réfléchissant placé en dessous de la base du cylindre extérieur (figure 1) renvoie les images vers une caméra CCD (Kodack Megas plus ES 1.0.), placée face à la nappe laser, de résolution 1016×1008 pixels et de focale 135mm .

Les champs de vitesse moyens dans l'espace annulaire (figure 2) sont obtenus à l'aide d'une fonction statistique de corrélation croisée ($N=32 \times 32$ pixels, recouvrement = 50%/50%) réalisée par FFT et effectuée sur 50 doublets d'images.

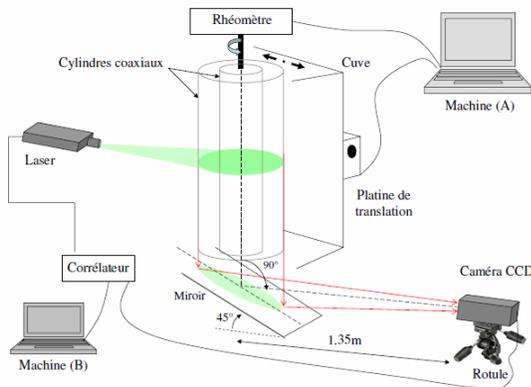


Figure 1: Dispositif expérimental

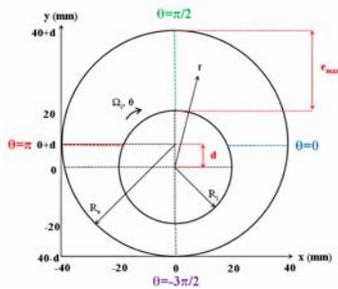


Figure 2: Géométrie annulaire et caractéristiques géométriques

2.2. Matériaux et rhéologie des fluides utilisés

Les fluides utilisés sont l'Emkarox® HV45 (EMB62224, France) comme fluide newtonien de référence, et le xanthane (SATIAXANE CX 930, Cargill France) en solution aqueuse à différentes concentrations au caractère rhéofluidifiant.

Nous utilisons une solution d'Emkarox dilué dans de l'eau distillée de viscosité dynamique $\eta=1.62$ Pa.s.

Le xanthane se présente sous la forme d'une poudre que l'on disperse lentement dans de l'eau distillée sous agitation mécanique durant plusieurs heures. La solution ainsi obtenue est ensuite chauffée au bain marie jusqu'à 60°C pendant environ 20 mn. On utilise des solutions de pourcentages massiques %m compris entre 0.1% et 0.4%. Pour éviter la prolifération des bactéries, les solutions sont stockées au réfrigérateur.

La caractérisation rhéologique des matériaux est réalisée à partir d'échantillons prélevés dans la géométrie simultanément aux mesures de champs de vitesse et à la même température.

Les mesures rhéologiques sont effectuées avec un rhéomètre AR2000 (TA Instruments) en géométrie cône-plan (60mm , 2°) à 20°C .

Les courbes rhéologiques obtenues (figure 3) représentent la viscosité stationnaire η en fonction de la contrainte de cisaillement σ . On constate que la viscosité de la solution d'Emkarox est bien constante. L'ensemble des courbes d'écoulement des solutions de xanthane décrit un comportement rhéofluidifiant marqué dont la viscosité augmente avec le pourcentage massique.

Le modèle de Cross déterminé par la méthode des moindres carrés s'ajuste de manière très satisfaisante aux données expérimentales du xanthane. Ce modèle est défini par la relation suivante :

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad (1)$$

où n est une constante, λ est un temps caractéristique de relaxation et $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement.

Les valeurs des paramètres du modèle de Cross utilisé sont listées dans le tableau 1.

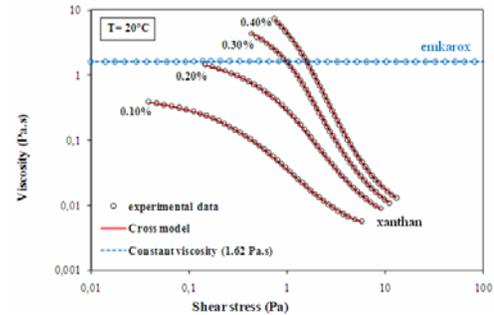


Figure 3: Courbes d'écoulement des fluides utilisés aux différentes concentrations : mesures rhéométriques (ronds) et modèle de Cross (trait rouge)

$m\%$	η_0 (Pa.s)	η_∞ (Pa.s)	λ (s)	n
<i>xanthane</i>				
0,10	0,00214	0,524	3,14	0,656
0,20	0,00273	2,26	8,68	0,701
0,30	0,00405	10,7	40,9	0,754
0,40	0,00458	30,1	142	0,765
0,50	0,00613	51,2	120	0,807

Tableau 1: Paramètres du modèle de Cross en fonction du pourcentage massique de xanthane

2.3. Procédure numérique

Les simulations numériques sont réalisées avec le logiciel de CFD Fluent basé sur la méthode des volumes finis [5]. On utilise l'algorithme SIMPLE pour la résolution itérative en mode stationnaire. Comme schémas de discrétisation on choisit standard (pression), Quick (momentum) et Green-Gauss Cell Based (gradient). Le critère de convergence sur les résidus sont fixés à 10^{-6} .

Pour le calcul de la solution la loi de comportement du fluide obéit à la loi de Cross (tableau 1).

Le maillage de la géométrie, réalisé sous Gambit, est un maillage uniforme 2D dont les éléments sont des

quadrilatères. Pour assurer la précision du calcul, on choisit un nombre de mailles d'environ 200000 et on maille finement au niveau des parois.

En plus du critère d'arrêt imposé sur les résidus on contrôle la convergence de la vitesse tangentielle, de la viscosité ou encore de la fonction de courant en un point de l'espace annulaire, en général là où on a de forts gradients de vitesse, c'est-à-dire proche du cylindre intérieur tournant.

3. Résultats expérimentaux

3.1. Résultats en géométrie centrée

On considère l'écoulement permanent d'un fluide incompressible dans un système de coordonnées cylindriques (r, θ, z) de symétrie d'axe Oz. Les composantes de la vitesse radiale, tangentielle et axiale sont respectivement V_r , V_θ et V_z . Les champs de vitesse et de pression sont indépendants de z et de θ . Dans ces conditions les équations régissant l'écoulement sont données par :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (vV_r) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{V_\theta^2}{r} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} ; v \left(\frac{\partial^2 V_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_\theta}{\partial r} - \frac{V_\theta}{r^2} \right) = 0 \quad (3)$$

La résolution des équations de conservation de la masse (2) et de Navier-Stokes (3), avec les conditions aux limites $V_r(r=R_i) = V_r(r=R_e) = 0$ et $V_\theta(r=R_i) = \Omega R_i$, $V_\theta(r=R_e) = 0$ donnent :

$$V_r = 0 \quad (4)$$

$$V_\theta = \frac{\Omega R_i^2}{R_e^2 - R_i^2} \left(\frac{R_e^2}{r} - r \right) \quad (5)$$

On valide dans un premier temps le dispositif expérimental. Pour cela on s'assure que les profils de vitesses dans l'entrefer sur différentes sections ($\theta=0$, $\theta=\pi/2$, $\theta=\pi$, $\theta=-3\pi/2$, figure 2) sont confondus avec la solution analytique (5) pour un fluide newtonien pour différentes vitesses de rotation du cylindre intérieur. Cela permet de s'assurer de l'exactitude des vitesses mesurées et du centrage des cylindres. On s'assure également que la composante radiale est nulle dans tout l'entrefer (4).

Pour le fluide non newtonien on constate que les simulations numériques, utilisant le modèle de Cross (1) déduit du comportement macroscopique du matériau (figure 3), se superposent aux données expérimentales en géométrie centrée (figure 4).

On observe une dépendance avec la vitesse de rotation du cylindre intérieur (figure 4) et la concentration du matériau (figure 5) sur les profils de vitesse tangentielle du xanthane qui est due à la variation de la pente locale de rhéofluidification du matériau.

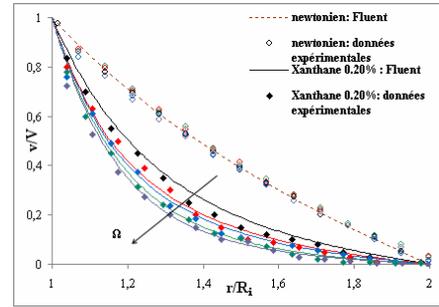


Figure 4: Profils relatifs de vitesse tangentielle expérimentaux (symboles) et numériques (traits) concernant l'Emkarox (cercles) et le xanthane à 0.20% (losanges pleins) pour différentes vitesses de rotation du cylindre intérieur (noir : $\Omega=1$ rad/s, rouge: $\Omega=5$ rad/s bleu : $\Omega=10$ rad/s, vert : $\Omega=20$ rad/s)

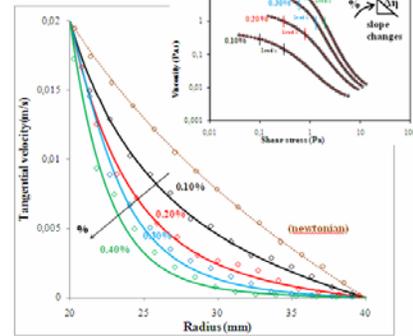


Figure 5: Profils de vitesse tangentielle expérimentaux (symboles) et numériques (traits) du xanthane à différentes concentrations pour une vitesse de rotation $\Omega=1$ rad/s

On reconstruit également la loi de comportement du xanthane en comparant les données obtenues par rhéométrie conventionnelle aux résultats obtenus par PIV, en déterminant la contrainte dans l'entrefer, à partir de la mesure du couple sur le cylindre intérieur, et on constate une bonne corrélation entre le comportement macroscopique et le comportement local du matériau.

3.2. Résultats en géométrie excentrée

Les résultats pour le cas excentré montrent une bonne corrélation entre les mesures expérimentales et les simulations sous Fluent pour les deux matériaux considérés. Les profils relatifs de vitesse tangentielle sont en effet bien superposés entre eux (figure 6). Puisque la modélisation ne prend en compte que le caractère rhéofluidifiant du xanthane, celui-ci suffit donc pour simuler le comportement du fluide.

On remarque encore l'influence de la rhéofluidification sur l'allure des profils de vitesse en comparaison au cas newtonien.

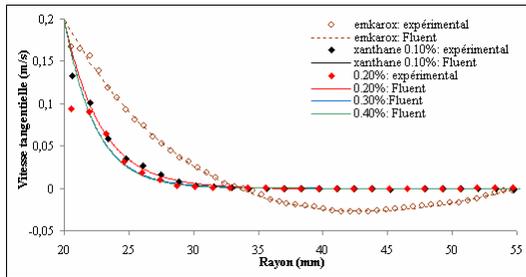


Figure 6: Profils de vitesse tangentielle expérimentaux (symboles) et numériques (traits) sur l'axe $\theta=\pi/2$ pour une excentricité δ de 0.75 et une vitesse de rotation $\Omega=10\text{rad/s}$ concernant l'emkarox et le xanthane à différentes concentrations

Les profils de vitesse adimensionnés suivant r^* , défini par $(r-R_i)/e_{\max}$, où l'entrefer est maximum ($\theta=\pi/2$) montrent que pour une même vitesse de rotation, la vitesse de la recirculation qui est opposée à l'écoulement augmente avec l'excentricité (figure 7). Pour de grandes excentricités, la recirculation change de forme, s'élargit dans l'entrefer et on remarque que son centre se décale vers le cylindre intérieur (figure 7).

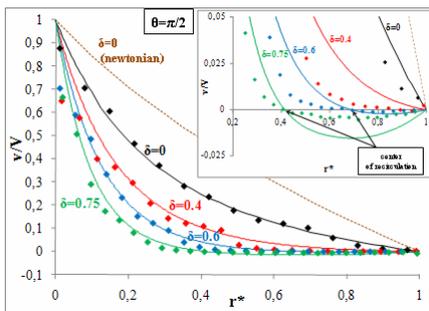


Figure 7: Profils relatifs de vitesse expérimentaux (symboles) et numériques (traits) pour le xanthane à 0.10%, $\Omega=10\text{rad/s}$: évolution en fonction de l'excentricité

Pour un fluide newtonien la recirculation apparaît pour une excentricité δ_c de 0.4, indépendamment de la viscosité du fluide et de la vitesse de rotation du cylindre intérieur. De façon plus intéressante, dans le cas non newtonien l'apparition de la recirculation ne dépend pas d'un paramètre purement géométrique. Elle apparaît pour des excentricités plus élevées et la valeur de l'excentricité critique augmente avec la rhéofluidification du matériau. L'évolution de la recirculation diffère significativement du cas newtonien. Alors que la recirculation est centrée sur l'axe $x=0$ pour un fluide newtonien, elle a tendance à se décaler dans le sens de rotation du cylindre tournant pour le xanthane et à être disymétrique comme on peut le voir avec les lignes de courant expérimentales et numériques (figure 8). Le caractère rhéofluidifiant et les

effets inertiels se manifestant entraînent la recirculation vers l'aval.

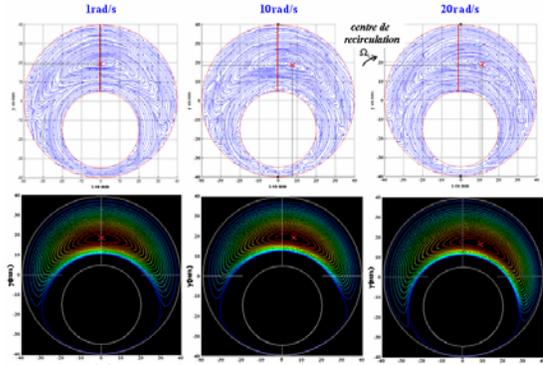


Figure 8: Lignes de courant pour le xanthane à 0.10%, $\delta=0.75$: évolution de la recirculation suivant la vitesse de rotation

4. Conclusion

Les résultats présentés ici nous permettent de conclure que les propriétés rhéofluidifiantes du xanthane ont un effet non linéaire sur le comportement du matériau pour les deux configurations de géométrie étudiées et qu'elles prédominent sur le caractère viscoélastique. La pente de rhéofluidification locale est à l'origine de l'allure des profils de vitesse et de l'évolution de la recirculation tant au niveau de sa localisation que de sa morphologie.

Le comportement local du matériau, déduit des champs de vitesses 2D obtenus par PIV, est en bon accord avec le comportement macroscopique. Cela montre que pour le xanthane, les données de rhéométrie conventionnelle représentent bien le comportement effectif du matériau à une échelle locale.

Enfin il s'agit désormais d'interpréter finement comment le caractère rhéofluidifiant influence la zone de recirculation.

Références

- [1] Escudier, M.P., Oliveira, P.J., Pinho, F.T. Fully developed laminar flow of purely viscous non-Newtonian liquids through annuli, including the effects of eccentricity and inner-cylinder rotation. *Int. J. Heat and Fluid Flow*, 23, 52-73 (2002).
- [2] Escudier, M.P., Oliveira, P.J., Pinho, F.T., Smith, S. Fully developed laminar flow of non-Newtonian liquids through annuli: comparison of numerical calculations with experiments. *Experiments in Fluids*, 33, 101-111 (2002).
- [3] Volarovich, M.P., Gutkin, A.M. Flow of a plastic-viscoplastic material between two parallel flat-walls and in annular space between two coaxial tubes. *J. Tech. Phys.*, XVI (3), 321-328 (1946).
- [4] Coussot, P., Tocquer, L., Lanos, C., Ovarlez, G. Macroscopic vs. local rheology of yield stress fluids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 158, 85-90 (2009).
- [5] Pantankar, S.V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow* Hemisphere, New York (1980)

Oscillatory squeeze flow: experimental and numerical analyzes.

D. Coblas, D. Broboana and A. Radulescu

Reorom Laboratory, Hydraulics Department, Politehnica University of Bucharest

Résumé : Cette étude est consacrée aux investigations de fluides purement visqueux et faiblement élastique dans une mouvement d'écrasement périodique 'oscillatory squeezing flow' entre deux disques parallèles, afin d'établir le domaine de validité de la formule théorique décrivant la force de serrage, qui sert à déterminer les modules dynamiques et la fonction de viscosité pour les échantillons testés. Cette étude consiste à la fois des études expérimentales et des simulations numériques, tous les résultats obtenu sont comparés avec les prédictions théorique. Les expériences sont réalisées en utilisant le Micro Fourier Rhéomètre MFR 2100 (GBC Scientifique) et les simulations numériques sont réalisées en utilisant le logiciel Fluent CFD (solveur maillage déformable). Après une étude détaillée sur un domaine de fréquence entre 0.1- 50 Hz avec amplitude du signal entre 0.30-10 μm et différente hauteur du film fluide, on a réussi d'établir les meilleurs paramètres pour performe ultérieur études. Aussi les signaux obtenu parmi étude expérimentales correspond aux réponses typique pour matériaux viscosse et viscoélastique.

Mots-clé: Ecrasement périodique du film fluide · Fluides visqueux · Viscoélasticité · Géométrie à plaques parallèles

1. Introduction

Squeezing phenomenon describes the large deformation (or a flow) of a soft material (or a viscous fluid) between two solid surfaces approaching one to each other. Its application can be found in various domains like engineering, lubrication, thin films, biofluids dynamics and rheometry [1].

During squeezing the gap between surfaces is changing in time and the sample is ejected from the gap. In many applications the gap is small in comparison to the other dimensions of the surfaces, in particular discs diameters (Fig. 1) so squeezing flow is mainly associated to thin film hydrodynamics, lubrication and rheology of complex fluids.

The motion has both extensional and shears components, but in the limit of small gap and low relative velocity the shear is considered dominant.

For a given axial-symmetric geometry, the approaching velocity, $V = \partial h / \partial t$ and the force thrust F are the only parameters to be determined and controlled, see Fig. 1. Therefore, squeezing flow is often used for the determination of rheological proprieties of different types of materials, from pure viscous fluids to perfect elastic bodies and between, viscoelastic and viscoplastic (yield stress fluids) samples [2, 3].

In order to extract material properties from the performed experiments, one takes use of the theoretical formulations describing squeezing flow under the hypothesis of small gap between the plates and very small amplitudes.

Due to the axial-symmetric construction of the measuring system it is important to ensure the plate's parallelism and coaxiality in order to avoid preferential flow direction, since the gap inclination

was found to have a relevant effect on plate force measurements, more pronounced for small gaps [5].

Anoother spurt effect comes from the influence of the free surface of the sample which evolves during the oscillatory vertical movement. Both mentioned effects might introduce errors in the control of the input (oscillatory strain amplitude of the upper disc) and in the measurements of the thrust force, performed on the fixed lower plate.

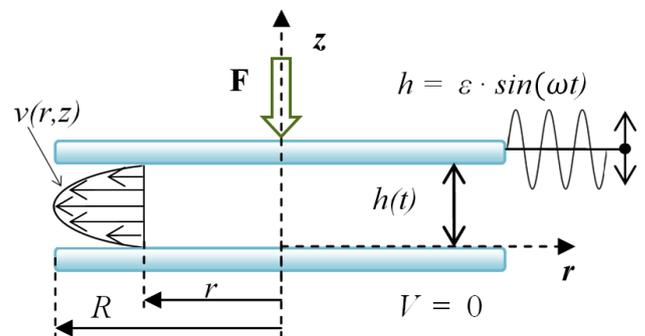


Figure1. Plate and plate squeeze flow geometry.

Therefore it is adequate to leave an error estimation of these undesired effects. After installing the devices software and calibrating the rheometer, the errors according to the acquisition procedure of the measuring force is determined at $\pm 3.5\%$ from the maximum value of 44 N.

In squeezing rheometry of great interest is to determine how small should the gap be and which is the amplitude domain for which stands the correlation between experimental results and theoretical predictions. Therefore, the purpose of this study is to establish the validity domain of the theoretical formula describing the squeezing force.

2. Experimental setup

Experimental investigations were performed with a controlled frequency rheometer, MFR 2100, designed by GBC Scientific Australia. The rheometer's mechanism is based on impressing a multi-frequency signal by upper plate movement in normal direction at the plates, covering the desired frequency range. The device is usually capable to give amplitudes up to $25 \mu m$, in a frequency range $\omega \in [0.1 \div 50] Hz$, as long as the force magnitude is kept in a range of $\pm 44 N$.

Parallel plate geometry defines fluid gap. The upper plate ($d = 25 mm$) follows sinusoidal profile deforming the sample, which exerts a force pressure on the lower plate, measured by a load cell placed under the lower plate. Gap height is given in this case by $\varepsilon \cdot \sin(\omega t)$ with signal amplitude ε and signal frequency ω . Thus the force will have the following theoretical expression [1, 6]:

$$F(t) = -\frac{3\pi\eta_0 R^4}{2h^3} \cdot \varepsilon \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (1)$$

The MFR D/A-A/D Control is connected to the MFR computer on which its own software is installed and the instrument movements are controlled (both Terfenol Actuator and vertical/horizontal slides). A laptop is connected to MFR D/A-A/D Control through a National Instruments Data Acquisition Board, allowing data post processing by using post processing software Origin 8. The data are obtained through the MFR D/A-A/D Control from both displacement and force sensor.

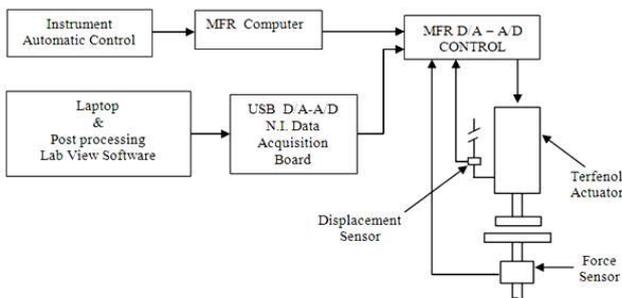


Figure 2. Experimental setup and instrumentation.

The analyzed materials are a viscous mineral oil sample with a viscosity of $0.15 Pas$, and a visco-elastic polyacrylamide sample (PAA), with a zero shear viscosity of $2 Pas$. Tests were carried out at different frequencies ($0-50 Hz$), amplitudes ($< 1 \mu m$) and different gap heights (h).

3. Numerical simulations

The numerical simulations were performed with the CFD *Fluent* code, using the *Gambit* pre-processor for the construction of squeeze geometry. The Navier-Stokes solution of the oscillatory flow is

obtained, for an incompressible fluid in laminar motion.

The geometry has an axial-symmetric configuration. The mesh is using quad elements, the option of deformable mesh being applied for the whole domain. In order to decrease the computation time and still keep a fine mesh with an acceptable cell ratio the geometry was built at a scale ratio of 6.25. Hence the computed force has been amplified with a correction factor $k = 39.0625$. To increase the accuracy of the computations the mesh was chosen to be refined nearby the plates (walls) and less refined through the middle of the gap (the total number of cells was 450.000 for the $300 \mu m$ geometry).

4. Results and discussion

In this section the theoretical, experimental and numerical results are presented. The frequency domain was analyzed in Fig. 3- 4 (comparison between experimental and theoretical predictions) and in Fig. 5- 6 (comparison between theoretical and numerical predictions) for the pure viscous sample. A good correlation between experimental, theoretical and numerical measurements is obtained for a frequency range of $\omega \in [0.1 \div 10] Hz$.

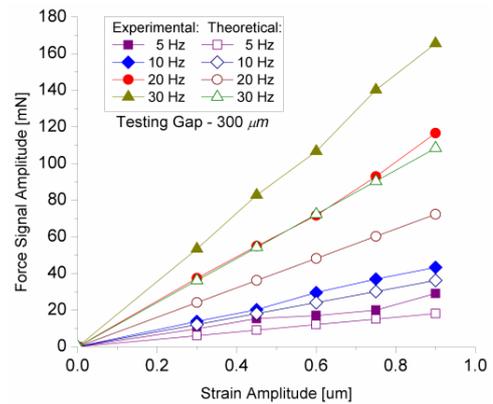


Figure 3. Experimental and theoretical force magnitude at different input signal frequencies and amplitudes at $h = 300 \mu m$.

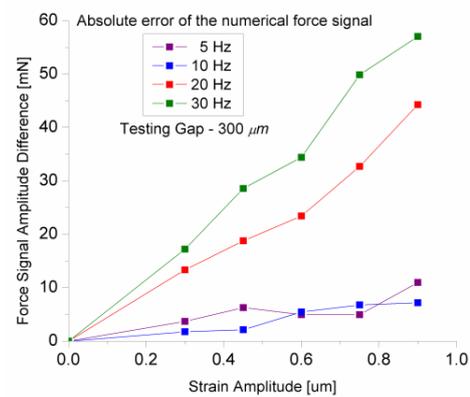


Figure 4. Difference between theoretical and experimental force signal at $h = 300 \mu m$.

Further the numerical simulations disclose that the initial gap height (h) influences the results. In particular we establish the constrain $h \leq 150 \mu\text{m}$, to obtain a fair correlation with the *Reynolds's Equation* for lubrication, applicable for 'thin films' of fluids, see Fig. 7.

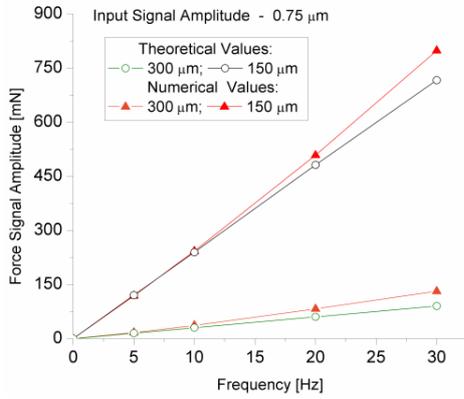


Figure 5. Numerical and theoretical force magnitude at different input signal frequencies, $\varepsilon = 0.75 \mu\text{m}$, $h = 300 \mu\text{m}$.

Relative error of numerical simulations results is defined by:

$$\Delta\varepsilon = [(f_{num} - f_{th}) / f_{th}] \times 100 \text{ [%]} \quad (2)$$

where f_{num} and f_{th} are force signal amplitudes for numerical simulations and theoretical predictions.

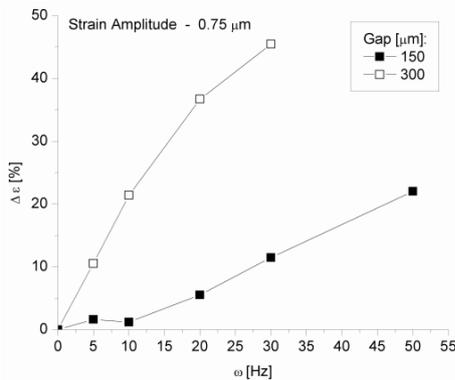


Figure 6. Relative error between numerical and theoretical values for $h = 150, 300 \mu\text{m}$, $\omega = 10 \text{ Hz}$ and different ε .

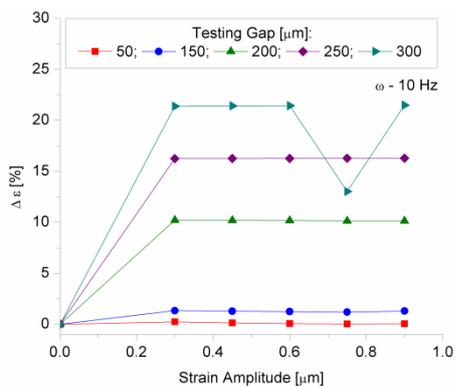


Figure 7. Relative error between numerical and theoretical values at different h and ε ($\omega = 10 \text{ Hz}$).

Amplitude influence (Fig. 8) emphasis a relative error of less than 1,5 % for amplitudes smaller than $1 \mu\text{m}$.

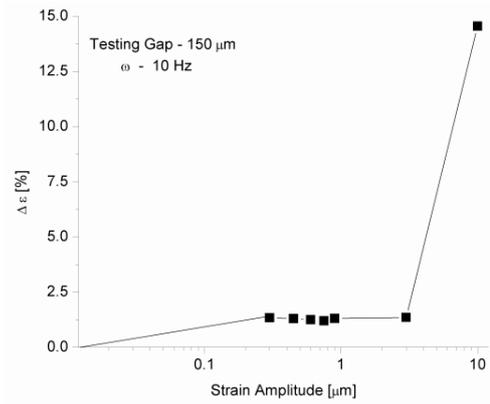


Figure 8. Relative error between numerical and theoretical values at different ε , $\omega = 10 \text{ Hz}$, $h = 150 \mu\text{m}$.

4.1. Results for the viscoelastic sample

Viscoelastic fluids, like PAA, often disclose shear thinning behavior like seen in figure 9. For dynamic tests (squeezing or simple shear) phase difference between input and output signals are typically 90° for pure viscous fluids (figure 10) and less than 90° for viscoelastic samples (figure 11).

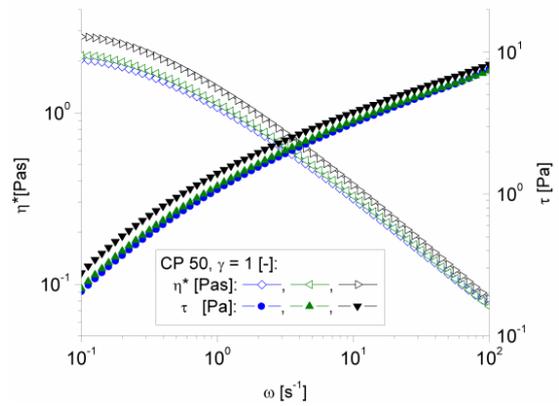


Figure 9. Complex viscosity and shear stress measurements on PAA solution (frequency sweep test at constant γ).

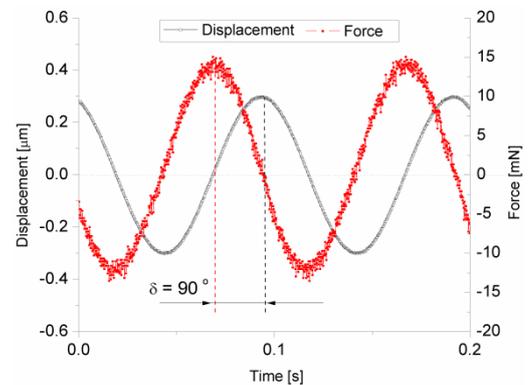


Figure 10. Experimental displacement (input) and force (output) signal for mineral oil sample at $h = 300 \mu\text{m}$, $\varepsilon = 0.30 \mu\text{m}$, $\omega = 10 \text{ Hz}$.

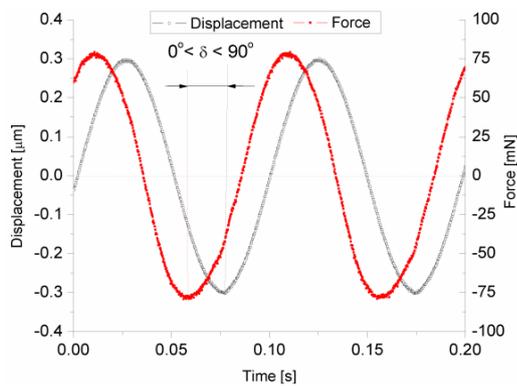


Figure 11. Experimental displacement (input) and force (output) signal for PAA sample at $h = 300 \mu\text{m}$, $\varepsilon = 0.30 \mu\text{m}$, $\omega = 10 \text{ Hz}$.

Simulation results show a perfectly viscous answer of the PAA sample (figure 12) hence Fluent code used for these simulations doesn't contain the material elastic behaviour, but only the shear thinning behaviour. Also, for a negative “ n ” parameter of the Carreau-Yasuda formulation used to describe the PAA solution, the output signal is deformed, according to the nonlinear material behaviour.

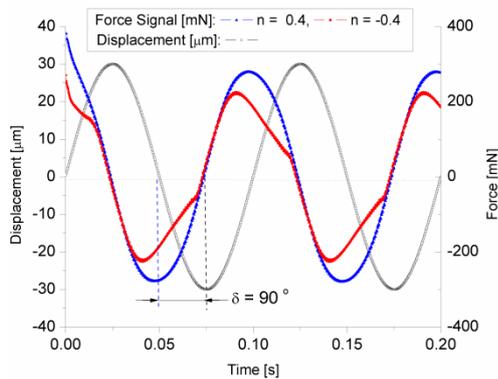


Figure 12. Numerical displacement (input) and force (output) signal for PAA sample at $h = 300 \mu\text{m}$, $\varepsilon = 0.30 \mu\text{m}$, $\omega = 10 \text{ Hz}$.

5. Conclusion

This paper was dedicated to the study of pure viscous and viscoelastic fluids in oscillatory squeezing flow.

Experimental and numerical investigations were carried out at different frequencies, amplitudes and film heights.

For the analyzed samples the results disclose a limited domain of frequency and amplitude for which stands the correlation between experimental results and theoretical predictions. Also numerical measurements give us the possibility to consider that the analytical formula describing force magnitude can be used only for limited values of initial gap (up to $150 \mu\text{m}$). However a feeble correlation was found between experimental and theoretical results at small

initial gap values, therefore a proper adjustment of plate's parallelism is needed.

The force magnitude is directly proportional with the amplitude variation of the first order, exactly how the theory shows it (Eq. 1).

The study proves the value of numerical solutions for the analyzed oscillatory squeezing flow in the case of viscous and shear-thinning fluids. Nevertheless, the elastic behaviour of fluids cannot be analyzed with this numerical code hence the elastic component is not integrated in computations (Fig. 11 and 12).

Further work will be dedicated to the investigations of viscoelastic fluids and the implementation of their specific behaviour in numerical computations.

Acknowledgements

The work has been funded by the Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013 of the Romanian Ministry of Labour, Family and Social Protection through the Financial Agreement POSDRU/88/1.5/S/60203.

References

- [1] Engmann, J., Servais, C., Burbidge, A.S., Squeeze flow theory and applications to rheometry: A review. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 132, 1–27 (2005).
- [2] Phan-Thien, N., Tanner, R.I., Viscoelastic squeeze-film flows - Maxwell fluids. *J. Fluid Mech.*, 129, 265-281 (1983).
- [3] Phan-Thien, N., Small strain oscillatory squeeze film flow of simple fluids. *Austral. Math. Soc.*, 22/B, 22-27 (1980).
- [4] Esmonde. H., See, H., Swain, M.W., Dynamic squeeze film rheometry for flat and spherical geometries using nonlinear spectral analysis, *Meas. Sci. Technol.*, 19, 115404, 10pp (2008).
- [5] Esmonde, H., See, H., Swain, M.V., Modelling of ER squeeze films at low amplitude oscillations. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 161, 101–108 (2009).
- [6] Debbaut, B., Thomas, K., Simulation and analysis of oscillatory squeeze flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 124, 77-91 (2004)

Yield-stress fluids behaviour analyze in large amplitude oscillatory shear flow

D. Coblas, D. Broboana and C. Balan

Reorom Laboratory, Hydraulics Department, Politehnica University of Bucharest

Résumé : Certains matériaux présentent un comportement non-monotone une fois qu'ils sont soumis à des écoulements de cisaillement à grande amplitude oscillatoire. Les résultats peuvent être représentés en termes de figures de Lissajous. Par comparaison avec la réponse pure fluide visqueux. Le résultat nous a permis de déterminer le plateau critique pour l'amplitude de cisaillement pour l'échantillon analysé. LAOS analysé peut être considéré comme une alternative aux techniques utilisées pour déterminer les propriétés rhéologiques non-linéaires de certains matériaux.

Mots-clé : Rhéométrie · LAOS · Transformée de Fourier · Fluids à seuil

1. Introduction

Concentrate suspensions are complex fluids which exhibit pseudo-plastic characteristics in shear flows and a relevant yield stress associated to the onset of the fluid behaviour. One main goal of the rheometry of these materials (represented by creams, greases, pastes) is to measure the value of the yield stress, sometimes called an *apparent yield stress*, since a flow at very low shear rates is always observed, in the limit of infinite experimental time.

It is still not clear established a general procedure to measure the value of yield stress, mainly due two phenomena which are present during the shear tests: (i) wall depletion (slip or partial slip at the wall of the disc), (ii) shear banding formation (i.e. coexisting shear rates) within the gap, [1-2].

In this paper a new method is proposed to determine the yield stress value, based on the LAOS (Large Amplitude Oscillatory Shear) experiments and FT-Rheology. The potential of LAOS techniques to characterize in more details the materials rheology became evident in the last years, ones the commercial rheometers included the specialized software to obtain directly the oscillatory measured data. One aim of the present work is to study and investigate if the dynamic shear test in non-linear range may evidence the difference between the real slip at the wall and the formation of thin layer with high rate (within the sheared sample) in the very vicinity of the wall, see also [3].

2. Experimental investigations

The sample under investigation is a commercial cosmetic cream from *Oriflame*. The experiments have been performed using a Paar-Physica MC301 rheometer, both in strain and stress controlled modes. It is important to make distinction between the two

modes, because one commercial rheometer is normally designed for one single type of controlled input (in our case stress controlled), the other type of input (i.e. strain controlled) being obtained using an internal loop control, for details see [4]. Therefore, the analysis of the output data, especially in the non-linear oscillatory regime, have to take into account what type of input is applied, and if that input is accordingly with the imposed data.

2.1 Simple shear

The flow curve of a yield stress fluid discloses a plateau behaviour, in a certain range of shear stress $\sigma \in [\sigma_{01}, \sigma_{02}]$, and also a hysteresis loop between up and down loaded torques, as is shown in Fig. 1.

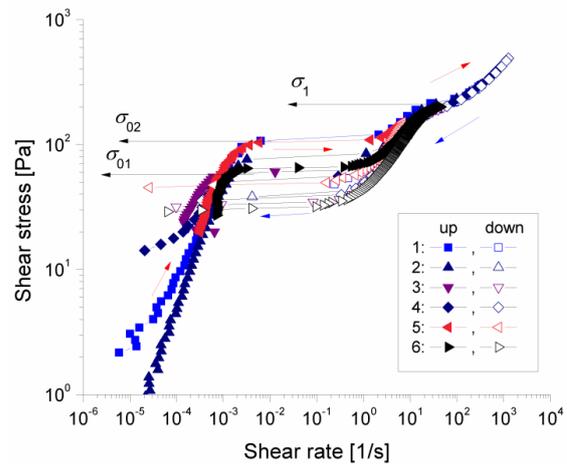


Figure 1. Transient flow curves of the cosmetic cream. Each measured point is in “secondary creep” stage, i.e. $\sigma = \text{constant}$ at $\dot{\gamma} = \text{constant}$.

Assuming that each point of the flow curve is obtained for a steady state flow, the reason of the observed “jump” in shear rate - $\dot{\gamma}$ (under a constant applied shear stress - σ) states either an intrinsic instability of the constitutive relation (see Fig. 2), or

is due to the slip of the sample at one plate. In the latest case we can not speak about a real yield stress (which determine a “kink” in the velocity distribution within the gap), so it is important to make the difference between the two cases. Even though the jump has not a very precise location on the steady flow curve - $\sigma(\dot{\gamma})$, one can observe that the critical point of the plateau onset is well defined by an unique strain value - γ_{cr} , see Fig. 3.

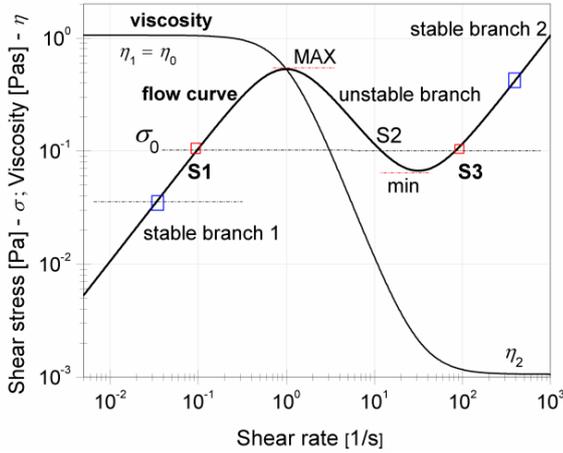


Figure 2. Characteristic steady flow curve and viscosity function for a non-monotonic constitutive relation. At $\sigma = \sigma_0$ coexists two stable states (S1 and S3), hence the “jump” in shear rates is observed. The location of the jump (i.e. the value of σ_0) is not unique being dependent of the history of deformation, see the experiments from Fig. 1.

2.2 Oscillatory shear

The dynamics tests are performed, both in the linear and LAOS domains, in order to detect if the critical strain value obtained in continuous shear is also found in oscillations. From Fig. 4 one can observe that the strain amplitude limit of the linear viscoelasticity range (SAOS) is slightly lower than the corresponding γ_{cr} value from the simple shear (0.15 in comparison to $\gamma_{cr} \cong 0.28$, see Fig. 3), value which corresponds to a shear stress amplitude of $\sigma_{01} \cong 80 Pa$, located in the range of the “jump” observed experimentally in shear tests from Fig. 1.

We have to remark that rheometry of the materials with yield stress is sensitive not only to some critical values of the stresses or strains, respectively strain rates, but also to the duration of the experimental time. Therefore, some differences in critical recorded magnitudes between continuous shear experiments and oscillatory tests are expected.

However, both tests disclose a second plateau characterized by σ_1 in the shear flow curve (Fig. 1) and σ_{02} in the oscillatory strain sweep from Fig. 4. The two values are nearby, but it is not easy to state if this behaviour is a material property or a wall depletion phenomena (as slip at the wall).

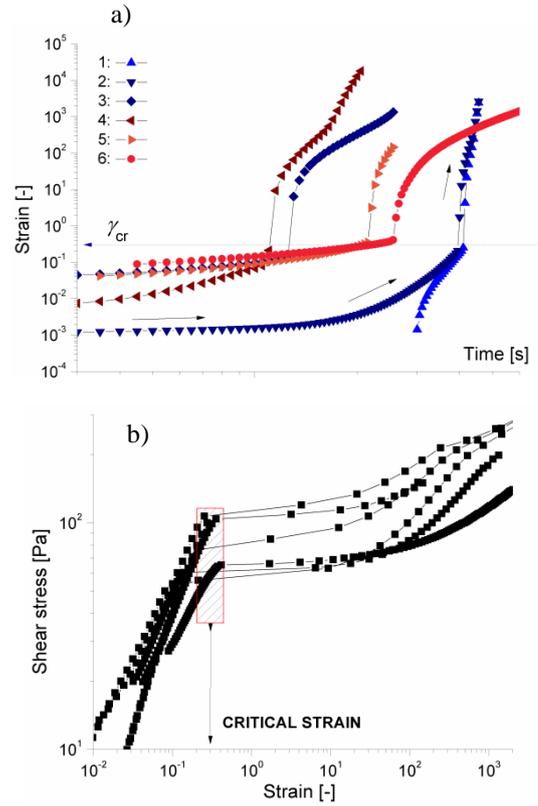


Figure 3. a) Strain dependence in time for the data presented in Fig. 1 (up curves), b) Corresponding variation of the shear stress with strain.

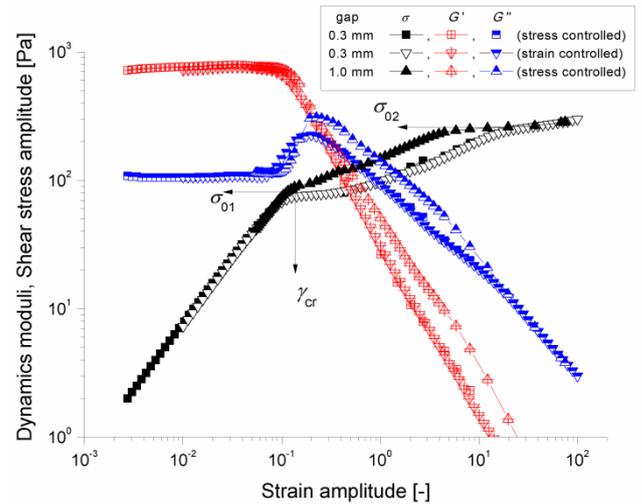


Figure 4. Strain amplitude sweep at $\omega = 1$ rad/s. The linear regime is limited by the pairs of amplitudes (γ_{cr} , σ_{01}). The plot evidences also a second plateau at σ_{02} which corresponds to σ_1 in Fig. 1.

In Fig. 5 is shown the answer of oscillatory stress as function of the strain amplitude, in the domain $\gamma_a \in [0.1, 0.35]$. It is evident that the limit of the linear regime corresponds to $\gamma_a < 0.15$, at larger amplitudes the output signal being dramatic distorted from the expected linear sinusoidal output.

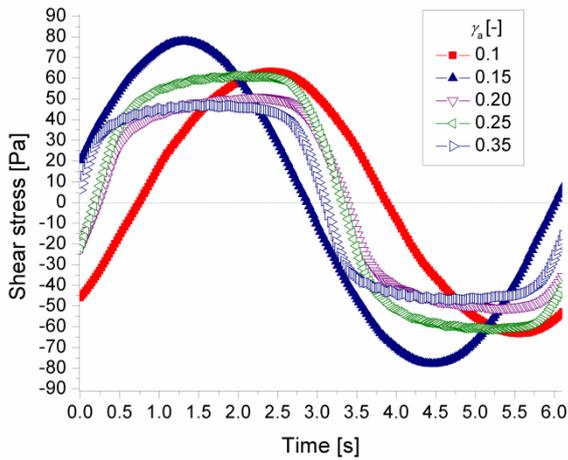


Figure 5. Output: oscillatory shear stress vs. time, as function of the input strain amplitude (the input signal is $\gamma = \gamma_a \sin \omega t$, with $\omega = 1$ rad/s).

The results of the frequency sweep test at constant strain amplitude, Fig. 6, disclose also the limit of the linear regime. Corroborate the results from Fig. 4, Fig. 5 and Fig. 6 (at $\omega = 1$ rad/s) one can state that the value of $\sigma_{01} = 80$ Pa represents the upper limit for the shear stress to maintain the deformation in the linear range, i.e. $\gamma < 0.15$.

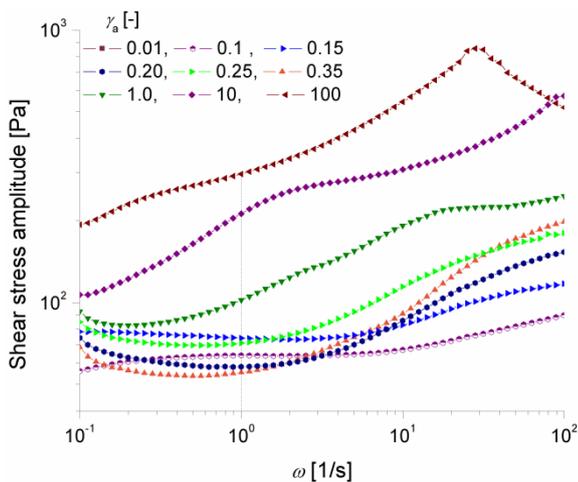


Figure 6. Frequency sweep: shear stress amplitude as function of input strain amplitude.

The fact that the upper limit of the linear viscoelasticity coincides with the location of the jump in flow curve is not sufficient to associate the corresponding shear stress value with a yield stress. Additional investigations are needed in order to define precisely the existence of the yield stress.

The LAOS domain doesn't start immediately beyond the linear regime, being normally related with a qualitative different topology of the Lissajous figures, see Fig. 7 and Fig. 8. If the yield stress exists and is unique, we should observe a suddenly change of the Lissajous figure, at a small increasing of the applied shear stress magnitude in the vicinity of a certain threshold value. The analysis of Fig. 7 and Fig. 8.a indicates that this value might be around

120 Pa (shear stress amplitude), a value within the interval $(\sigma_{01}, \sigma_{02})$ in Fig. 4 and almost identical with σ_{02} in Fig. 1.

Therefore, we propose as the yield shear stress of the tested cream $\sigma_0 = 120$ Pa.

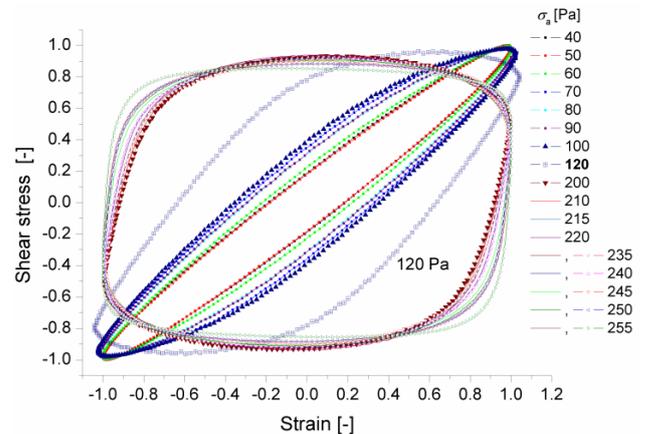


Figure 7. Lissajous figure: shear stress vs. strain, as function of the shear stress amplitude (non-dimensional representation from an oscillatory sweep test in shear stress amplitude).

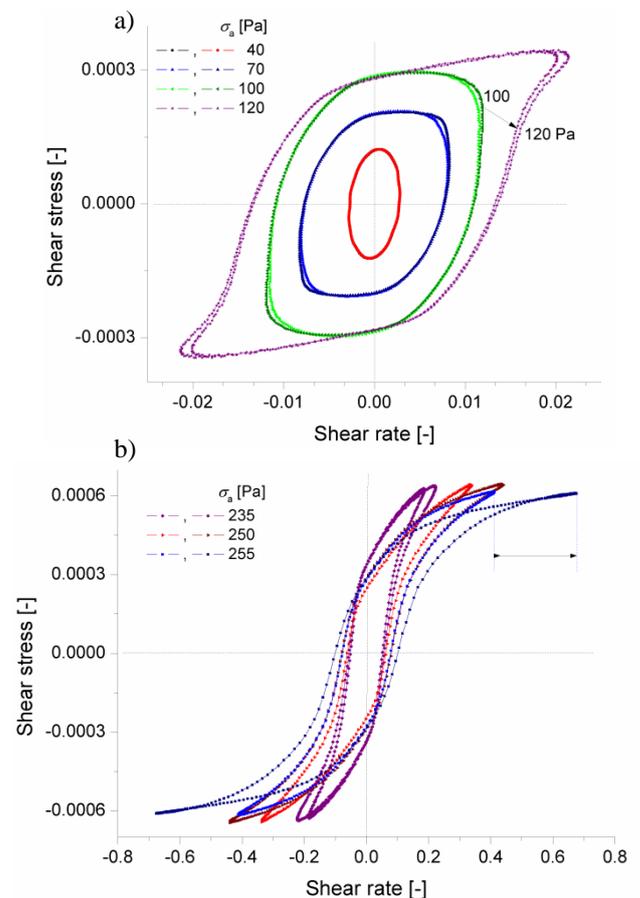


Figure 8. Lissajous figure: shear stress vs. shear rate, as function of the shear stress amplitude; a) $\sigma_a \leq 120$ Pa, b) $\sigma_a > 120$ Pa (same data as in Fig. 7).

The proposed approach to investigate the yield stress existence using the LAOS investigations is not new, see [5, 6, 7], but the presented experimental procedure is original. It is important to mention that

the experimental investigations and results are consistent with the concept of material instability, see for details [8].

3. Final remarks and Conclusions

Based on the LAOS oscillatory tests, the existence of the yield state, characterized by the pair values: shear stress (σ_0) and strain (γ_{cr}), is investigated in a cosmetic cream. For the analyzed sample, the yield shear stress was determined at 120 Pa, the value which corresponds to the onset of the LAOS regime. Indeed, if we make use of the classical now Fourier Transform Rheology, [3], the suddenly increasing of the relative third harmonic amplitude is observed easily at shear stress amplitude larger than 120 Pa (Fig. 9.a) and strain amplitudes beyond 0.2 [-] (Fig. 9.b).

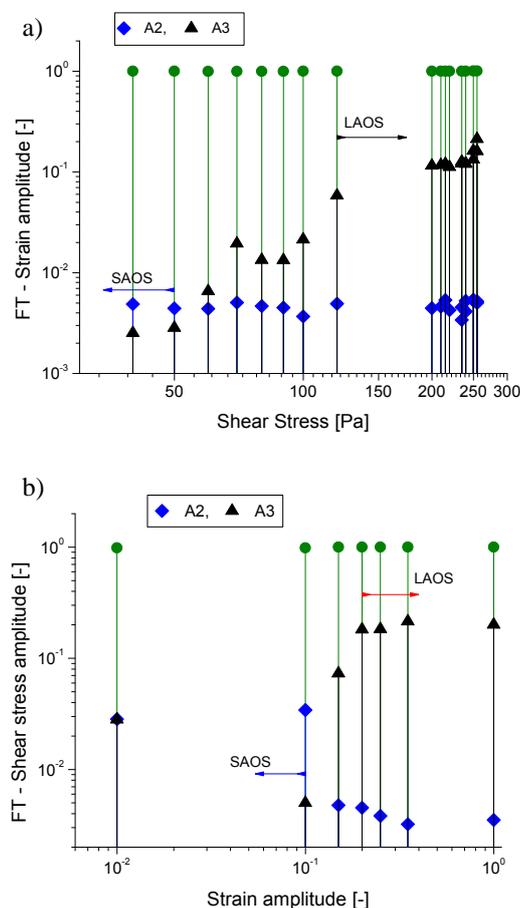


Figure 9. Normalized harmonics amplitudes ($A2 = I_2/I_1$ and $A3 = I_3/I_1$, $I_1 = 1$) obtained from the Fourier transformation of the output signal: a) stress controlled oscillations, b) strain controlled oscillations.

One first conclusion of our work states that the shear stress amplitude corresponding to the onset of LAOS regime is giving the yield stress value, if it is also related to a plateau behaviour of the flow curve.

Since the plateau is directly related to the jump in shear rate, it is important to make the distinguish

between the existence of the yield stress and the slip at the boundary (both generating the same experimentally phenomena).

The rheometry performed in LAOS regime might be a solution of this important problem, see also [9]. The comparison of the results from the stress and strain controlled experiments, Fig. 9.a and Fig. 9.b, evidence the abnormal increasing of the second harmonic, at strain amplitude of 0.1 [-], in the strain controlled test (Fig. 9.b). This effect is normally generated by slipping at the wall, so LAOS procedures might have also the capability to make the difference between real slipping and shear banding.

Obviously, further investigations are needed to conclude such important statements for the rheometry of concentrate suspensions.

Acknowledgements

The work has been funded by the Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013 of the Romanian Ministry of Labour, Family and Social Protection through the Financial Agreement POSDRU/88/1.5/S/60203.

References

- [1] Coussot, P. et al., Macroscopic vs. local rheology of yield stress fluids, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, doi:10.1016/j.jnnfm.2008.08.003 (2008).
- [2] Bonn, D. et al. Some applications of magnetic resonance imaging in fluid mechanics: complex flows and complex fluids. *Annu Rev Fluid Mech*, 40, 209–233 (2008).
- [3] Klein, C.O. et al. Separation of the Nonlinear Oscillatory Response into a Superposition of Linear, Strain Hardening, Strain Softening, and Wall Slip Response. *Macromolecules*, 40, 4250-4259 (2007).
- [4] Lauger, J., Stettin, H. Differences between stress and strain control in the non-linear behavior of complex fluids. *Rheol Acta*, DOI 10.1007/s00397-010-0450-0 (2010).
- [5] Ewoldt, R.H. et al. Large amplitude oscillatory shear of pseudoplastic and elastoviscoplastic materials. *Rheol Acta*, 49, 191–212 (2010).
- [6] Putz, A.M.V., Burghilea, T.I. The solid–fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel. *Rheol Acta*, 48, 673–689 (2009).
- [7] Yoshimura, A.S., Prud’homme, R.K. Response of an elastic Bingham fluid to oscillatory shear. *Rheol Acta*, 26, 428-436 (1987).
- [8] Balan, C. Pure material instability and the concept of yield stress, *Appl Rheol*, 9(2), 58-63 (1999).
- [9] Graham, M.D. Wall slip and the nonlinear dynamics of large amplitude oscillatory shear flows. *J Rheol*, 39(4), 697-712 (1995).

Vieillessement et exsudation du rouge à lèvres soumis à une perturbation thermique.

A. Kermarec et P. Snabre

Centre de Recherches Paul Pascal (CRPP), Université Bordeaux I,

Email : kermarec@crpp-bordeaux.cnrs.fr

Résumé : Un phénomène d'exsudation peut se produire lors du chauffage d'un bâton de rouge à lèvres entre 25°C et 45°C. Des gouttelettes peuvent ainsi apparaître à la surface du matériau puis disparaître à plus grande échelle de temps. Les techniques de rhéologie dynamique et de diffusion multiple multispeckle de la lumière (MSDWS) ont permis une étude du phénomène d'exsudation en relation avec la température de chauffage et le temps de maturation du rouge à lèvres à température ambiante. Les analyses de la signature caractéristique de l'exsudation en rhéologie et en MSDWS indiquent une influence du passé thermique du matériau sur l'ampleur et la durée de l'exsudation. Le phénomène d'exsudation puis de cicatrisation du matériau pourrait refléter une transition polymorphique vers des formes plus stables des triglycérides qui composent le rouge à lèvres.

Mots-clé : Rouge à lèvres, triglycérides, rhéologie, exsudation, diffusion multiple, vieillissement

1. Introduction

Un rouge à lèvres est un produit anhydre à base de cires, de corps gras, d'huiles et de pigments. Une perturbation thermique peut provoquer selon la formulation et le procédé de cristallisation du rouge à lèvres une exsudation de surface sous la forme de gouttelettes de diamètre compris entre une dizaine et une centaine de microns [1]. Le phénomène d'exsudation, connu depuis longtemps par les industriels, a suscité peu de travaux dans la communauté scientifique et donné lieu à diverses conjectures [2]. La dilatation thermique de la phase liquide est le plus souvent invoquée pour expliquer l'exsudation du matériau [3].

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la compréhension des mécanismes mis en jeu lors du phénomène d'exsudation. Les propriétés rhéologiques du rouge à lèvres sous une forme semi-solide et la stabilité de la microstructure soumise à une perturbation thermique ont été étudiées selon le passé thermique et le temps de maturation à température ambiante du matériau.

2. Matériels et méthodes

Les échantillons de rouge à lèvres sont préalablement fondus à 95°C puis refroidis rapidement à 20°C à une vitesse de 5°C/mn. A partir de cet instant initial $t = 0$, les échantillons sont conservés à 20°C pendant un laps de temps M (temps de maturation) compris entre 1 heure et 15 jours.

Pour les expériences de rhéologie (AR2000 - TA Instruments) réalisées avec une géométrie plane, le rouge à lèvres préalablement fondu cristallise entre rotor et stator. Le contrôle de la force normale (± 1 Pa) permet la rétraction du matériau de l'ordre de 10% lors du refroidissement à 20°C pour parvenir à un entrefer voisin de 1mm. Les analyses rhéologiques sont réalisées en régime dynamique à température contrôlée pour une fréquence de sollicitation de 1Hz et une contrainte de 100Pa.

Dans le cas des expériences de diffusion multiple de la lumière (MSDWS), le rouge à lèvres est coulé dans une coupelle en cuivre (diamètre 20mm, épaisseur 4mm) puis refroidi à 5°C/mn et conservé en étuve à 20°C pendant la maturation. La coupelle est ensuite positionnée dans une cellule contrôlée en température (± 0.1 °C) grâce à un système Peltier. La méthode MSDWS consiste à éclairer le matériau avec un faisceau laser cohérent et analyser en temps réel les fluctuations temporelles de la figure de speckle. Une analyse résolue en temps des fluctuations de la figure de speckle permet de sonder les événements associés à la formation des gouttelettes et la cristallisation du matériau.

On considère par la suite un rouge à lèvres de composition constante pour étudier plus spécifiquement l'influence du temps de maturation et du passé thermique sur la rhéologie et la stabilité du matériau soumis à une perturbation thermique.

3. Résultats et discussion

3.1 Influence de la maturation

Après conservation à 20°C de l'échantillon entre rotor et stator, on applique une perturbation thermique sous la forme d'une rampe linéaire 20°C < T < 45°C (0.1°C/mn). Le module élastique apparent G' décroît linéairement avec la température (Fig.1) pour un échantillon jeune (M=1H). On observe par contre une chute importante du module élastique entre 25°C et 34°C pour un temps de maturation M = 2 jours (Fig.1).

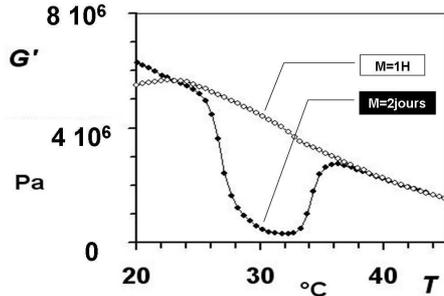


Figure 1 Module élastique du rouge à lèvres en fonction de la température pour un temps de maturation M=1H et M=2J

Dans le cas d'une perturbation thermique stationnaire (T = 30°C), le module élastique décroît assez peu pour un échantillon jeune (7.10⁶Pa → 5.10⁶Pa, Fig.2). Pour un temps de maturation M = 2 jours, le chauffage à 30°C provoque par contre une diminution brutale par un facteur dix du module élastique apparent G' (7.10⁶Pa → 5.10⁵Pa) qui relaxe ensuite sur une échelle de temps de l'ordre de l'heure vers une valeur plus importante ≈ 5.10⁶Pa voisine de celle de l'échantillon jeune (Fig.2).

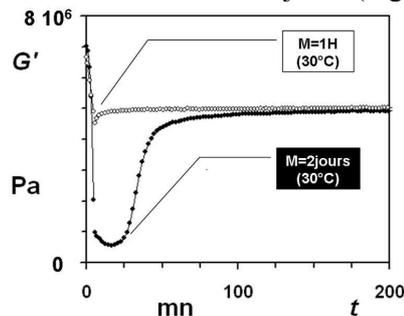


Figure 2 Module élastique en fonction du temps de chauffage à 30°C pour un temps de maturation M=1H et M=2 jours.

Les expériences de diffusion multiple multispeckle confirment les observations rhéologiques. La méthode MSDWS permet en effet de mesurer le temps caractéristique τ_v de décorrélation de la figure de speckle (temps de vieillissement de la microstructure) en fonction du temps d'expérience 0 < t < 1 jour pendant le chauffage à 30°C du rouge à lèvres.

Pour un échantillon jeune (M=1H), la matrice de corrélation G(τ, t) indique une augmentation quasi-linéaire du temps de vieillissement τ_v de la microstructure avec le temps d'expérience t ce qui reflète un comportement de type « milieu vitreux » (Fig.3). Un échantillon conservé préalablement à 20°C pendant deux jours (M = 2 jours) donne lieu à une décorrélation rapide du speckle pendant les premières heures avant que la microstructure ne se stabilise (Fig.3).

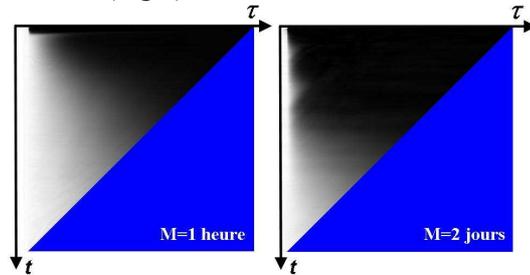


Figure 3 Matrice de corrélation G(τ, t) des fluctuations de la figure de speckle pour un temps de maturation M=1H et M=2 jours. t désigne le temps de chauffage à 30°C et τ le temps de corrélation entre deux images de speckle.

Les observations microscopiques montrent la formation rapide de gouttelettes à la surface du rouge à lèvres chauffé à 30°C puis la disparition des gouttes par aspiration dans la matrice cristalline (Fig.4). Les phénomènes d'exsudation contribuent ainsi à la chute du module élastique et à une décorrélation rapide de la figure de speckle. A plus grande échelle de temps, la relaxation des propriétés rhéologiques et la stabilisation de la figure de speckle traduisent la disparition des gouttelettes et la cicatrisation du matériau comme en témoignent les observations microscopiques (Fig.4).

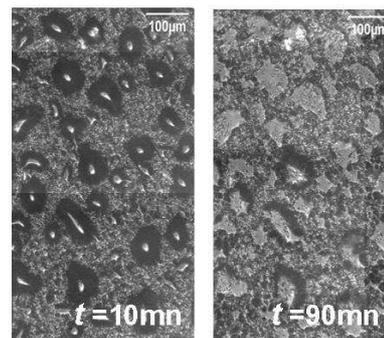


Figure 4 Observations microscopiques de l'exsudation (t = 10mn) et de la disparition par aspiration des gouttelettes (t = 90mn) pour un chauffage à 30°C du rouge à lèvres (M=7 jours).

Les évolutions du temps caractéristique de vieillissement $\tau_v(t)$ de la microstructure avec le temps d'expérience font apparaître un palier représentatif du phénomène d'exsudation et de cicatrisation ultérieure du matériau (Fig.5).

Une analyse des matrices de corrélation permet ainsi d'estimer le temps t_f de fin de croissance des gouttelettes et le temps t_d de disparition de l'exsudation.

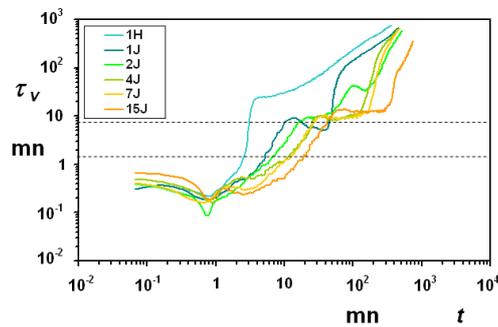


Figure 5 Evolution du temps caractéristique de vieillissement à 30°C en fonction du temps d'expérience pour différents temps de maturation M . Les lignes en pointillées donnent les temps caractéristiques t_f et t_d .

Les temps caractéristiques t_f et t_d augmentent avec le temps de maturation à 20°C du rouge à lèvres. Le temps de disparition t_d de l'exsudation peut ainsi atteindre 5 heures pour un temps de maturation de 15 jours à 20°C du rouge à lèvres.

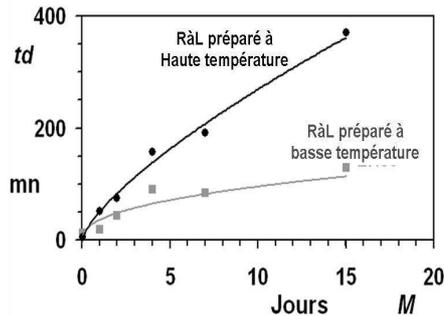


Figure 6 Temps de disparition de l'exsudation pour un rouge à lèvres préalablement fondu à haute température ou à température plus basse.

3.2 Influence du passé thermique

Les expériences de rhéologie et de diffusion multiple multispeckle ont été réalisées pour des rouges à lèvres de même composition mais fondus préalablement à 95°C ou à 80°C.

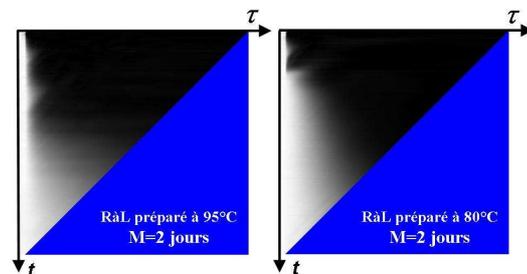


Figure 7 Matrice de corrélation $G(\tau, t)$ des fluctuations de la figure de speckle pour une température de fonte de 95°C et 80°C ($M=2$ jours).

Les matrices de corrélation montrent des différences significatives selon le passé thermique des échantillons. Le phénomène d'exsudation disparaît ainsi dans un temps deux fois plus rapide pour un rouge à lèvres fondu à plus basse température (Fig. 7).

Les tests en rhéologie confirment les observations précédentes. Malgré une chute aussi importante du module élastique, la relaxation des propriétés élastiques en relation avec la disparition de l'exsudation est plus rapide pour le rouge à lèvres fondu à plus basse température (Fig. 8).

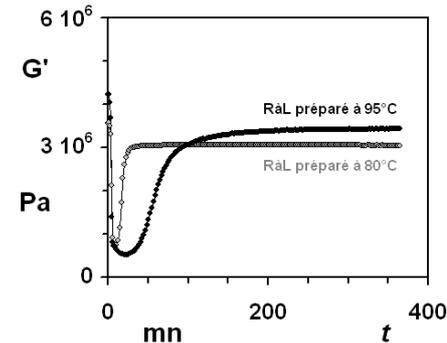


Figure 8 Module élastique en fonction du temps de chauffage à 30°C pour un échantillon fondu à 95°C ou à 80°C après une maturation de 2 jours.

4. Conclusion

L'exsudation du rouge à lèvres représente un handicap pour la commercialisation des produits et l'image de marque des sociétés cosmétiques.

La rhéologie dynamique ainsi que la spectroscopie de diffusion multiple permettent de caractériser la dynamique des phénomènes d'exsudation et de cicatrisation des matériaux cristallisables soumis à une perturbation thermique. Ces méthodes s'avèrent ainsi complémentaires des observations microscopiques pour comprendre l'origine des phénomènes d'exsudation / cicatrisation en relation avec la formulation et le procédé de fabrication du rouge à lèvres.

[1] A.C. Dweck, The sweating of lipsticks. *Cosmetics & Toiletries* 96, 29-32 (1981).

[2] S.Y. Seo, I.S. Lee, H.Y. Shin, K.Y. Choi, S.H. Kang and H.J. Ahn, *Observation of the sweating in lipstick by scanning electron microscopy*, 21, 207-216 (1999)

[3] H. Matsuda, M. Yamaguchi and H. Arima, *Separation and crystallization of oleaginous constituents in cosmetics; sweating and blooming*, in "Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems", edited by Nissim Garti and Kiyotaka Sato 485-505 (2001)

Microrhéométrie appliquée aux fluides complexes

B.Wang, J.Ainouz, P.Kuzhir, G. Bossis

Laboratoire de physique de la matière condensée, Université de Nice-Sophia Antipolis

Résumé : Les mesures des propriétés viscoélastiques à l'échelle du micromètre sont importantes lorsque les échelles en jeu sont celles de particules microniques ou submicroniques en suspension et formant des agrégats dont les propriétés mécaniques vont dépendre de leur taille et de la structuration des particules au sein de ces agrégats. Elles permettent aussi de déterminer les propriétés mécaniques de milieux biologiques constitués de cellules dont les dimensions typiques sont de l'ordre de quelques microns qui sont par ailleurs très difficiles à mesurer en rhéométrie classique. Nous présenterons des premiers résultats visant à déduire les propriétés viscoélastiques de ces milieux à partir de l'enregistrement par vidéomicroscopie du mouvement de sondes magnétiques soumises à un gradient de champ magnétique constant ou alternatif. Différentes formes de sondes (sphère, cylindre ou lamelle) ont été utilisées et les résultats obtenus sur un fluide modèle, le Carbopol, par ces différentes techniques seront comparés.

Mots-clé : microrhéologie, contrainte seuil, microsonde magnétique

1. Introduction

Les propriétés rhéologiques de fluides complexes tels que des suspensions de particules colloïdales ne sont pas toujours des propriétés invariantes avec la taille des échantillons. En effet le rapport entre l'épaisseur de fluide étudié et la taille maximum des agrégats de particules est un paramètre qui peut intervenir de façon cruciale dans la rhéologie. Cela est vrai pour les fluides électro ou magnétorhéologiques où les particules s'alignent sous forme de chaînes dont la longueur par rapport à la taille de la cellule va conditionner l'apparition d'une contrainte seuil. Cela vaut aussi pour de nombreuses suspensions concentrées où les phénomènes de blocage-déblocage vont dépendre de la formation sous cisaillement d'agrégats percolant entre les parois fixes et mobiles du rhéomètre. De plus dans ces milieux la rhéométrie classique est tributaire de nombreux artefacts liés à la présence des parois (inhomogénéité de concentration sur les parois, effet de la rugosité sur le glissement etc...). Dans d'autres situations (bicouches lipidiques, tissus cellulaires, couche de polymères adsorbés sur une surface solide etc...) les propriétés rhéologiques locales ne sont pas accessibles par les moyens rhéologiques conventionnels. Pour toutes ces raisons de nombreux travaux sont relatifs à l'utilisation de microsondes qui vont permettre de mesurer la rhéologie à des échelles beaucoup plus petites que celles de la rhéométrie classique [1]-[3].

Notre travail s'inscrit dans ce cadre avec comme but la détermination des propriétés viscoélastiques de cellules cancéreuses à l'aide de microsondes magnétiques qui sont mises en mouvement par application d'un champ ou d'un gradient de champ magnétique. Outre la mesure des

propriétés viscoélastiques ces microsondes peuvent, dans certaines conditions d'application du champ, permettre de créer momentanément des pores dans la membrane et de permettre des échanges entre le milieu extracellulaire et intracellulaire, ou même la destruction de la cellule[4]. La taille caractéristique d'une cellule est de l'ordre de la dizaine de microns et il est difficile avec un rhéomètre classique d'obtenir des mesures fiables sur une monocouche cellulaire de cette épaisseur[5]. Outre la difficulté pour faire adhérer les cellules à la fois sur la partie fixe et sur la partie mobile, les faibles modules d'élasticité (quelques dizaines à quelques centaines de pascal) nécessitent l'utilisation de grandes surfaces difficilement compatibles avec une constance du gap qui doit être supérieure au micron. Par ailleurs l'atmosphère doit être contrôlée à 5% de CO₂ et stérile, ce qui complique encore les conditions expérimentales. Pour ces raisons l'utilisation de sondes sous forme de bâtonnets, de plaques ou de sphères reposant sur la surface de la monocouche cellulaire est nettement préférable. Dans un premier temps nous avons mis au point cette technique en utilisant un fluide viscoélastique modèle, le Carbopol dont les caractéristiques rhéologiques peuvent être mesurées par rhéométrie conventionnelle de façon à comparer ces résultats à ceux obtenus à l'aide du mouvement de particules sondes.

L'appareillage est constitué essentiellement d'un vidéomicroscope inversé pour enregistrer le mouvement des sondes et d'un système de bobines pour appliquer un champ magnétique ou un gradient de champ constant ou alternatif. Un modèle rhéologique simple permet alors de remonter aux propriétés fondamentales telles que la contrainte seuil le module d'Young et la viscosité.

2. Matériaux et montage expérimental

2.1 Carbopol

Le carbopol est un polymère de polyacrylate réticulé, la préparation d'une solution de Carbopol est simple, nous mélangeons 0,2g de Carbopol en poudre avec 100ml d'eau pure, ensuite, nous ajoutons quelques gouttes de triéthanolamine, pour ajuster le Ph de la solution. Quand le Ph est égal à environ 5, la solution gélifie. Nous avons étudié deux solutions contenant respectivement 0,2% et 0,4% en masse de carbopol.

2.2 Sondes

Nous avons utilisé plusieurs types de sondes : une bille de fer de 1mm de diamètre, un fil de nickel de 50 μ m de diamètre et 500 μ m de longueur, et une plaque de cobalt de 125 μ m d'épaisseur, 1mm de largeur et 3mm de longueur.

La bille de fer est immergée au sein du Carbopol.

La fibre de nickel est placée au centre d'un tube de verre de 1mm de diamètre interne, contenant le Carbopol.

Pour avoir une surface de contact plus élevée avec le Carbopol, nous avons collé la plaque de cobalt sur une lamelle de verre de 13mm de diamètre. La lamelle est sur la surface du gel de Carbopol, l'épaisseur de Carbopol est de 5mm.

2.3 Montage expérimental

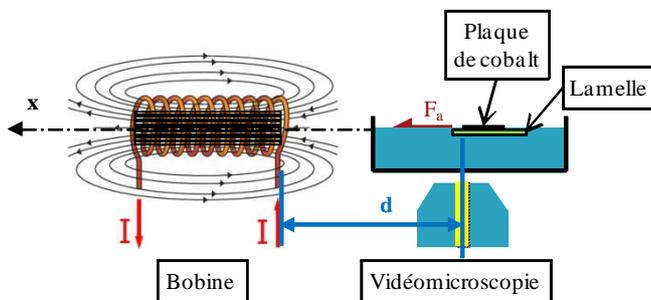


Figure 1: Montage expérimental, ici : expérience avec la plaque de cobalt collé sur lamelle, sur la Carbopol

Le montage expérimental est composé d'un microscope inversé relié à une caméra rapide (900ftp). Le centre de la cellule est placé à environ 2cm du noyau en fer placé à l'intérieur d'une bobine qui peut générer un champ magnétique, continu ou alternatif.

Pour étudier le mouvement de la sonde chaque image de l'enregistrement est traitée à l'aide du logiciel libre ImageJ

2.4 Résultats obtenus par rhéométrie conventionnelle

Nous avons d'abord, mesuré les propriétés rhéologiques du Carbopol par un rhéomètre classique (Anton Paar Physica MCR 301). La viscosité et la contrainte seuil sont obtenus à partir d'une courbe classique contrainte taux de cisaillement représentée sur la figure 1 et ajustée par un modèle de Herschel-Buckley [6]:

$$\tau = \tau_s + k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Les paramètres obtenus sont les suivants : $\tau_s=21,7$ Pa, $k=23,5$ et $n=0,3$. Par ailleurs nous avons mesuré le module de cisaillement à un taux de déformation de 0.2% et pour des fréquences angulaires comprises entre 5 et 80 rad/s. Il augmente légèrement dans ce domaine de 240 Pa à 260 Pa.

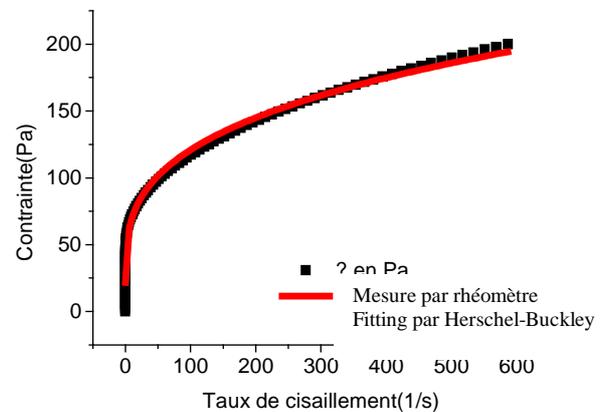


Figure 2: Contrainte en fonction du taux de cisaillement, mesuré par rhéométrie

2.5 Bille de fer dans un gradient de champ alternatif

Nous avons pris une bille de fer de 1 mm immergée dans du Carbopol, et nous avons appliqué un champ alternatif avec une distance connue entre la bille et l'extrémité du barreau de fer inséré dans la bobine. Un champ alternatif a été appliqué dans la bobine avec une fréquence comprise entre 2 et 5 Hz.

La force magnétique générée sur la bille est donnée par $F_m = m \text{ grad}(H)$ où m est le moment dipolaire de la bille. Pour des matériaux de forte perméabilité magnétique on a $m = 4\pi\mu_0 a^3 H = 3\mu_0 V H$ où V est le volume de la bille et μ_0 la perméabilité du vide. Le champ H a été mesuré en fonction de la distance pour en déduire $\text{grad}(H)$. Pour un champ alternatif à la fréquence ω on aura l'équation suivante :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{3}{2} \mu_0 V H (\text{grad} H)_x (1 + \cos 2\omega t) - 6\pi\eta R \frac{dx}{dt} - 6\pi G R x \quad (2)$$

La solution stationnaire de cette équation est :

$$x(t) = A \cos\left(2\omega t - \frac{6\pi R G \omega}{6\pi R G - m\omega^2}\right) \quad (3)$$

Avec l'amplitude:

$$A = \frac{\frac{3}{2} \mu_0 V H (\text{grad} H)_x}{(6\pi R G - m\omega^2)^2 + (6\pi\eta R \omega)^2} (6\pi R G - m\omega^2) \quad (4)$$

L'amplitude expérimentale est mesurée par vidéomicroscopie pour deux fréquences différentes (2 Hz et 3 Hz) ce qui permet de calculer les deux inconnues que sont η et G ; on obtient : $G = 450 \text{ Pa}$ et $\eta = 21.6 \text{ Pa.s}$

2.6 Fibre de nickel

On dispose une fibre de nickel de rayon $R = 25 \mu\text{m}$ et longueur $l = 500 \mu\text{m}$ au milieu d'un tube de verre de rayon $R_i = 500 \mu\text{m}$ qui contient le Carbopol. On applique alors une force magnétique constante et inférieure à la contrainte seuil de telle sorte que le déplacement s'arrête au bout d'un certain temps.

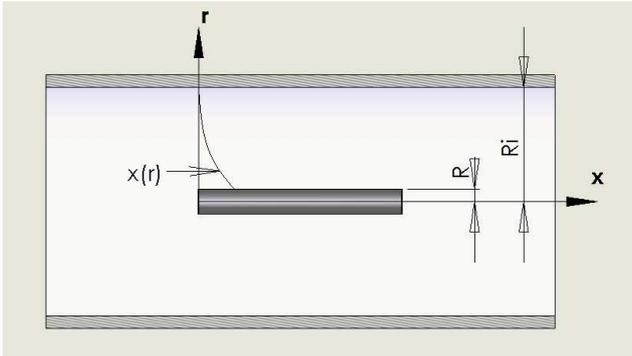


Figure 3: fibre de nickel au sein de Carbopol dans un tube de verre

La conservation des forces entre 2 cylindres de rayon r et R implique que :

$$F_a = 2\pi r l \sigma(r) = 2\pi R l \sigma(R) \quad (5)$$

La force magnétique appliquée F_a est calculée par éléments finis à l'aide du logiciel FEMM. La contrainte sur la fibre est :

$$\sigma_f = \sigma(R) = \frac{F_a}{2\pi R l} \quad (6)$$

on déduit de (5) et (6) que:

$$\sigma(r) = \frac{R \sigma_f}{r} \quad (7)$$

Le déplacement local du gel est $x(r)$, le taux de déformation local est donc :

$$\gamma(r) = \frac{dx(r)}{dr} \quad (8)$$

Par définition du module de cisaillement $G = \frac{\sigma(r)}{\gamma(r)}$ et:

$$dx(r) = \gamma(r) dr = \frac{\sigma(r)}{G} dr = \frac{R \sigma_f}{G} \frac{dr}{r} \quad (9)$$

Le déplacement de la fibre $x(R)$ sera donc :

$$x = \frac{R \sigma_f}{G} \ln \frac{R_i}{R} \quad (10)$$

On utilise le modèle de Kelvin Voigt pour le Carbopol, et comme le temps de propagation dans le fluide viscoélastique est court devant le temps de relaxation, on aura :

$$x(t) = \frac{R \sigma_f}{G} \left(1 - e^{-\frac{G}{\eta} t}\right) \ln \frac{R_i}{R} \quad (11)$$

La figure 4 montre le déplacement de la fibre et le fit par l'équation (11).

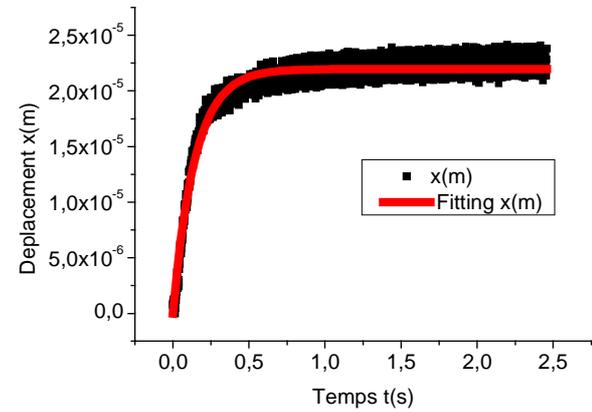


Figure 4: déplacement de la fibre de nickel en fonction du temps, et l'ajustement de l'équation(11)

On trouve un module de cisaillement $G = 334 \text{ Pa}$, et une viscosité $\eta = 48,7 \text{ Pa.s}$.

2.7 Plaquette de cobalt

Dans ce cas la force magnétique est plus difficile à calculer que sur une sphère ou une fibre. Nous avons donc utilisé une méthode directe de mesure de la force magnétique en utilisant une balance (Precisa 40SM-200A) qui a une précision de 0,1mg. La plaquette de cobalt collée sur une lamelle de verre est accrochée en bas de la balance, et la même bobine que pour les expériences précédentes est utilisée pour générer la force magnétique. Avec ce montage, nous pouvons déterminer la force magnétique en fonction de la distance et donc le gradient de champ correspondant

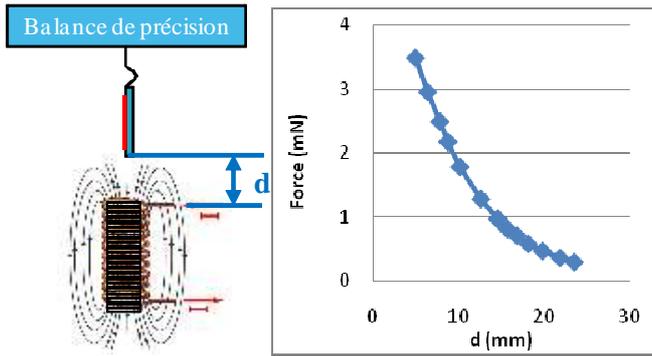


Figure 5: Montage pour la mesure de la force magnétique ; à droite force magnétique en fonction de la distance

Pour augmenter la surface de contact avec le Carbopol, la plaque de cobalt est collée sur une lamelle de verre. L'objectif du microscope est toujours focalisé sur le bord de la lamelle et le déplacement de celle-ci est au maximum de quelques centaines de microns. On impose un champ magnétique constant à $t=0$ puis au bout de quelques secondes on coupe le champ. La courbe ci

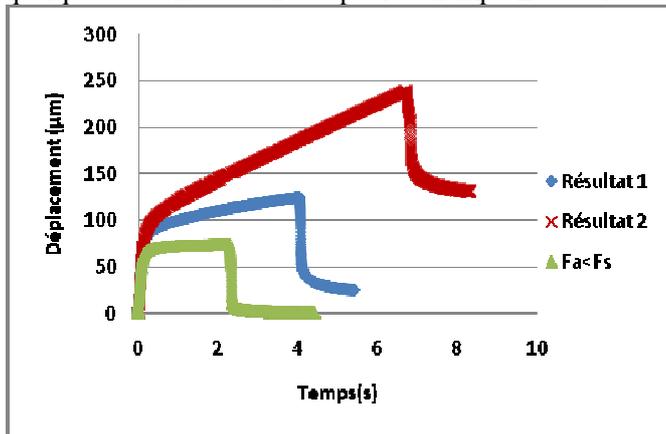


Figure 6: Mouvement de la lamelle après avoir mis le champ, puis l'avoir coupé à $t_1=2,2s$, $t_2=4,0s$, $t_3=7,0s$ pour trois forces différentes

dessous montre trois essais avec ce protocole, et différentes forces appliquées. La courbe verte est obtenue pour une contrainte inférieure à la contrainte seuil, puisqu'après avoir coupé le champ, la lamelle revient à sa

position initiale. Pour les deux autres courbes la contrainte est légèrement supérieure à la contrainte seuil. On peut, à partir de la pente de ces deux courbes pour les deux forces appliquées ; obtenir la viscosité et la contrainte seuil. En effet on a pour cette partie linéaire :

$$F_m = \frac{S\eta}{h}x + S\tau_s \quad (12)$$

On obtient alors $\tau_s=26,0Pa$ et $\eta =31,7Pa.s$.

La valeur du déplacement correspondant au plateau ($x_m=70\mu m$) pour la force inférieure à la contrainte seuil donne le module de cisaillement puisque $F_m=S*G*x_m/h$. On obtient ainsi $G=484,3Pa$.

3. Conclusion

En utilisant une force extérieure appliquée à l'aide d'un champ magnétique sur des sondes de différentes formes, nous avons montré qu'il était possible de remonter aux propriétés viscoélastiques d'un fluide complexe tel que le carbopol. La contrainte seuil est en bon accord avec celle mesurée par rhéométrie classique. Par contre les valeurs de G' sont un peu supérieures (de l'ordre de 400Pa au lieu de 250) sans que la raison en soit clairement identifiée. Les viscosités obtenues avec les 3 types de sonde sont du même ordre (entre 22 et 48 Pa.s) mais une comparaison avec la rhéométrie conventionnelle nécessite une expérience de fluage qui reste à faire.

4. Références

- [1] A.J.Levine, T.C.Lubensky, *Phys.Rev.Lett.* 85, 1774 (2000)
- [2] A.Anguelouch, R.L.Leheney, D.H.Reich, *Appl.Phys.Lett* 89, 111914,(2006)
- [3] C.T.Lim,E.H.Zhou,S.T.Quek, *Journal of Biomechanics* 39,195(2006)
- [4] S-H Hu, X.Gao,*J.Am.Chem.Soc.*132,7234(2010)
- [5] Pablo Fernández, L. H. Shear rheology of a cell monolayer. *New Journal of Physics*, 9, 419 (2007)
- [6]] H.A. Barnes, *An Introduction to Rheology*, Elsevier Science (1989)

Rhéologie des gels pour la décontamination nucléaire

R. Castellani¹, F. Cuer¹, et A. Poulesquen²

¹ Laboratoire des Procédés Avancés de Décontamination, CEA centre de Marcoule

² Laboratoire d'Etudes sur l'Enrobage des Déchets, CEA centre de Marcoule

Résumé : Actuellement, la décontamination d'installations nucléaires est réalisée à l'aide de solutions réactives gélifiées qui, mises en contact avec les matériaux contaminés, permettent la récupération des radioéléments. Différents types de gels réactifs aptes à la pulvérisation ont été mis au point au Laboratoire des Procédés Avancés de Décontamination (LPAD). Récemment, de nouvelles formulations intégrant un adjuvant organique sensible à la température ont été synthétisées. Les résultats présentés dans cet article s'intéressent donc aux propriétés rhéologiques de ces solutions gélifiées hybrides constituées de silice et de carraghénane. L'intérêt de ce dernier est ici de générer des transitions sol-gel en fonction de la température pour permettre des sauts de viscosités de plusieurs décades en quelques degrés Celsius. Une partie du travail réalisé a tout d'abord été d'étudier l'influence de la concentration en silice sur la viscosité de gels à base de carraghénane. Nous avons pu remarquer à cette occasion que la présence de particules minérales (silice) permet de diminuer la quantité d'adjuvant utilisé par rapport à une formulation totalement organique. Par ailleurs, le séchage des gels hybrides a été caractérisé afin de s'assurer de leur fragmentation (formation de paillettes), caractéristique nécessaire à une récupération aisée du gel sec (brossage et/ou aspiration) et à une réduction significative de la quantité de déchets produits.

Mots-clé : Décontamination, nucléaire, gels, fluage.

1. Contexte

La gestion et la réhabilitation des installations nucléaires en France et dans le monde représentent un important enjeu économique et éthique pour leurs exploitants. Le nombre d'INB (installations nucléaires de base) s'élève en 2009 à 125 [1], regroupant à la fois les centrales de production d'électricité, les centres de recherche, et les centres de stockage des déchets, qu'ils soient en activité ou en cours de démantèlement. Toutes ces installations sont susceptibles d'être exposées à des sources radioactives. On appelle contamination la pollution par un dépôt d'atomes ou molécules émettant un rayonnement ionisant ; cette contamination peut être surfacique ou avoir pénétré dans le matériau sur quelques microns d'épaisseur. Les procédés de décontamination, qui ont pour but l'assainissement des installations en vue de leur démantèlement, ou simplement un entretien des infrastructures en cours d'utilisation, doivent être élaborés spécifiquement pour l'équipement à décontaminer (matériau à traiter, niveau de contamination ...). Le CEA travaille sur des méthodes de décontamination innovantes, comprenant notamment des procédés par gels aspirables permettant de générer moins de déchets et de s'affranchir des contraintes dues au traitement d'effluents [2].

Ces gels sont constitués d'une phase aqueuse contenant les réactifs de décontamination, d'un viscosant sous forme de silice qui forme des agglomérats de quelques microns, et parfois de tensioactifs permettant de diriger leur comportement rhéologique et leur pouvoir de fracturation [3]. Destinés à la pulvérisation, ces gels

doivent en effet posséder un caractère rhéofluidifiant et/ou thixotrope afin d'autoriser dans un premier temps leur projection, et dans un second temps pouvoir adhérer aux parois à traiter [3].

Afin d'optimiser le procédé de décontamination par gels, l'ajout de nouveaux adjuvants a été étudié. L'objectif est alors d'obtenir un produit présentant des variations importantes de viscosité à partir de sollicitations externes autres que l'agitation mécanique. Les nouveaux gels devront répondre aux exigences des gels aspirables, c'est-à-dire capter la contamination sur quelques microns, sécher, et enfin former un déchet non pulvérulent sous forme de paillettes peu adhérentes au substrat.

Parmi les différents paramètres envisageables pour influencer sur la viscosité d'un mélange, nous avons choisis dans un premier temps de formuler des gels thermo-dépendants synthétisés à partir de carraghénane (polysaccharide).

Le présent article s'intéresse tout d'abord au choix du modèle rhéologique (modèle de Maxwell) utilisé pour caractériser les formulations de gel étudiées et décrire leur comportement à l'écoulement. Il s'agira dans un second temps de comprendre l'influence des différents constituants des gels sur la viscosité mesurée.

2. Modèle utilisé et conditions expérimentales

Afin de s'affranchir de la notion de viscosité mesurée sous un cisaillement défini, la rhéologie des gels est étudiée à partir du modèle de Maxwell constitué d'une composante élastique et d'une composante visqueuse (Figure 1).

Selon la littérature, les constantes de l'équation de Maxwell (1) sont déterminées à partir d'un simple essai de fluage [4].

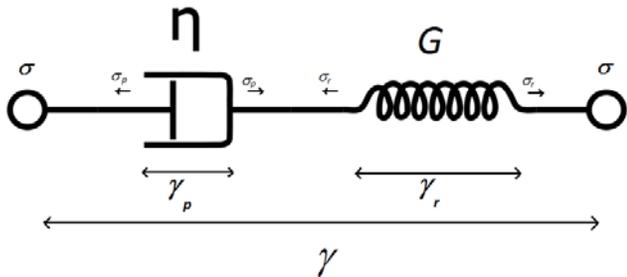


Figure 1 : Représentation physique du modèle de Maxwell. η représente la constante de viscosité, et G la constante élastique de l'équation du modèle.

Dans notre cas, le paramètre le plus pertinent pour comparer les propriétés d'écoulement des gels en fonction de la température est la constante de viscosité η .

L'équation de Maxwell est définie dans l'équation (1) :

$$\gamma = \frac{\sigma}{\eta}t + \frac{\sigma}{G} \quad \text{Équation (1)}$$

avec :

σ : contrainte fixée pour l'essai de fluage (en Pa),

γ : déformation,

t : temps de la mesure,

η : constante de viscosité (Pa.s)

G : constante élastique.

Il suffit alors de calculer la pente et l'ordonnée à l'origine du rhéogramme pour déduire les constantes η et G (Figure 2).

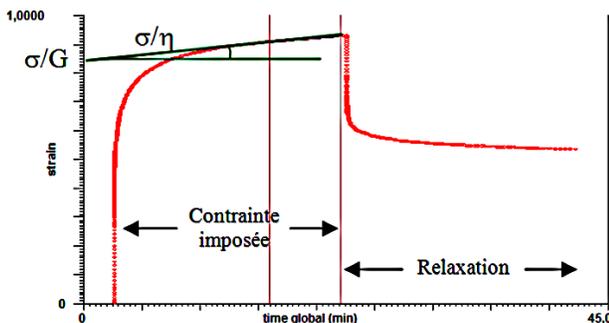


Figure 2 : Déformation d'un matériau en fonction du temps lors d'un essai de fluage, puis de relaxation (contrainte nulle).

Les essais sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre AR-1000 (TA Instruments), équipé d'une géométrie plan/plan de 4cm de diamètre. La valeur de l'entrefer est fixée à 1000 μm . Au cours de l'analyse, la température des gels est contrôlée par un plateau pelletier. Les conditions expérimentales définies à partir d'essais préliminaires sont les suivantes :

- une mise en température du gel 2 minutes avant de débuter l'essai est imposée.
- la contrainte de fluage est fixée à 5Pa.
- la durée de la mesure est limitée à 30 minutes pour s'affranchir du phénomène de séchage des échantillons.

Du point de vue de la formulation des gels, l'adjuvant thermo-dépendant utilisé est un polysaccharide, le carraghénane, existant sous trois formes différentes. Les propriétés intéressantes pour les gels de décontamination étant la souplesse et le caractère cassant, seules les formes de carraghénane de type ι et κ (fournisseurs Sigma et Fluka) ont été étudiées (Figure 3) [5]. Pour synthétiser les gels de décontamination, les polysaccharides sont préalablement dissous à 70°C avant d'introduire progressivement la silice précipitée (Tixosil® 331 de marque Rhodia).

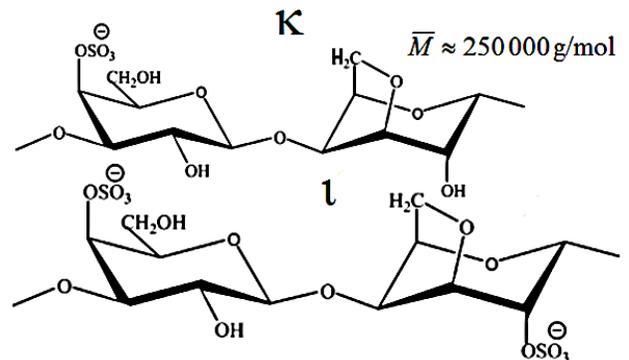


Figure 3 : Structure des κ et ι carraghénane [4].

Selon la température, les carraghénanes adoptent des conformations différentes modifiant la viscosité du gel. Dans le but de limiter au maximum la quantité de matière organique contenue dans un gel de décontamination, l'étude de formulation consistera alors à utiliser cette propriété pour optimiser la charge de polysaccharide à introduire dans une dispersion aqueuse de silice.

3. Résultats et discussion

3.1 Influence de la nature et de la concentration des carraghénanes

Dans un premier temps, les gels synthétisés sont exclusivement composés d'eau et de ι ou κ carraghénane. Sauf précision contraire, les résultats concernant le κ -carraghénane ne sont pas présentés dans cet article. La Figure 4 montre l'évolution de la viscosité d'un gel ι -carraghénane (2% wt) en fonction de la température.

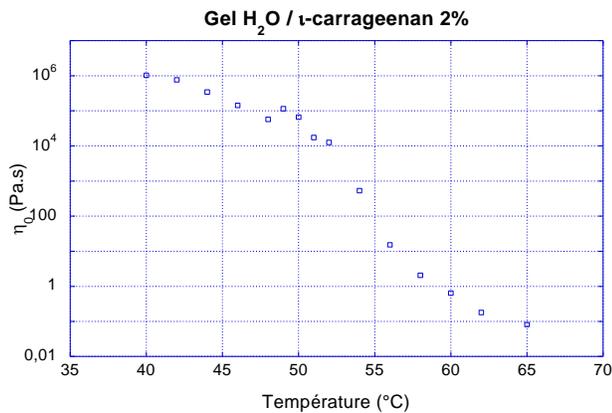


Figure 4 : Evolution de la viscosité d'un gel ι-carraghénane 2% wt en fonction de la température.

La Figure 4 met clairement en évidence la thermosensibilité du ι carraghénane vis-à-vis de la viscosité. En effet, une chute brutale de la viscosité de 5 décades est observée lorsque la température passe de 50°C à 60°C. Ce même phénomène est également révélé en présence de κ-carraghénane autour de 35°C (diminution de la viscosité de 9 décades en moins de 4°C).

Selon le même protocole, l'influence de la concentration en carraghénane a ensuite été étudiée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.

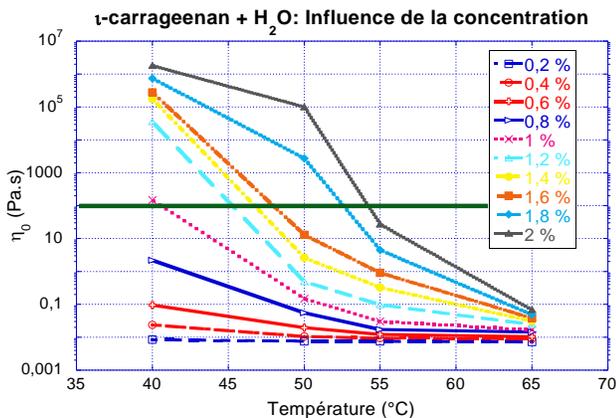


Figure 5 : Evolution de la viscosité d'un gel de ι-carraghénane en fonction de la température et de la concentration en carraghénane.

Le graphique ci-dessus révèle tout d'abord une évolution de la forme du saut de viscosité en fonction de la température. A ce titre, une concentration égale à 1,2% wt de ι carraghénane semble être la concentration minimale requise. En effet, d'un point de vue du procédé, la viscosité minimale d'une couche de gel d'une épaisseur de 1 mm doit être au moins égale à 100 Pa.s pour vaincre les forces de gravité et permettre au gel d'adhérer sur un support vertical sans s'écouler (trait vert sur la Figure 5).

Enfin, au-delà de 60°C, la concentration de polysaccharide n'a que peu d'influence sur la viscosité mesurée.

3.2 Influence de la concentration en silice

A partir d'une solution eau/carraghénane 1,2% wt, cinq gels contenant des quantités croissantes de 5g à 9g de silice pour 100mL sont préparées. La Figure 6 illustre l'évolution de la viscosité des échantillons en fonction de la température.

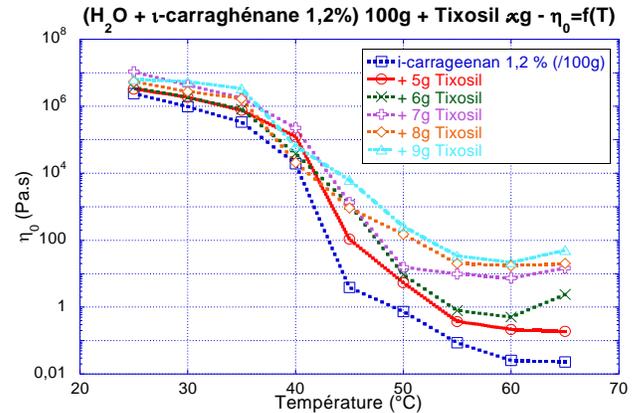


Figure 6 : Evolution de la viscosité d'un gel de ι-carraghénane (1,2% wt) en fonction de la température et de la concentration en silice.

Au regard de la Figure 6, l'impact de l'ajout de silice sur la viscosité des solutions n'est appréciable qu'aux températures élevées (au-delà de 45°C). En effet, l'influence de la silice sur les viscosités mesurées à 25°C demeure négligeable compte tenu des valeurs importantes déjà atteintes en présence exclusive de carraghénane. Par ailleurs, les sauts de viscosité demeurent sensiblement inchangés par rapport à un gel purement organique (courbe bleue). La seule limite à l'ajout de silice sera donc la viscosité maximale acceptable pour l'application des gels.

3.3 Corrélation entre les effets du carraghénane et de la silice

Afin de déterminer si les effets du carraghénane et de la silice sont ou non dépendants, la viscosité en fonction de la température est étudiée pour les 4 mélanges suivants :

- ♦ Eau + ι-carraghénane 1,2% wt
- ♦ Eau + ι-carraghénane 1,2% wt + Tixosil 9g/100g
- ♦ Eau + ι-carraghénane 0,6% wt
- ♦ Eau + ι-carraghénane 0,6% wt + Tixosil 9g/100g

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 7.

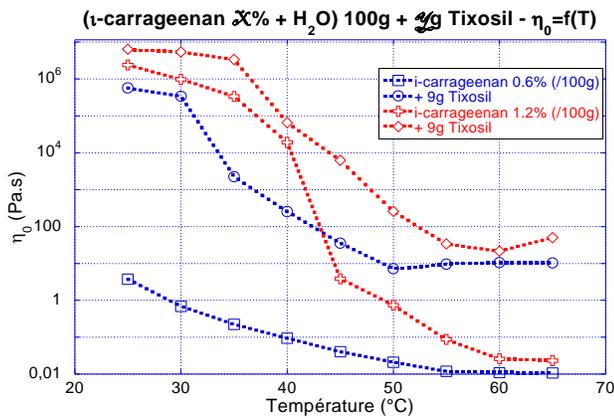


Figure 7 : Evolutions de la viscosité en fonction de la température et de la composition des gels.

Les courbes rouges concernent les gels contenant 1,2% wt de ι carraghénane. Les courbes bleues sont relatives aux gels contenant 0,6% wt de ι carraghénane. Nous pouvons remarquer que pour une proportion de carraghénane identique, l'ajout de silice Tixosil génère un contraste de viscosité plus important (diminution de la viscosité d'au moins 5 décades). Outre son effet de viscosant minéral, la silice favorise donc dans le même temps l'action du carraghénane. D'autres mesures sont nécessaires pour connaître la structure précise de ce type de gel. Nous pouvons penser néanmoins que les particules de silice sont dispersées dans une matrice de polysaccharide elle-même renforcée par l'effet des interstices entre les grains minéraux.

4. Séchage des gels

Afin de valider l'emploi du carraghénane en tant qu'adjuvant dans les gels de décontamination, des essais de séchage ont été réalisés en enceinte climatique (25°C, 40% d'humidité). Pour cela, les gels sont étalés sur une épaisseur de 1mm et sur une surface de 4x4 cm² à l'aide de supports carrés. La morphologie des déchets secs obtenus apparaît sur la Figure 8.



Figure 8 : Photographie de gels de composition variable après séchage.

Au regard des photographies ci-dessus, la silice se révèle être indispensable à la fracturation du gel sous forme de

paillettes. Le gel κ -carraghénane présente moins de fractures mais se contracte d'avantage ce qui offre un meilleur décollement du support. D'autres essais de séchage ont également permis de montrer que l'augmentation de la proportion d'organiques dans les gels entraîne des tailles de paillettes plus importantes. Enfin, les suivis de perte de masse des gels révèlent une diminution de la vitesse de séchage lors de l'ajout de silice. Ce phénomène est certainement la conséquence de la rétention d'eau au sein des interstices formés entre les agglomérats de silice. Cependant, il existe une concentration limite en charge minérale (7 g de Tixosil/100 ml) à partir de laquelle la tendance s'inverse. Cette évolution est probablement liée à la formation d'une croûte de gel sec à l'interface gel/air, c'est-à-dire à la présence d'une barrière physique empêchant l'évaporation de l'eau résiduelle contenue au cœur du gel.

5. Conclusion et perspectives

L'incorporation d'adjuvants tels que le carraghénane rend donc possible la modification des propriétés rhéologiques des gels de décontamination en fonction de paramètres extérieurs comme la température. La possibilité de l'intégrer directement à un gel de silice a été démontrée. Les propriétés intrinsèques des gels peuvent donc être gouvernées par les choix judicieux dans les proportions du mélange. Cette étude reste néanmoins à poursuivre pour comprendre véritablement l'organisation des composants au sein de la structure des gels. Enfin, il sera impératif de s'intéresser prochainement à l'influence de l'ajout de réactifs décontaminants (acides, bases, oxydants, ...) sur les propriétés rhéologiques de tels gels. Des gels basiques pour attaquer l'aluminium, ou encore oxydants pour attaquer les métaux ont d'ores et déjà été élaborés.

6. Références

- [1] ASN, Rapport Annuel 2009 de l'ASN, Annexe A (2010).
- [2] S. Faure, P. Fuentes, B. Fournel, Brevet CEA-LPAD.
- [3] C. Bousquet, *Rôle des Pluronic sur les propriétés rhéologiques, de séchage et de fracturation des gels « aspirables » de décontamination*, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, France (2007).
- [4] Yurii A. Shchipunov, *Sol-gel-derived biomaterials of silica and carrageenans*, Journal of Colloid and Interface Science 268 (2003) 68–76.
- [5] Food and Agriculture Organization of the United Nations, *Properties, manufacture and application of seaweed polysaccharides agar, carrageenan and algin* (Chap. 3, Training Manual on Gracilaria Culture and Seaweed Processing in China, 1990).

Pénétration d'une plaque dans un fluide à seuil

J. BOUJLEL, G. OVARLEZ, A.LINDNER et P.COUSSOT

Université Paris-Est, Laboratoire Navier, LMSGC, 2 Allée Kepler, Champs sur Marne

boujlel@lpc.fr

Communication par affiche

Résumé : Nous étudions, par l'intermédiaire d'une mesure de force, l'écoulement généré à la surface d'une plaque solide en mouvement dans un bain de fluide à seuil. Plus particulièrement, lorsque la zone de contact entre le fluide et la plaque est faible, nous intéressons aux propriétés de mouillage sur la plaque et nous cherchons à utiliser ce dispositif pour mesurer directement la tension superficielle en procédant à des essais dans l'esprit de la méthode de Wilhelmy. Puis, lorsque la plaque est largement enfoncée dans le fluide, nous cherchons à relier la force mesurée aux paramètres rhéologiques du matériau et aux caractéristiques géométriques du système. On en déduit en particulier une nouvelle technique de mesure de la contrainte seuil du matériau.

Mots-clé : Fluide à seuil, tension de surface, Force visqueuse, contrainte seuil.

1. Introduction

Dans l'industrie et la nature, il existe un large éventail de matériaux qui peuvent être considérés comme "pâteux", dans le sens où ils coulent comme un liquide uniquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte supérieure à une valeur critique. Ces matériaux se comportent comme des solides tant que la contrainte appliquée est inférieure à cette valeur critique.

Les principales propriétés rhéologiques de ces différents matériaux sont relativement bien caractérisées, il existe des mesures standards qui permettent de déterminer leur viscosité apparente ainsi de prédire, au moins approximativement pour les fluides les plus complexes leurs caractéristiques d'écoulement [1]. En revanche il existe de nombreux phénomènes (adhésion, mouillage, glissement aux parois ...) qui interviennent à l'interface solide/fluide et qui régissent le comportement du matériau et pour lesquelles nos connaissances sont encore très pauvres malgré quelques travaux préliminaires [2-3]. Pour les fluides Newtoniens, il existe désormais un solide bagage scientifique pour décrire la tension superficielle, mouillage, ou les effets d'adhérence [4-5]. La même chose vaut pour l'adhérence des solides mous élastiques en contact avec un substrat solide. La difficulté pour les fluides

à seuil provient principalement du fait qu'ils présentent des propriétés à la fois visqueuses et élastiques.

Ici, nous cherchons à caractériser expérimentalement le comportement des fluides à seuil le long d'une surface solide ainsi que sa dépendance des propriétés rhéologiques du matériau et de l'état de cette surface. Pour ce faire, nous étudions l'écoulement généré par la mise en contact et le déplacement d'une plaque solide verticale, dans un bain de fluide à seuil au travers de la mesure de la force nécessaire pour ce mouvement. A partir de cette mesure, nous distinguons deux régimes extrêmes :

D'abord, lorsqu'une petite surface de la plaque est au contact du fluide, les effets de la tension de surface peuvent jouer un rôle non négligeable sur l'écoulement du fluide ; nous nous intéressons alors aux propriétés de mouillage et de démouillage du fluide sur la plaque. Et, nous cherchons ainsi à utiliser ce dispositif et cette analyse pour mesurer directement la tension superficielle en procédant à des essais dans l'esprit de la méthode de Wilhelmy.

Dans le deuxième régime, lorsque la plaque est largement enfoncée dans le fluide à seuil, nous cherchons à relier la force mesurée aux paramètres rhéologiques du matériau et aux caractéristiques géométriques du système. On en déduit en particulier une nouvelle technique de mesure de la contrainte seuil du matériau.

2. Procédure expérimentale

La procédure expérimentale consiste à mesurer la force (F) agissant sur une plaque solide verticale, en mouvement à vitesse constante (V) dans un bain de fluide initialement au repos.

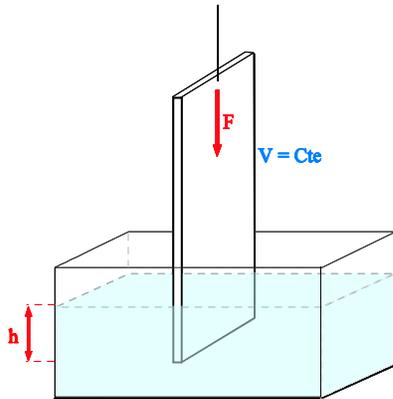


Figure 1

Le mouvement de cette plaque est assuré par une machine de compression \ traction du constructeur Instron qui permet d'imposer la vitesse de déplacement et de mesurer la force en fonction de la profondeur d'enfoncement de la plaque (h).

Deux types de mesures ont été réalisés grâce à ce dispositif :

1. Une mesure en traction qui a pour objectif de mesurer la tension superficielle du fluide. Dans ce cas, une lame fine (épaisseur $< 1\text{mm}$) est amenée au contact de la surface du fluide (qui doit être arasée auparavant) puis retirée lentement jusqu'à la séparation totale des deux surfaces. Au cours de cette phase on suit l'évolution de la force qu'exerce le fluide sur la lame.
2. Une mesure en enfoncement qui vise à décrire le comportement du fluide au voisinage de la surface de la plaque. Dans ce cas, on utilise une plaque (0.1cm x 7cm x 10cm) munie d'une barre (de 2mm de diamètre), qu'on enfonce dans le fluide, à vitesse constante. On enregistre la force depuis le premier contact de la plaque avec le fluide jusqu'à son immersion totale. Nous avons utilisé des plaques métalliques sur lesquelles nous avons collé des papiers de verre afin d'éviter le phénomène de glissement

Ces mesures ont été réalisées sur du Carbopol à différentes concentrations (0.3%, 0.4% et 0.5%). Nous avons également réalisé des tests sur des fluides Newtoniens afin de vérifier si nous maîtrisons bien certains aspects.

3. Mesure de tension superficielle

Lorsque la plaque arrive en contact avec le fluide (en $h=0$), l'effet de la tension superficielle se manifeste par un ménisque qui se forme le long de son périmètre. La figure 2 illustre ce phénomène.

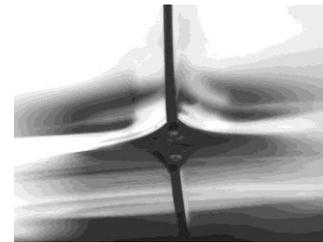


Figure 2 : Effet de la tension superficielle du fluide

Le bilan des forces verticales montre que le poids du ménisque supporté par la plaque est égal à la force fournie par la surface. Cette force est égale à la composante verticale de la tension de surface $\gamma \cdot \cos(\theta)$ (fig.3), ou θ est l'angle de contact avec la plaque, multiplié par le périmètre P de la plaque. On a donc $F_\gamma = P \gamma \cdot \cos(\theta)$.

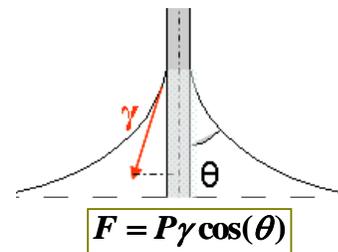


Figure 3 : Force de mouillage

Cette équation présente l'inconvénient qu'elle contient deux inconnues γ et θ . Le périmètre peut être déterminé à l'avance, par étalonnage avec des liquides de tension superficielle connue.

Pour s'affranchir de l'effet de l'angle de contact et accéder directement à γ , nous avons travaillé à l'arrachement. En effet lorsque, l'on tire la plaque lentement, la force passe par un maximum qui correspond au moment où la force capillaire est alignée selon la verticale ($\theta=0$). Ce maximum correspond à la valeur $P \gamma$.

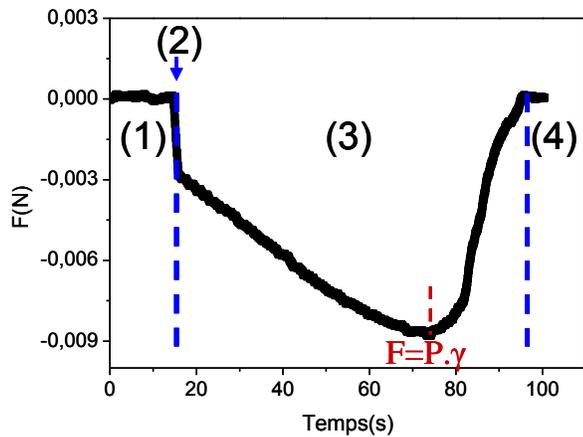


Figure 4 : (1) rapprochement de plaque à la surface du fluide ; (2) mise en contact des deux surfaces ; (3) retrait de la plaque ; (4) rupture du ménisque.

Une étude a été réalisée afin d'identifier l'impact sur la mesure de certains paramètres tels que : pour la plaque, sa vitesse de retrait, son épaisseur et son état de surface et pour le fluide, sa contrainte seuil et l'état de sa surface. Il en résulte que :

- La mesure est d'autant plus précise que l'épaisseur de la plaque utilisée est faible.

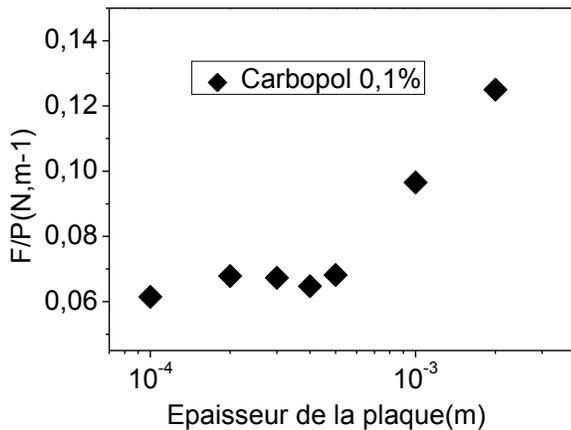


Figure 5 : Variation du rapport Force/Périmètre de la lame en fonction de l'épaisseur de la lame

- La vitesse de retrait de la plaque doit être assez faible pour éviter toute contribution visqueuse à la mesure mais suffisamment supérieure à la vitesse de structuration du matériau.

- La surface de la lame utilisée doit présenter une certaine rugosité afin d'éviter le glissement du ménisque le long de la plaque ce qui peut affecter la mesure de la force.
 - Enfin, le parallélisme entre la plaque et la surface du fluide est une condition indispensable pour une mesure correcte. Le contact entre la plaque et le fluide doit se faire en même temps sur toute la largeur de la plaque, sinon la rupture du ménisque ne se passe pas d'une manière symétrique ce qui fausse la mesure.

Notons qu'avec cette procédure de mesure, nous avons retrouvé les valeurs de tensions superficielles standards de certains fluides Newtonien (eau, glycérol). Nous continuons à travailler sur la mise au point de cette méthode pour les fluides à seuil.

4. Mesures en enfoncement

Pour les mesures en enfoncement, outre son poids et la Poussée d'Archimède, la plaque est soumise, en fonction de sa vitesse et de sa position dans le fluide (partiellement ou complètement immergée) à une force visqueuse (F_v) et à une force de mouillage (F_γ). (La force est remise à zéro avant le démarrage de chaque mesure ce qui supprime le poids de la plaque).

A la force mesurée on enlève systématiquement la poussée d'Archimède ρgv (ρ : la masse volumique mesurée et v le volume de la plaque déterminée par étalonnage sur des fluides newtoniens). On note F_r la force résultante (fig.6).

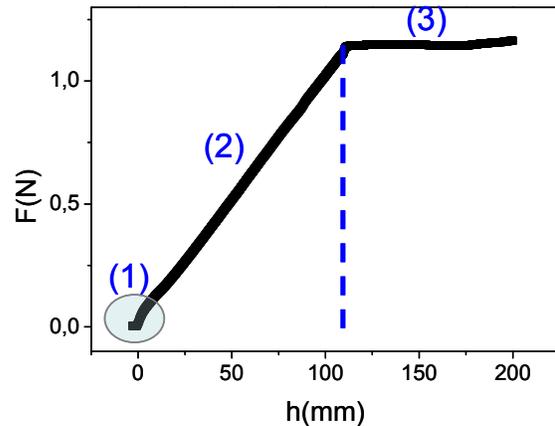


Figure 6 : (1) Mise en contact plaque/fluide ; (2) Plaque partiellement immergée dans le fluide ; (3) Plaque complètement immergée dans le fluide

En fonction de la position de la plaque dans le fluide, on distingue trois régimes (fig.6) :

- En $h=0$ (1), lors de la mise en contact entre la plaque et la surface du fluide, la force mesurée est égale à la force de mouillage : $F_r = F_\gamma = P \cdot \gamma \cdot \cos(\theta)$. Ainsi, quand la mesure de la tension superficielle du fluide sera validée, nous pourrions étudier la variation de cette force et plus particulièrement celle de l'angle de contact pour différents types de surface solide (lisse, rugueuse, hydrophobe, hydrophile).

- Quand la plaque est complètement immergée dans le fluide, la force résultante est égale à la force visqueuse qui reste constante au cours de l'enfoncement de la plaque (ceci se traduit par un plateau de force fig.6). Nous pouvons ainsi, évaluer les contraintes visqueuses le long de l'interface solide/fluide.

A partir des courbes $F_r = f(h)$ enregistrées à différentes vitesses, nous traçons la courbe d'écoulement du matériau (fig7).

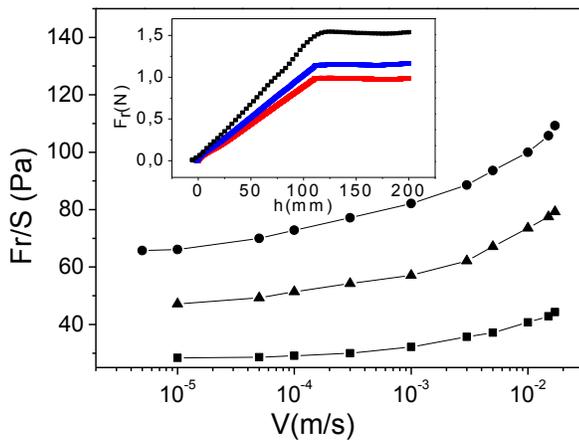


Figure 7 : Variation du rapport force/ surface latérale de la plaque en fonction de la vitesse d'enfoncement. Insert : $F_r=f(h)$ à différentes vitesses (Carbopol 0.5%)

Les résultats indiquent un comportement de type Herschel-Bulkley. Nous remarquons qu'à faible vitesse, F_r/S tend vers la contrainte seuil du matériau. Une analyse en cours vise à relier F_r/S à la vitesse et aux caractéristiques géométriques du système.

- Enfin, le régime intermédiaire qu'on associe à la partie où la plaque est partiellement immergée dans le fluide. Les deux forces visqueuses et de mouillage coexistent. Ce régime sera étudié une fois que les deux autres régimes seront maîtrisés. On s'intéressera aux propriétés du fluide sur la plaque et la dynamique de la ligne de contact fluide-solide-air le long de la plaque au cours de l'enfoncement.

References

- [1] P. Coussot. Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials : *applications in industry and environment*. Wiley-Interscience, 2005.
- [2] Y. Yoshitake, S. Mitani, K. Sakai, and K. Takagi. *Surface tension and elasticity of gel studied with laser-induced surface-deformation spectroscopy*. Physical Review E,78(4) :41405, 2008.
- [3] Q. Barral, G. Ovarlez, X. Chateau, J. Boujlel, B. Rabideau et P. Coussot, *Adhesion of yield stress fluids*, Soft Matter (2010)
- [4] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin Paris, 2002.
- [5] RP Spiers, CV Subbaraman, and WL Wilkinson. *Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface*. Chemical Engineering Science, 29(2) :389_396, 1974.

Microrhéologie passive : Mesure sans contact des propriétés viscoélastiques au cours d'une gélification

Christelle Tisserand, Laurent Brunel, Mathias Fleury, Pascal Bru, Gérard Meunier

Société Formulation, 10 Impasse Borde Basse, 31240 L'Union, France

Résumé : Ces travaux présentent une nouvelle technique de microrhéologie passive pour l'étude des propriétés de la microstructure de milieux complexes tels que les émulsions, les colloïdes, les mousses, les suspensions de polymères utilisés par l'agro-alimentaire, la pharmacie, la cosmétique, la peinture... Elle utilise comme moyen de détection la technique optique dite de spectroscopie d'onde diffusante (DWS) en mode multispeckle (MS DWS) via une caméra vidéo. Il est ainsi possible de mesurer le déplacement moyen des particules de la microstructure dans une gamme spatiale de [0,1nm, 100nm] et sur une échelle de temps de [10^{-1} s, 10^4 s]. Cette cinétique de déplacement brownien des particules permet ensuite de calculer les propriétés visco-élastiques du produit. Nous montrerons sur le poster des exemples d'application de la technique à des produits industriels d'usage courant, comme la caractérisation de crèmes cosmétiques ou de yaourts, le suivi de la prise de la gélatine formant un réseau, la stabilité de peintures, la restructuration de produits en fonction du cisaillement appliqué.

Mots-clé : microrhéologie, MS-DWS, polymères, émulsions, stabilité, visco-élasticité

1. Introduction

Les propriétés viscoélastiques sont des paramètres rhéologiques clés car ils décrivent différentes propriétés de la matière molle telles que la consistance, la capacité d'étalement, la tenue du produit, ou la stabilité physique. Il apparaît donc crucial de caractériser le comportement rhéologique en utilisant des techniques adaptées.

La microrhéologie est un nouveau domaine de la rhéologie qui étudie le comportement viscoélastique de produits tels que les émulsions, les suspensions, les gels ou les dispersions colloïdales à l'échelle micrométrique. La technique optique utilisée pour appliquer la microrhéologie consiste à mesurer le déplacement quadratique moyen des particules (ou gouttes ou fibres...contenues dans le matériau) qui est directement relié aux propriétés visqueuse et élastique de la matière molle. Cette technique permet d'analyser un produit au repos (à cisaillement nul), la mesure est sans contact (le produit n'est pas dénaturé), le même produit (même échantillon) peut être analysé dans le temps.

2. Montage expérimental

La technique présentée dans ce travail est basée sur celle appelée Spectroscopie en Onde Diffusée (DWS, Diffusing Wave Spectroscopy), une extension de la Diffusion Dynamique de la lumière (DLS, Dynamic Light Scattering) adaptée aux milieux concentrés et opaques. La DLS est une méthode bien connue pour suivre le mouvement Brownien de particules dans un milieu dilué pour déterminer leur taille. Dans la mesure en DWS (plus

précisément Multi Speckle-DWS MS-DWS dans notre cas), un faisceau laser cohérent est injecté dans l'échantillon contenant des particules qui diffusent la lumière (particules, gouttelettes, fibres...). La lumière est rétro-diffusée par l'échantillon qui diffuse, donnant des franges d'interférences entre les rayons lumineux ayant aléatoirement diffusé dans l'échantillon (voir la figure 1 ci-dessous). L'image d'interférence, appelée image de "speckle", est détectée par un détecteur multi-pixels. Si la micro-structure diffusante a une activité dynamique, le mouvement des diffuseurs (résultant de l'énergie thermique $k_b T$ avec k_b la constante de Boltzman, et T la température) induit des fluctuations temporelles de grains de l'image de speckle. Un algorithme breveté permet d'analyser les fluctuations de cette image de speckle et de déterminer la mobilité des diffuseurs en termes de vitesse et de déplacement qui est directement reliée aux propriétés viscoélastiques du produit. La technique de MS-DWS permet la mesure de la viscoélasticité des échantillons par la méthode de microrhéologie présentée dans le paragraphe suivant.

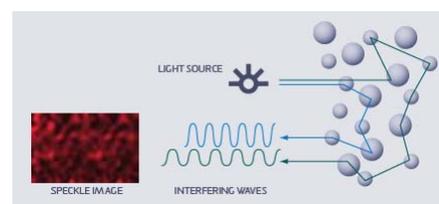


Figure 1 . Principe de mesure

3. Microrhéologie

La microrhéologie consiste à utiliser des particules micrométriques pour mesurer la déformation locale d'un échantillon résultant d'une contrainte appliquée ou de l'énergie thermique ($k_b T$). Quand les mesures de microrhéologie sont réalisées en appliquant une contrainte extérieure pour déplacer les particules (pinces optiques, champs magnétique), la méthode est appelée microrhéologie active. Quand les mesures sont réalisées en mesurant le déplacement des particules par agitation thermique, c'est à dire le mouvement brownien, la méthode est appelée microrhéologie passive.

L'appareil d'analyse utilisé pour réaliser ce travail est basé sur l'approche passive de la microrhéologie. La mesure est effectuée au repos pour l'échantillon car aucune action mécanique ou contrainte extérieure n'est appliquée. Seule l'énergie thermique entraîne le déplacement des particules avec une énergie 10^{12} fois plus petite que la contrainte mécanique macroscopique appliquée par un rhéomètre en analyse oscillatoire.

Le traitement des images de speckle (décrites dans le paragraphe II), par un algorithme breveté, permet le tracé du déplacement quadratique moyen (Mean Square Displacement MSD) des particules en fonction du temps de decorrelation. Le temps de decorrelation est l'échelle de temps d'observation du produit : sur des temps courts, la particule sonde la partie solide du produit (élasticité) et sur des temps longs, sa partie liquide (viscosité).

Le mouvement Brownien est diffusif et non balistique; les particules ne bougent donc pas dans une direction préférentielle mais partout aléatoirement dans l'espace disponible. Le déplacement est par conséquent mesuré comme une distance au carré (nm^2). Le déplacement est moyen car en une mesure est suivi le déplacement de plusieurs particules. La Figure 2a présente la forme typique de la courbe de MSD pour un produit purement visqueux : la courbe de MSD évolue linéairement en fonction du temps de decorrelation car les particules se déplacent librement dans le produit.

La figure 2b donne l'allure typique de la courbe de MSD pour un produit viscoélastique (émulsion concentrée, polymère en solution avec des particules diffusantes...). Sur les temps courts d'observation, les diffuseurs (particules, ...) se déplacent librement dans la phase continue. Ensuite, ils sont bloqués par leurs voisins (ou polymère, fibres), et la courbe de MSD atteint un plateau. Ce plateau est caractéristique de la présence d'élasticité dans le produit, plus le plateau élastique est bas (déplacements courts), plus le réseau est resserré, et plus le comportement élastique est fort. A des temps d'observation plus longs, les diffuseurs sont capables de trouver un chemin pour sortir des « cages » formées par les particules voisines ou les polymères et le MSD croît de nouveau comme pour un produit visqueux. Cette partie

de la courbe est caractéristique de la viscosité macroscopique, car elle correspond à la vitesse des particules dans le produit.

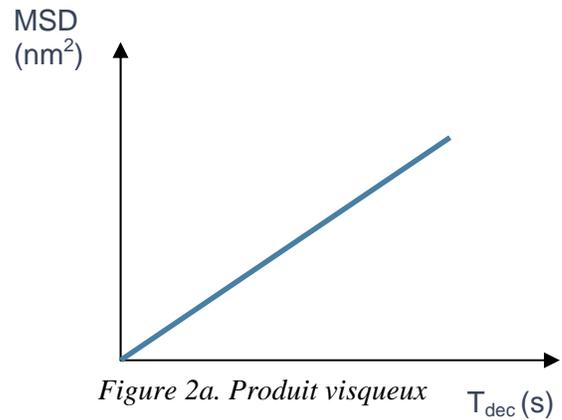


Figure 2a. Produit visqueux

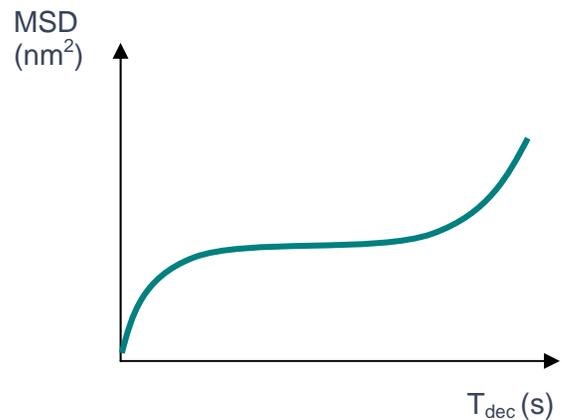


Figure 2b. Produit visco-élastique

En conclusion pour cette partie, la courbe de MSD est la signature de la viscoélasticité du produit analysé.

- Plus le plateau élastique est bas, plus l'élasticité est grande;
- Plus la pente du MSD aux temps longs est petite, plus la valeur de la viscosité macroscopique est élevée;
- Le temps de relaxation est déterminé graphiquement.

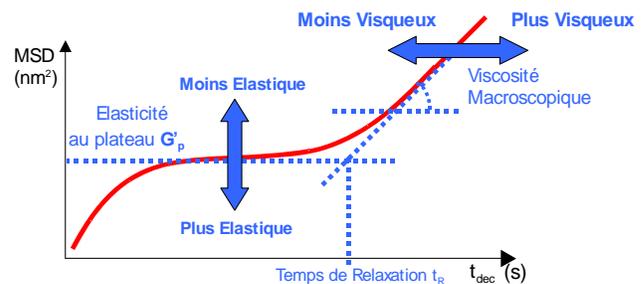


Figure 3. Courbe de MSD

A partir des courbes de MSD, peuvent être mesurés :

- Les facteurs de viscosité et d'élasticité qui sont de simples index pour comparer le comportement visqueux et élastique de produits similaires.
- D'autres paramètres tels que le temps de relaxation ou la viscosité macroscopique.
- Les modules élastiques et visqueux G' et G'' , à partir de la relation généralisée de Stokes Einstein à une fréquence donnée (1hz) ou en fonction de la fréquence comme avec un rhéomètre mécanique.

4. Exemple d'application : gélification

Les gels structurés sont des produits qui sont de plus en plus présents dans de nombreux domaines d'application tels que l'agroalimentaire, la pharmacie, la cosmétique, les peintures, etc... En effet, ils permettent de contrôler les propriétés d'usage telles que la libération contrôlée de composants, la tenue du produit, la texture, les propriétés d'étalement, etc...

La force des gels peut varier énormément selon l'application. Par exemple, des gels plutôt faibles sont utilisés comme stabilisants dans les boissons, alors que des gels plutôt forts sont utilisés pour l'industrie des peintures (pour les peintures sans coulure par exemple). Ainsi, il est important de contrôler les processus de gélification en temps direct.

Dans cet exemple, deux types de gélatines sont utilisés, avec des forces de gel différentes (différents blooms : plus la gélatine a de blooms, plus la structure du gel est forte). Les échantillons sont préparés en chauffant de l'eau (dans laquelle sont dispersées des particules de tiO_2 (0.1% en masse)) et en ajoutant la gélatine. Les mesures démarrent quand les échantillons sont chauds et la formation de la structure est suivie pendant le refroidissement avec Rheolaser LAB.

4.1 Courbes de MSD

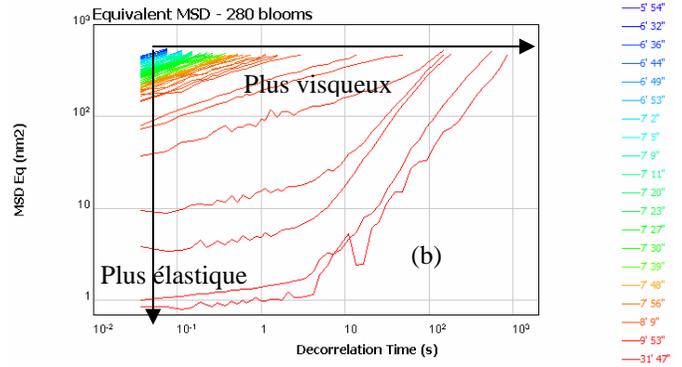
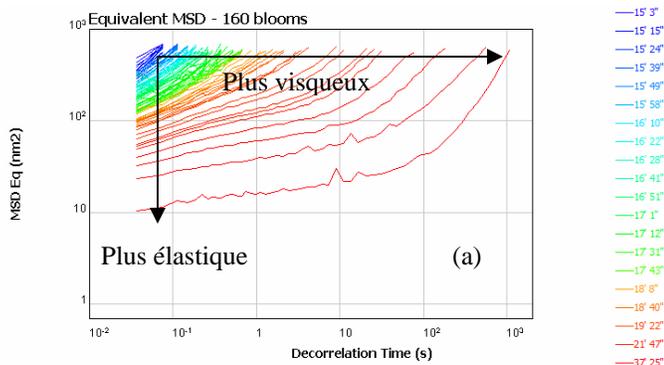


Figure 4. Courbes de MSD (a = gélatine 160 blooms, b = gélatine 280 blooms)

Les courbes de MSD donnent une première indication sur les propriétés viscoélastiques des produits et sur leur évolution au cours du refroidissement. En effet, les courbes de MSD évoluent (les premières courbes sont bleues, puis vertes, et les dernières rouges) en fonction du temps de gélification. Le déplacement des courbes vers la droite indique une augmentation de la viscosité, et vers le bas une augmentation de l'élasticité.

Au début de l'analyse, le MSD en fonction du temps de decorrelation augmente linéairement correspondant à un échantillon fluide (pas de plateau élastique). Ensuite, pour les deux échantillons, un plateau est observé entre 10^{-1} et 10 secondes (temps de decorrelation). Ce plateau apparaît après 25 minutes pour l'échantillon a et 12 minutes pour l'échantillon b. La longueur du plateau augmente montrant que la gélatine est solide sur une large gamme de temps (gamme de fréquence), et le niveau du plateau diminue au cours de la gélification, le gel devient de plus en plus fort.

Notons que le niveau du plateau final est plus bas pour la gélatine la plus forte (0.8 nm^2 contre 10 nm^2), montrant un caractère plus élastique (plus le niveau du plateau et bas, plus le réseau de polymère est resserré).

4.2 Elasticité

Le facteur d'élasticité est mesuré au cours de la gélification (voir figure 5). L'élasticité augmente plus tôt pour la gélatine la plus forte (seulement après 6 minutes de refroidissement, alors qu'elle augmente après 15 minutes dans l'autre échantillon). Le facteur d'élasticité est 15 fois plus grand pour la gélatine la plus forte durant tout le processus de gélification jusqu'à l'équilibre final.

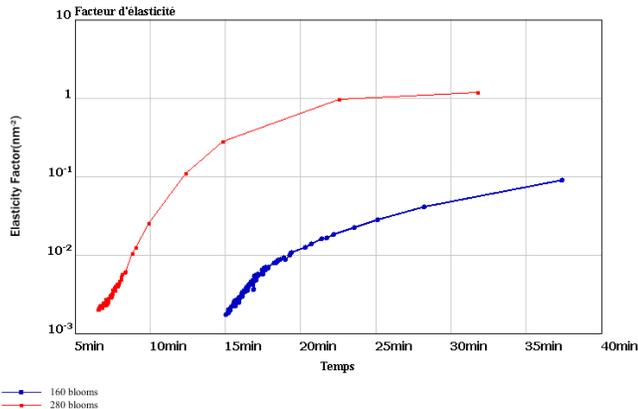


Figure 5. Facteur d'élasticité pour les deux échantillons au cours de la gélification

4.2 Elasticité et taille de maille du réseau de polymère

Le modèle de Maxwell, permet de calculer l'élasticité au plateau (G'_p), et de mesurer la taille de maille du réseau ξ (voir Figure 6).

Pour la gélatine, l'équation qui relie les deux paramètres est la suivante:

$$G'_p = \frac{k_b.T}{\xi^3} \rightarrow \xi = \sqrt[3]{\frac{k_b.T}{G'_p}}$$

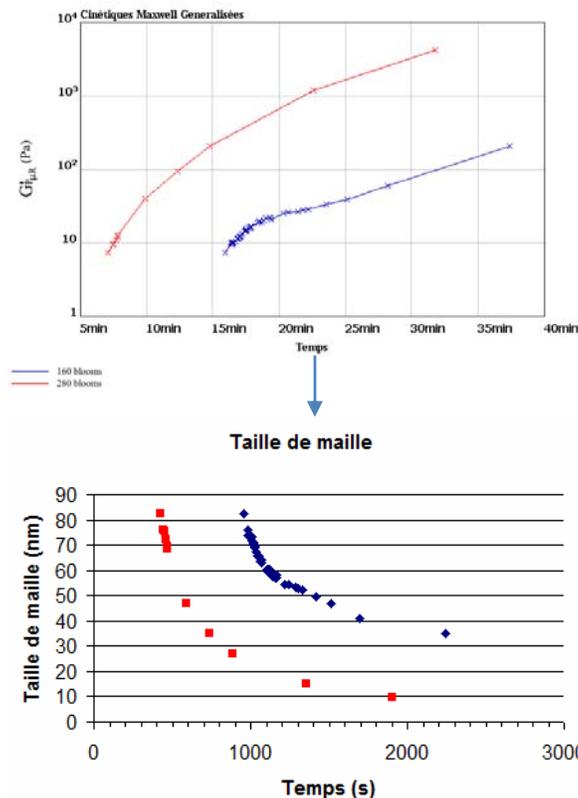


Figure 6. Elasticité au plateau (a) et taille de la maille du réseau (b) au cours de la gélification

Ces paramètres permettent de comparer les deux produits au cours du processus de gélification. Alors que le gel le plus fort atteint son niveau final d'élasticité (3.800 Pa) après 25 minutes de refroidissement, le gel le plus faible atteint un niveau d'équilibre 15 fois plus faible (258 Pa) et après un temps de refroidissement plus long (40 minutes). Ces valeurs permettent de calculer la taille du réseau, qui est plus petite (correspondant à un réseau plus resserré) pour le gel le plus fort (10 nm contre 35 nm pour gel à l'état final).

4. Conclusion

Les mesures de microrhéologie par MS-DWS permettent de caractériser les propriétés viscoélastiques de la matière molle en temps réel. La mesure est réalisée en utilisant une méthode de mesure sans contact, le produit est analysé sans recevoir de contrainte extérieure (non dénaturé).

Cette méthode permet l'analyse de matériaux très fragiles sur une large gamme de fréquence (10^{-4} – 10 Hz).

5. Références

M. Bellour, M. Skouri, J.-P. Munch, and P. Hébraud, "Brownian motion of particles embedded in a solution of giant micelles" in *The European Physical Journal E*, Eur. Phys. J. E 8, 431–436 (2002)

M.L. Gardel, M.T. Valentine and D.A. Weitz, "1 Microrheology", Department of Physics and Division of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge MA 02138

T. G. Mason, "Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation", in *Rheol. Acta* (2000) 39: 371-378

http://www.formulation.com/microrheology_viscoelasticity.html

Interdiffusion/réaction aux interfaces et coalescence des polymères : Couplage rhéologie et mesures optiques.

K. Lamnawar, A. Maazouz*

Université de Lyon, IMP UMR 5223-Ingénierie des Matériaux Polymères Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (IMP/LMM)-UMR-CNRS 5223, INSA-Lyon, Lyon, France

*. Abderrahim.Maazouz@insa-lyon.fr

Résumé : L'étude de la « diffusion/réaction » aux interfaces des polymères constitue un domaine de recherche fondamental/appliqué. Des études rhéologiques et optiques originales ont été menées afin de sonder et quantifier les manifestations physiques et physico-chimiques liées à ces phénomènes aux interfaces sur des systèmes modèles.

Mots-clé : Interdiffusion, rhéologie, méthodes optiques, compatibilisation.

Ce travail comporte trois parties complémentaires :

La première consiste à comprendre de manière fondamentale les mécanismes qui régissent la coalescence de polymères modèles. Ces matériaux sont à base de poly(diméthylsiloxanes) de différentes masses molaires, polybutènes et des fluides de Boger. Ils sont liquides à température ambiante et leurs propriétés rhéologiques et surfaciques sont parfaitement connues. Nous avons pu découpler l'influence des paramètres viscoélastiques, en mettant en évidence un certain nombre d'effets macroscopiques qui sont régis par l'interdiffusion des chaînes macromolécules à l'interface. Outre l'effet de la géométrie des gouttes sur la cinétique de coalescence, les enseignements suivants ont été tirés :

1 – La viscosité du matériau est un paramètre clé et a une influence considérable sur la cinétique de coalescence. Plus la viscosité est importante, moins la coalescence est rapide. Au-delà d'une viscosité critique, la cinétique de coalescence du polymère est modifiée. En plus, le phénomène d'enrobage a été mis en évidence par observations optique : le fluide le moins visqueux tend à encapsuler le plus visqueux..

2 – La tension interfaciale polymère/substrat joue à son tour un rôle significatif. Au-delà d'une viscosité critique, la cinétique de coalescence du polymère est modifiée quelque soit la nature du substrat (mouillant ou non). Cet effet n'avait encore jamais été mis en évidence de manière précise.

3 – L'élasticité du polymère est un paramètre défavorable à la coalescence. La cinétique de coalescence ralentit quand l'élasticité du matériau devient prépondérante.

La deuxième partie consiste à suivre l'interdiffusion mutuelle aux interfaces par méthode optique. Des matériaux industriels à base de PVDF/PMMA ont été choisis. Ces derniers sont complètement miscibles et parfaitement caractérisés. Leur cinétique de coalescence a été évaluée à différentes températures et comparée à celle

des configurations PVDF/PVDF et PMMA/PMMA. Les phénomènes liés à la coalescence corroborent parfaitement ceux déterminés par la rhéologie dynamique sous faible déformation. Les évolutions observées représentent la signature de la cinétique de diffusion où les chaînes macromolécules s'interpénètrent et progressivement pour finir par la création d'une interphase plus robuste. Les temps caractéristiques pour atteindre un régime stationnaire ont été ainsi évalués où la dynamique des chaînes est régie par le volume et non plus par l'interface.

Enfin, la troisième partie consiste à transposer cette approche à des systèmes asymétriques et initialement incompatibles où l'interdiffusion et la réaction aux interfaces sont présentes. Pour ce faire, nous avons choisi un couple de polymères réactifs aux interfaces (SR), à base de PE-GMA (glycidyle méthacrylate)/ PVDF-g-AM (Anhydride maléique) et un non réactif (SNR) à base de PVDF/PE. Nous avons montré qu'il est possible de suivre les mécanismes de diffusion/réaction aux interfaces dans un système multicouche par rhéométrie dynamique. La compétition entre l'interdiffusion polymère/polymère et la réaction interfaciale a été ainsi étudiée. L'étude rhéologique de ces bicouches se révélait comme étant un outil puissant pour sonder et quantifier le rôle de l'interphase dans la coalescence.

Les résultats obtenus par méthode optique corroborent encore une fois ceux de la rhéologie des systèmes bicouche. Les manifestations observées et les résultats obtenus ont été analysés en se basant sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu par la diffusion / réaction aux interfaces.

2. Références

- [1] Theofanous, G., Nourgaliev, R., Khomami, B. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 143 (2007) 131–1322.

- [2] Wu, S., *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker INC., New-York (1982)
- [3] Southern, J. H. and Ballman, R. L. *J. Polym Sci*, 13, 4, 863 (1975).
- [4] Reignier, J., Basil, D. Favis, Heuzey, M-C. *Polymer* 44 : 49–59 (2003)
- [5] Lamnawar, K., Maazouz A., *Rheol. Acta.* 45, 411-424 (2006).
- [6] Lamnawar, K., Maazouz A., *Rheol. Acta.* 47, 383-397 (2008).
- [7] Lamnawar, K., Baudoin, A., Maazouz, A. *European Polymer Journal*, 46, Issue 7, 1604-1622 (2010).
- [8] Muller, J-D., Bousmina, M., Maazouz A. *Macromolecules*, 41 (6), pp 2096–2103 (2008).
- [9] Qiu, H.; Bousmina, M. *Macromolecules*; 33, 6588-6594 (2000)

Nouvelle stratégie de synthèse de polyacide lactique: Relation structure-propriétés rhéologiques

K. Lamnawar, A. Maazouz*

Université de Lyon, IMP UMR 5223-Ingénierie des Matériaux Polymères Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (IMP/LMM)-UMR-CNRS 5223, INSA-Lyon, Lyon, France

*Abderrahim.Maazouz@insa-lyon.fr

F. Chakraoui, M. Lahcini,

Research group of Organometallic and Macromolecular Chemistry -Composites Materials Laboratory of Bioorganic and Macromolecular Chemistry Faculty of Sciences and Technologies of Marrakech Cadi Ayyad University

Résumé : Le poly (acide lactique) (PLA) est largement utilisé depuis plusieurs années pour des applications dans le domaine médical et l'emballage alimentaire. Il est aussi biodégradable et/ou bio-compostable. Sa synthèse à l'échelle industrielle permet d'obtenir des polymères de hautes masses molaires. Il est généralement apte à être utilisé dans les procédés de transformation de la plasturgie. Enfin ses propriétés physiques et mécaniques, comme sa transparence et sa rigidité font de lui un substituant potentiel aux polymères d'origine fossile. Toutefois, ce polymère a de nombreuses faiblesses physiques, une faible transition vitreuse, des propriétés barrières et mécaniques très médiocres. Il existe par ailleurs un grand engouement de la part de la communauté scientifique pour pallier ces faiblesses. D'un point de vue générale et au vu de la littérature, ce polymère est synthétisé moyennant un processus de polymérisation par ouverture de cycle (POC). Toutefois, peu de travaux ont été dédiés à la corrélation de la structure aux propriétés physico-chimiques et rhéologiques avec une nouvelle stratégie de synthèse.

Mots-clé : Rhéologie, PLA, synthèse organométallique, propriétés viscoélastiques.

Les principaux résultats de ce travail sont les suivants:

- Le contrôle des masses molaires des PLA par la POC du L-lactide et du D,L-lactide, par utilisation lors de la synthèse de deux catalyseurs ; l'octoate d'étain et le tétrabutoxyde de titane. L'originalité de cette polymérisation réside dans le fait que les monomères sont utilisés sans purification préalable. Les différents PLAs ont été caractérisés d'une manière très fine pour évaluer leurs propriétés structurales (masses molaires, tacticité, groupes terminaux et répartition de stéréocomplexes D ou L par spectroscopie RMN), thermiques (cristallisation, dégradation).

- Les propriétés rhéologiques à l'état fondu ont été étudiées en mode dynamique et en régime linéaire. Les lois de comportement rhéologiques ont été déterminés et ont permis d'établir la relation classique qui lie la viscosité à la masse molaire moyenne. Les valeurs des modules au plateau caoutchoutique ont permis la détermination de la masse entre noeuds d'enchevêtrements. Les masses molaires, quant à elles, elles ont été déterminées par viscosimétrie en solution et par chromatographie d'exclusion stérique. Les rayons de giration des chaînes macromolécules ont été également

calculés et comparés en fonction du mode de synthèse. Les propriétés structurales, thermiques et viscoélastiques ont été comparées par la suite à trois différents polyactides commerciaux de natures différentes (stéréorégularité, cristallinité, etc...).

Les résultats obtenus ont été analysés et interprétés en fonction du mode de synthèse et le type de catalyseur utilisé. Nous avons montré que la nature du catalyseur a une incidence majeure sur les propriétés finales obtenues. L'ensemble des études entreprises a permis de mettre en relation la structure et les propriétés rhéologiques des polymères synthétisés avec une nouvelle stratégie originelle et dont les applications paraissent prometteuses.

1. Références

- [1] Maazouz, A., Lamnawar, K., Mallet, B. *European Patent N/ref. 244471D27125* (2009).
- [2] Moon, S. I., Kimura, Y. *Polymer International*, **52**, 299–303 (2003).
- [3] Zhao, Y. M., Wang Z. Y., Yang F. *Journal of Applied Polymer Science*, **97**, 195–200 (2005).
- [4] Chen, G. X., Kim H. K., Kim E. S., Yoon J. S.: *European Polymer Journal*, **42**, 468–472 (2006).

Emballages alimentaires : mise en œuvre et caractérisation d'un mélange de polymères compostables à base de farine de maïs

SAMUEL C.^a, CHALAMET Y.^a, MAJESTE J.C.^a, BECQUART F.^a, FLEURY E.^a

^a Université de LYON, F-42023, SAINT ETIENNE, France

CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, 42023 SAINT ETIENNE, France

Université de SAINT ETIENNE, Jean MONNET, F-42023, SAINT ETIENNE, France

cedric.samuel@univ-st-etienne.fr

Résumé : Des mélanges PBAT (Polybutylène adipate-co-terephthalate) / Farine plastifiée ont été mis en œuvre par extrusion bivis. Un procédé en une étape permet d'effectuer simultanément la plastification de la farine par le glycérol et le mélange PBAT / Farine plastifiée. La viscosité de la farine plastifiée a été préalablement mesurée avec une filière rhéologique et donne accès au rapport de viscosité entre le PBAT et la farine plastifiée. L'influence des paramètres d'extrusion (vitesse de vis et formulation) sur les morphologies générées est principalement expliquée par les contraintes de cisaillement et le rapport de viscosité entre la matrice polyester et la farine plastifiée. Les propriétés mécaniques des mélanges sont principalement pilotées par la matrice.

Mots-clé : Polyester aliphatique-aromatique, Farine plastifiée, Mélanges de polymères, Extrusion bivis

1. Introduction

Les plastiques synthétiques ont connu un essor considérable dans l'industrie chimique depuis 1950 en raison de leur facilité à être transformés en produits finis [1]. Néanmoins, leur très lente dégradation reste problématique et des alternatives apparaissent, notamment dans le secteur de l'emballage alimentaire. Les plastiques compostables totalement ou partiellement biosourcés y trouvent naturellement leur place, en particulier ceux à base d'amidon, un polymère naturel biodégradable très abondant. Les interactions inter et intramoléculaires présentes dans l'amidon à l'état natif étant très intenses, une plastification est nécessaire par diffusion thermomécanique d'une molécule plastifiante (eau, glycérol, sorbitol...). Les extrudeuses monovis et bivis, ainsi que les mélangeurs internes, sont particulièrement bien adaptés pour réaliser une plastification efficace et rapide de l'amidon, modifiant considérablement les propriétés physico-chimiques [2 - 5]. Toutefois, les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié restent faibles et sensibles à l'humidité. Ainsi, les applications de l'amidon plastifié restent limitées et des voies d'optimisation comme les mélanges avec des polymères thermoplastiques ont été étudiés [6 - 9]. Bien que l'amidon plastifié ait été largement étudié, les travaux sur les mélanges à base de farine céréalière sont moins fréquents. La farine se différencie de l'amidon par son taux d'humidité et son contenu protéique, responsable de réactions spécifiques protéines - sucres réducteurs connues sous le nom de « réactions de Maillard » [11]. Dans ce contexte, le but de nos travaux est de caractériser la processabilité et les propriétés des mélanges de farine plastifiée au glycérol avec un polyester aliphatique-aromatique, le PBAT. Un procédé en une seule étape a été retenu afin de déterminer

microstructures obtenues et les propriétés mécaniques ont été caractérisées.

2. Partie expérimentale

La farine utilisée est une farine de maïs possédant un taux d'humidité de 7%. Cette farine contient (en base sèche) 84% d'amidon, 8% de protéines et 1% de lipides, le reste étant des fibres et des composés inorganiques. Le pourcentage d'amylose et d'amylopectine est respectivement de 38% et 62%. Le glycérol utilisé lors de la plastification est un grade technique et a été utilisé sans purification. Le polyester utilisé est un copolyester aliphatique-aromatique, le polybutylène adipate-co-terephthalate (PBAT). Sa température de fusion est d'environ 120°C et sa température de transition vitreuse de -35°C.

2.1 Viscosité en extrusion de la farine plastifiée

La plastification de la farine a été réalisée sur une extrudeuse bivis CLEXTRAL BC21. La farine et le glycérol sont fournis en entrée d'extrudeuse. Le débit de farine étant constant, le débit de glycérol a été ajusté afin d'obtenir deux taux de plastification différents de 20 et 30% par rapport à la farine sèche. Le débit total d'extrusion est compris entre 0,8 et 1 kg/h. Une filière rhéologique a été conçue au laboratoire afin de mesurer la viscosité apparente de la farine (fig. 1), s'inspirant des rhéomètres capillaires et des travaux d'Avérous [5]. Les valeurs de viscosité sont des valeurs apparentes et sont calculées à partir des équations (1), (2) et (3).

$$\dot{\gamma}_{pa} = \frac{4Q_{ext}}{\pi R_f^3} \quad (1)$$

$$\tau_{pa} = \frac{P_0 R_f}{2L_f} \quad (2)$$

$$\eta_a = \frac{\tau_{pa}}{\dot{\gamma}_{pa}} \quad (3)$$

avec Q_{ext} , le débit volumique d'extrusion, R_f , le rayon du canal de la filière (1,5 mm), L_f , la longueur du canal de la filière (25mm) et P_0 , la pression en entrée de filière, $\dot{\gamma}_{pa}$, le gradient de cisaillement apparent en paroi, τ_{pa} , la contrainte apparente en paroi et η_a , la viscosité apparente de la matière.

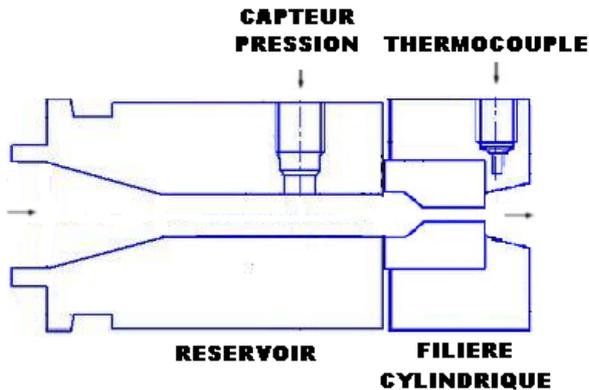


Figure 1 : Schéma de la filière rhéologique

2.2 Mélanges farine plastifiée / PBAT

Les mélanges farine plastifiée / PBAT ont été réalisés en une seule étape sur la même extrudeuse baxis CLEXTRAL BC21. La plastification de la farine est immédiatement suivie par l'introduction du PBAT. Le profil de vis après plastification a été choisi pour obtenir un taux de cisaillement élevé. Le taux de farine plastifiée est de 30-35% et les mélanges ont été réalisés à 180°C. Après la filière, les mélanges ont été refroidis avec un canon à air froid, puis granulés après refroidissement à 25°C. Les granulés ont ensuite été injectés à 140°C et 100 bar sur une mini-presse à injecter « Babyplast », afin d'obtenir des éprouvettes de traction ISO 1/2. Les morphologies des mélanges ont été étudiées par microscopie électronique à balayage avec une tension de 5kV. Les éprouvettes de traction ont été fracturées à froid suivi d'une extraction de la phase dispersée par un mélange DMSO / HCl (3 :1) afin d'augmenter le contraste. Les essais de traction ont été réalisés sur les éprouvettes injectées de traction ISO 1/2 avec une vitesse de traction de 10 mm/min.

3. Résultats et discussion

3.1 Viscosité en extrusion de la farine plastifiée

La viscosité de l'amidon à 30 % de glycérol a été mesurée à différentes températures (130, 150, 180°C) à vitesse de vis constante (fig. 2). La viscosité de la farine plastifiée en fonction de la température suit une loi

d'Arrhenius et permet de modéliser la variation de la viscosité en fonction de la température. L'énergie d'activation avec la température mesurée pour la formulation à 30 % de glycérol est $\Delta E/R = 29,7$ KJ/mol, valeur légèrement inférieure au 36,4 KJ/mol mentionnée dans les travaux d'Avérous [5] mais mesurée dans des conditions sensiblement différentes de mise en œuvre et de température. La viscosité apparente de la farine plastifiée a également été mesurée à différente vitesse de vis et différentes formulations afin d'avoir accès au rapport de viscosité entre la farine plastifiée et le PBAT.

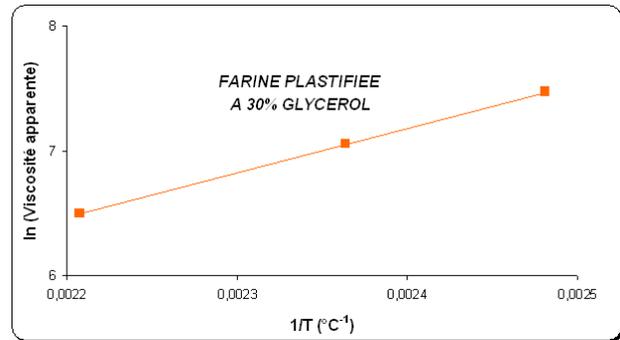


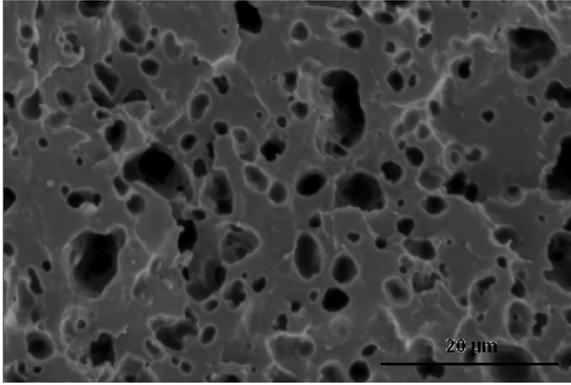
Figure 2 : Evolution de la viscosité apparente avec la température pour la farine plastifiée avec 30% de glycérol

3.2 Mélanges Farine plastifiée / PBAT

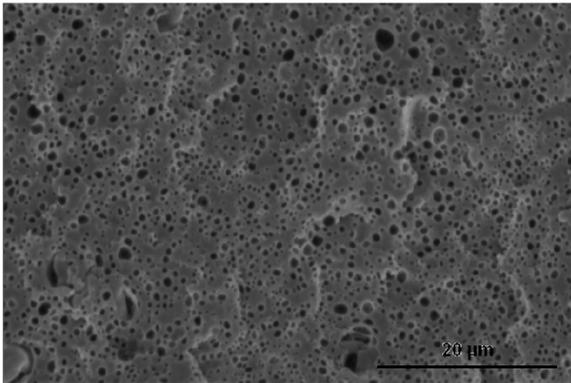
3.2.1 Morphologies des mélanges

Les observations MEB des mélanges de farine à 30% de glycérol avec le PBAT à deux vitesses de vis différentes sont représentées sur la figure 3. Les observations par microscopie électronique à balayage sur les mélanges à 35 % de farine plastifiée montrent des nodules plus ou moins sphériques de farine dispersée dans la matrice de PBAT. Ces morphologies sont en accord avec les travaux d'Avérous [9] sur les mélanges à base d'amidon. La taille de la phase dispersée est clairement dépendante du gradient de cisaillement présent dans l'extrudeuse. La figure 3 montre le cliché MEB d'un mélange de farine plastifiée à 20% de glycérol avec le PBAT et il apparaît que la formulation de la farine plastifiée influence la morphologie obtenue. En effet, une modification de la formulation entraîne un changement de la viscosité de la farine plastifiée et donc du rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice. Ainsi, le mélange de farine plastifiée à 30% de glycérol avec le PBAT à 180°C possède un rapport de viscosité de 0,8, proche du rapport optimal de mélangeage se situant autour de 1, alors que ce rapport est de 1,4 pour le mélange de farine plastifiée à 20% de glycérol. Il en résulte une dispersion de moindre qualité pour la formulation à 20 % de glycérol dans la farine. Les microstructures observées sont donc pilotées par l'intensité du cisaillement dans l'extrudeuse (ou de l'énergie mécanique apportée au mélange) et les rapports de viscosité entre la phase dispersée et la matrice.

PBAT / FARINE PLASTIFIEE - 30% GLYCEROL - 50 tours/min



PBAT / FARINE PLASTIFIEE - 30% GLYCEROL - 200 tours/min



PBAT / FARINE PLASTIFIEE - 20% GLYCEROL - 200 tours/min

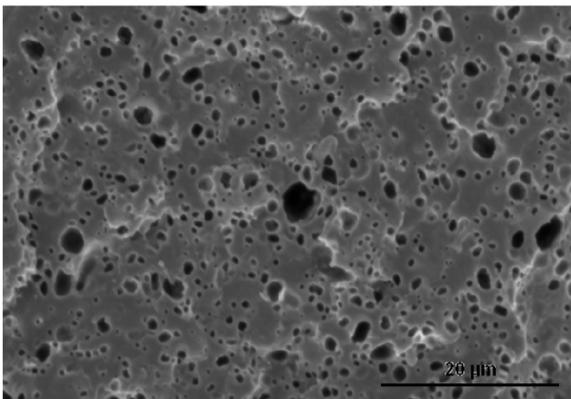


Figure 3 : Observation MEB des faciès de rupture des mélanges farine plastifiée : 30 % de glycérol - 50 tr/min (à gauche), 30 % de glycérol - 200 tours /min (au centre), 20 % de glycérol – 200 tr/min (à droite)

3.2.2 Propriétés mécaniques

Les figures 4 et 5 montrent les résultats expérimentaux de traction uniaxiale sur les mélanges de farine plastifiée à 20 et 30% de glycérol avec le PBAT. Par rapport au PBAT, les modules d'élasticité des mélanges sont, en moyenne, supérieurs d'un facteur 2 (figure 4). Un effet de charge est donc observé. Cependant, la vitesse de rotation et la formulation de la farine plastifiée n'induisent pas de variation du module d'élasticité. La morphologie n'a donc aucune influence sur le module d'élasticité des mélanges.

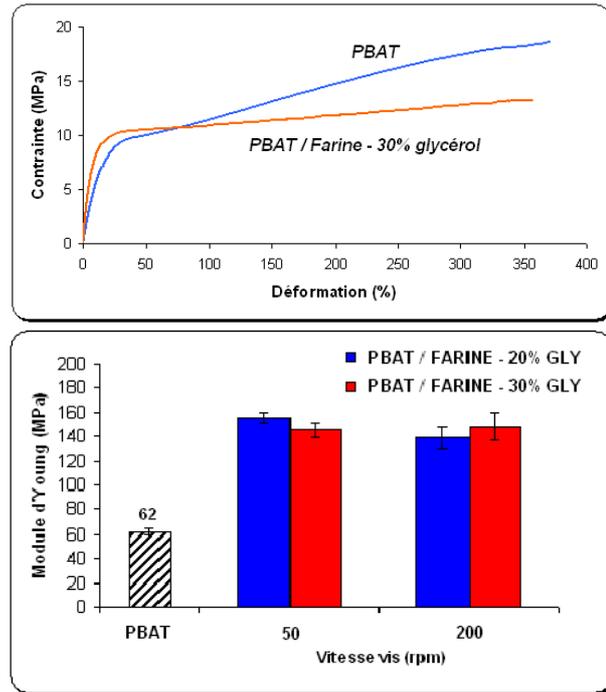


Figure 4 : Courbes de traction expérimentale (gauche) et module d'élasticité des mélanges farine plastifiée au glycérol / PBAT en fonction du taux de glycérol et de la vitesse de rotation des vis (droite)

Les mesures de l'allongement à la rupture et de la contrainte au seuil d'écoulement des mélanges (fig. 5) montrent des propriétés similaires à la matrice avec quelques différences suivant les formulations de la farine plastifiée. Nielsen a exprimé l'allongement à rupture d'un polymère chargé avec la fraction volumique de charges (équation 4) [10]. Ce modèle a pour hypothèse une adhésion parfaite entre la matrice et la charge, supposée indéformable.

$$\varepsilon_{\text{mélange}} = \varepsilon_{\text{matrice}} (1 - \phi^{1/3}) \quad (4)$$

avec ϕ , la fraction volumique de charges.

Par analogie avec les polymères chargés, l'application de la relation (4) doit conduire à une diminution de 60-70% de l'allongement à la rupture. Or, l'allongement à la rupture des mélanges PBAT / farine plastifiée ne suit pas cette relation. La déformabilité et/ou la non adhérence de la farine plastifiée à la matrice peuvent expliquer ce phénomène. Dans le cas des mélanges à base de farine plastifiée à 30% de glycérol, l'allongement à la rupture est insensible à la morphologie. Dans de tels mélanges, les propriétés mécaniques sont principalement pilotées par la matrice, particulièrement en terme d'allongement à la rupture. Dans le cas des mélanges à base de farine plastifiée à 20% de glycérol, l'allongement à la rupture est plus faible que la matrice et dépend de la morphologie.

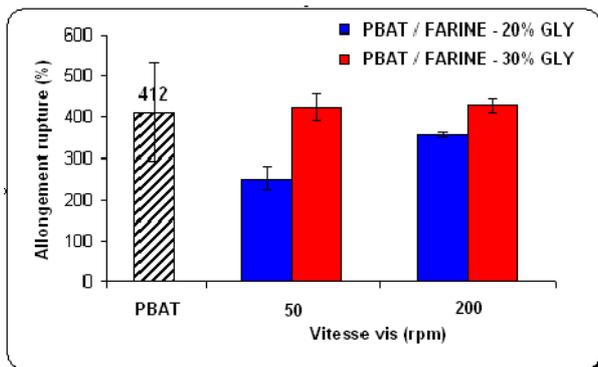


Figure 5 : Allongement à la rupture du PBAT et des mélanges farine plastifiée au glycérol / PBAT en fonction du taux de glycérol et de la vitesse de rotation des vis

Les mesures de contraintes au seuil d'écoulement montrent que l'adhérence entre le PBAT et la farine plastifiée ne dépend pas de la formulation et de la morphologie. Cependant, les phénomènes observés sont peut-être interprétés en termes de déformabilité de la farine plastifiée. En effet, une particule déformable induit de faibles concentrations de contrainte dans la matrice. Toutefois, il est difficile de conclure et des observations microscopiques semblent judicieuses afin de confirmer la déformabilité de la farine plastifiée.

Étant donné le nombre restreint de publications sur les mélanges amidon plastifié / PBAT, les comparaisons sont difficiles. Néanmoins, les travaux de Rodriguez-Gonzalez [6] sur les mélanges amidon plastifié / PE montrent des effets similaires sur l'allongement à la rupture à même taux de farine plastifiée. L'amidon et la farine ont un comportement similaire et la différence principale se situe au niveau des modules d'élasticité, bien plus élevée dans notre étude. La farine plastifiée mélangée au PBAT présente donc des caractéristiques mécaniques supérieures à l'amidon plastifié.

4. Conclusions

Ces travaux ont porté sur la mise en œuvre et la caractérisation de mélanges farine plastifiée au glycérol / PBAT. La farine plastifiée au glycérol se comporte comme un polymère thermoplastique dont la viscosité en extrusion est fonction des conditions opératoires lors de la mise en œuvre par extrusion bivis. Les mélanges (farine plastifiée / PBAT) présentent des morphologies de type goutte - matrice dont la taille de la phase dispersée est pilotée par le gradient cisaillement appliqué au mélange et le rapport de viscosité entre la farine dispersée et la matrice PBAT. Les propriétés mécaniques montrent un effet de charge lors de l'incorporation de farine plastifiée dans le PBAT. Selon les formulations, les propriétés mécaniques sont pilotées par le comportement de la matrice PBAT. Étant donné les morphologies et les propriétés mécaniques observées, la réalisation de films biétirés semble possible et sera réalisée prochainement, ainsi que des mesures élongationnelles. Outre la processabilité des mélanges farine plastifiée / PBAT, le comportement des

protéines dans le mélange et l'influence des réactions de Maillard devront être étudiés par la suite.

[1] R.J. Hernandez, S.E.M. Selke, J.D. Culter, *Plastics Packaging, Properties, Processing, Applications and Regulations, 3rd edition* (Hanser Publishers, Munich, Germany, 2010)

[2] J. Yu, J.Gao, T.Lin, Note : Biodegradable thermoplastic starch, *J. Appl. Polymer Sci.*, 62, 1491-1494 (1996)

[3] P.M. Forssell, J.M. Mikkilti, G.K. Moates, R. Parker, Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch, *Carbohydr. Pol.*, 34, 275-282 (1997)

[4] R. A. De Graff, A.P. Karman, L.P.B.M. Janssen, Material properties and glass transition temperature of different thermoplastic starches after extrusion processing, *Starch/Stärke*, 55, 80-86 (2003)

[5] O. Martin, L. Averous, G. Della Valle, In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behaviour : impact of processing, *Carbohydr. Pol.*, 53, 169-182 (2003)

[6] F.J. Rodriguez-Gonzalez, B.A. Ramsay, B.D. Favis, High-Performance LDPE/Starch blends : a sustainable alternative to pure polyethylene, *Polymer*, 44, 1517-1526 (2003)

[7] L. Averous, C. Fringant, Association between Plasticized starch and polyesters : Processing and performances of injected biodegradable systems, *Pol. Eng. Sc.*, 41, 727-734 (2001)

[8] O. Martin, L.Averous, Poly(lactic acid) : plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer*, 42, 6209-6219 (2001)

[9] E. Schwach, L. Averous, Starch-based biodegradable blends : morphology and interface properties, *Pol. Int.*, 53, 2115-2124 (2004)

[10] L.E. Nielsen, Simple theory of stress-strain of filled polymer, *J. App. Pol. Sc.*, 10, 97-103 (1966)

[11] M.A.J.S. Van Boekel, Kinetics aspects of the Maillard reaction : a critical review, *Nahrung/Food*, 3, 150-159 (2001)

Plastification de l'amidon : Rhéologie et cinétique de gélatinisation

F. Teyssandier, P. Cassagnau, J. F. Gérard et N. Mignard

Ingénierie des Matériaux Polymères / Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, CNRS UMR 5223, Université Lyon1.

Résumé : La transition Sol-Gel se déroulant pendant le phénomène de gélatinisation de grains d'amidon de blé, a été caractérisé grâce à deux techniques : la rhéologie et la microscopie optique. La cinétique de gélification a été étudiée grâce à des expériences de cisaillement oscillatoire et l'influence de paramètres tels que la température ou la fraction volumique sur le processus de gélification a été examinée. La variation du temps de gel avec la température a été prédite pour n'importe quelle composition du système amidon/glycérol en utilisant le modèle de Dickinson. En faisant varier la fréquence de sollicitation à température et fraction solide volumique constante, l'exposant de relaxation (n) ainsi que la résistance du gel (S) ont été calculés. Deux énergies d'activation ont été calculées grâce aux deux techniques et ont été trouvées très proches.

Mots-clé : Rhéologie, Transition Sol-Gel, Amidon, Gélatinisation.

1. Introduction

Biopolymers and particularly starch-based materials are of considerable interest these last decades in order to progressively replace oil-based materials. Processing properties are very complex comparing to other natural polymers since it involves numerous physical and chemical reactions (water diffusion, granule expansion, gelatinization, decomposition, melting and crystallization) [1 – 2]. Gelatinization which is closely connected to the other phase transitions is the main one to consider for the conversion of starch into thermoplastic starch since it refers to the destruction of the crystalline structure including granular swelling, native crystalline melting and molecular solubilization [2].

A good understanding of the gelation process occurring during plasticization of starch is necessary. Rheology is a convenient tool to understand this process since a physical gel is forming. If dynamic viscoelastic measurements during gelatinization process have already been done on aqueous suspensions, no work was found using other plasticizers. That is why we decided to take a particular interest in the gelatinization of starch using glycerol and two other plasticizers. Trend of curves obtained by dynamic viscoelastic measurements mainly depends on temperature, concentration, type of plasticizer and so on. The influence of those parameters on the sol-gel transition has been investigated in this study. The capacity of two other potential plasticizers: polyethylene glycol 200 and propylene glycol has been estimated.

Optical microscopy was also used to observe and measure the granule growth during gelatinization.

2. Experimental section

Wheat starch from Sigma-Aldrich at 10% moisture content was employed during all this study. Several plasticizers such as glycerol, propylene glycol and polyethylene glycol 200 (PEG 200 - $M_w = 200$ g/Mol) were evaluated and compared. All those plasticizers were obtained from Sigma-Aldrich.

Rheology experiments were carried out on a controlled stress AR2000 (TA instruments) rheometer equipped with a Peltier module to regulate the temperature. In order to monitor the viscoelastic properties of starch suspension in the plasticizer during plasticization, oscillatory mode with 25 mm diameter parallel-plate geometry were used. The thickness of the sample was set to 1mm. Stress sweep experiments were made firstly to determine the linear viscoelastic domain of the samples.

The swelling of the granules during the sorption and the gelatinization process has been monitored thanks to an optical microscopy (Leitz Wetzlar) equipped with a video camera Sony (Exwave HAD) and a heating plate Mettler FP52 with a programmed cooling/heating apparatus Mettler FP5. The surfaces of the granules during isotherms were measured with the Linksys software.

3. Results and discussion

3.1 Influence of volume fraction on viscoelasticity properties.

Time sweep measurements at different volume fractions at constant temperature and frequency using glycerol as the plasticizer have been done to characterize the influence of the volume fraction on the sol-gel transition. As seen in figure 1, the gelation process is directly influenced by the volume fraction. As expected, as the volume fraction increases, the sol-gel transition appears faster. The final plateaus of the elastic and loss moduli are reached more quickly and are higher as the volume fraction raises. The augmentation of the final plateau is due to the fact that at higher volume fraction, the number of particles is bigger and their interpenetration leads to a more packed network.

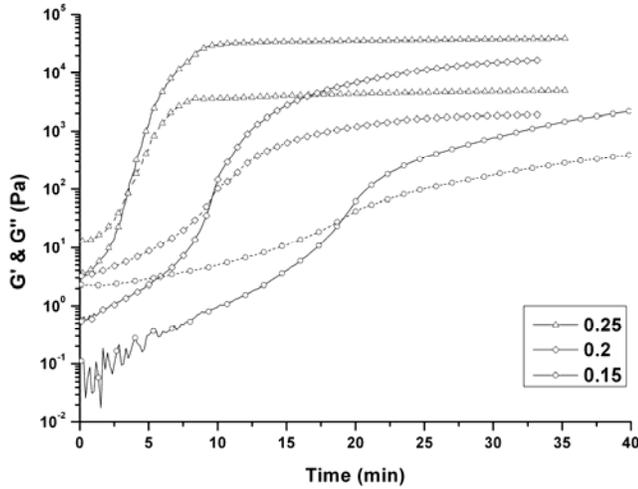


Fig. 1. Variation of G' and G'' versus time at different volume fractions (0.15 to 0.25) at constant temperature ($T = 60^\circ\text{C}$) and frequency ($\omega = 6.283 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$).

To determine the maximal packing fraction (Φ_m) in the suspension, which corresponds to the maximal volume of solid particles which can be placed in a given volume of fluid, rheological experiments and precisely frequency sweep tests were carried out. By sweeping the frequency from 100 to $0.01 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, we observed the variation of the complex viscosity as a function of volume fraction in order to determine the zero-shear viscosity. For volume fraction varying from 0.1 to 0.34, the absolute complex viscosity is almost Newtonian and a poor shear thinning behavior is observed. Beyond a concentration of about 0.34, the zero-shear viscosity clearly diverges toward infinity meaning that we are at the sol-gel limit and close to Φ_m . For larger volume fractions, the zero-shear viscosity cannot be determined anymore, and the viscosity varies as $\omega^{-\beta}$ with $\beta \approx 1$. This indicates the onset of yield stress type behavior.

As seen in figure 2, by fitting the following Krieger-Dougherty equation [3] :

$$\eta_0 = \eta_s \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-[\eta]\Phi_m} \quad (1)$$

on the experimental data of the evolution of the zero-shear viscosity as a function of volume fraction for suspensions of particles, we were able to calculate Φ_m and the intrinsic viscosity $[\eta]$ which we found equal to 0.341 and 2.5 respectively.

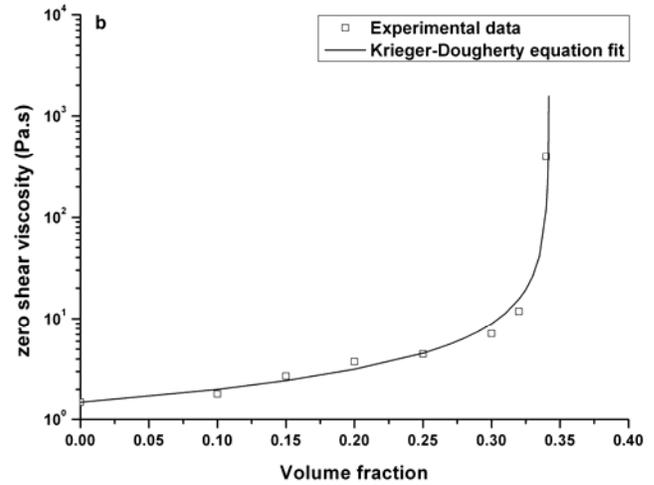


Fig. 2. Variation of the zero-shear viscosity versus volume fraction along with the Krieger-Dougherty equation fit (straight line).

The value of the intrinsic viscosity corresponds to the famous Einstein coefficient that corresponds to a model of rigid spheres without any electrosteric interaction. The above mentioned maximal packing fraction is quite low for a suspension whose value usually ranges from 0.58 to 0.63 assuming hard spheres. This may probably result from the variable shapes of the starch granules.

3.2 Influence of temperature on the gelatinization kinetics.

First, Tung and Dynes (1982) [4] suggested that the gel point could correspond to the crossover of G' and G'' . This definition was not rigorous since the storage and the loss modulus crossover depends on frequency. More recently, Winter and Chambon (1986) [5] introduced that at the gel point for crosslinking polymer, the critical gel was shown to present a power law relaxation modulus $G(t)$:

$$G(t) = St^{-n} \quad (2)$$

Where S is defined as the gel strength, and n is the relaxation exponent that is physically restricted to $0 \leq n < 1$. This exponent must be lower than unity to ensure that the zero-shear viscosity is not diverging at the gel point. The case $n = 0$ corresponds to a Hookean solid behavior. The relaxation exponent is not a universal value, as one might expect for a property at a critical point. The critical gel is generally very soft and fragile when the relaxation exponent is large (n close to 1) and the front factor S is small. While small n and large S correspond to a stiff critical gel. As a consequence of the power law behavior, the storage modulus (G') and the loss modulus (G'') are expressed as:

$$G'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\tan(n\pi/2)} = \Gamma(1-n) \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) S\omega^n \quad (3)$$

The phase angle between stress and strain, δ , is independent of frequency but proportional to the relaxation exponent at the gel point:

$$\delta = \frac{n\pi}{2} \quad (4)$$

This gel point feature is shown in Fig. 3. As a consequence of the formation of an elastic, three dimensional polymer network, the increase of G' is wider than the G'' and thus the tangent delta is decreasing progressively with time. Viscoelasticity experiments have been performed at several frequencies at constant temperature and volume fraction to characterize the independence of $\tan(\delta)$ with frequency at the gel point. The gel point can be determined from the crossover of the different curves. In this case $\tan(\delta) \approx 2.2$ leading to a relaxation exponent equal approximately to 0.73. The relaxation exponent obtained previously ($n \approx 0.73$) is very close to that obtained by De Gennes, meaning that this gelation process is described by percolation and supports De Gennes analogy between the viscosity of the gelation bath and percolating superconductivity.

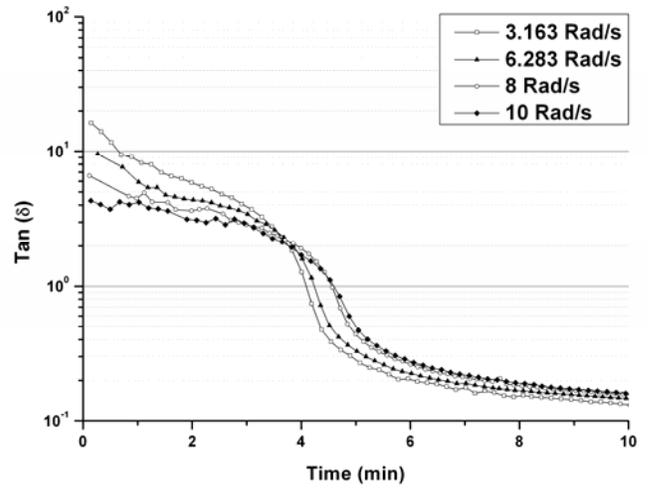


Fig. 3. Variation of the loss tangent delta ($\text{Tan}(\delta)$) versus time at constant temperature ($T = 70^\circ\text{C}$) and volume fraction ($\Phi_0 = 0.15$) for different frequencies.

The gelation time is greatly influenced by the temperature. When the gelation is kinetically controlled, apparent activation energy of gelation (E_a) can be obtained from the integration of the kinetic Arrhenius equation. The gelation times were determined from the crossover of the elastic and viscous moduli of the isothermal experiments by assuming that the relaxation exponent was constant as a function of temperature. As expected the variation logarithmic of t_{gel} versus the inverse of the absolute temperature was linear for each volume fractions. To predict the t_{gel} evolution with temperature for any composition of the system, we have re-scaled the Y-axis with a shift factor to obtain a master curve. The shift factor (5) was obtained from the Dickinson model [6].

$$f(\Phi) = \left[\frac{\left(\frac{\Phi_m}{\Phi} \right)^{\frac{d_f}{3-d_f}} - 1}{\left(\frac{\Phi_m}{\Phi_{ref}} \right)^{\frac{d_f}{3-d_f}} - 1} \right]^{\frac{3}{d_f}} \quad (5)$$

From the linear regression we have been able to calculate the apparent activation energy that we found equal to $E_a = 112 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

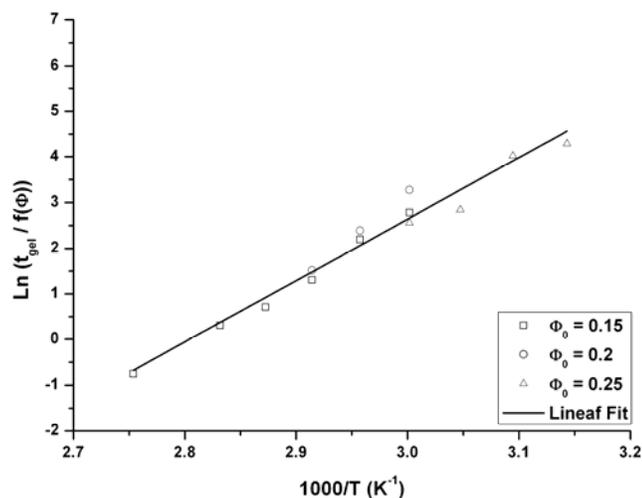


Fig. 4. Master curve of the variation of t_{gel} versus the inverse absolute temperature at different volume fractions (0.15, 0.2, 0.25).

In addition to the rheological experiments, the kinetic of gelatinization has been monitored using an optical microscope. During an isothermal heating, the growth of an isolated grain in glycerol has been observed. The same experiments have been carried out for temperatures ranging from 60°C to 100°C. The evolution of the normalized surfaces of each grain during isotherms has been observed and plotted in figure 5. In the same way that we calculated an activation energy with the rheological results, we were able to do it with the variation of the granule surface as a function of temperature that we found equal to 100 KJ.mol⁻¹ and close to the one previously calculated.

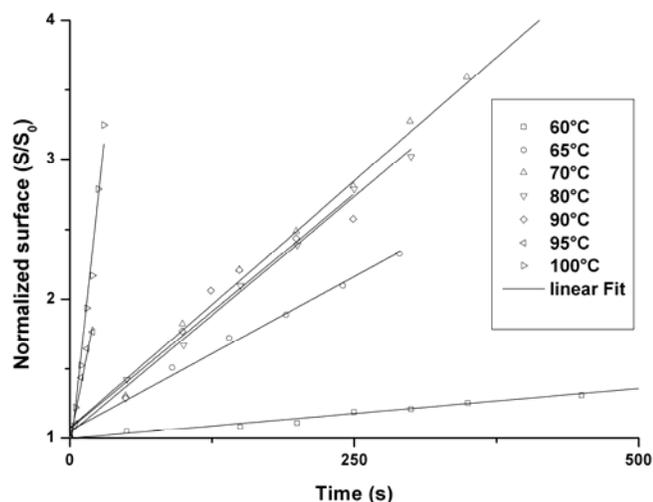


Fig. 5. Variation of the normalized surface of the grain versus time during isothermal heating.

3. Conclusions

To characterize the sol-gel transition occurring during the gelatinization of starch using glycerol as a plasticizer, dynamic rheology and optical microscopy were used. The volume fraction was found to have a substantial influence on the sol-gel transition. As the volume fraction raises, the gel time decreases and the final plateau increases. The maximal packing fraction and the intrinsic viscosity were calculated and were found to be equal to 0.341 and 2.5 respectively.

As expected, as temperature is raised, the kinetic of gelation process is faster. Thanks to isothermal frequency sweep tests, the relaxation exponent has been determined and the value ($n = 0.73$) provided us the information that the gelation process was described by the percolation theory. The gelation being kinetically controlled, the apparent activation energy was worked out ($E_a \approx 110$ KJ.mol⁻¹) and the variation of t_{gel} for any composition of glycerol/starch suspension was described using the Dickinson model. As well as with the rheological results, an apparent activation energy was evaluated ($E_a = 100$ KJ.mol⁻¹) with the microscopy results.

- [1] Septo RFT, *Macromol. Symp.* 2003;201:203–212.
- [2] Liu H, Xie F, Yu L, Chen L, Li L. *Prog. Polym. Sci.* 2009;34:1348–1368.
- [3] Krieger IM, Dougherty TJ, *J. Rheol.* 1959;3(1):137–152.
- [4] Tung, C. Y., & Dynes, P. J, *Journal of applied polymer science*, 1982; 27, 2:569-574.
- [5] Winter, H H, & Chambon F, *Journal of rheology*, 1986; 30:367-382.
- [6] Dickinson E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997;93(1):111–114.

Propriétés mécaniques d'élastomères nématiques à chaînes latérales avec un alignement planaire du directeur

D. Rogez¹, F. Brömmel², H. Finkelmann², et P. Martinoty¹

¹*Institut Charles Sadron, UPR 22, CNRS, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg, France*

²*Institut für Makromolekulare Chemie, Stefan-Meier-Str.31, 79104 Freiburg, Germany*

Résumé : Nous présentons une étude des propriétés mécaniques d'élastomères cristaux liquide nématiques, préparés suivant deux procédés différents, montrant un comportement élastique gaussien ou non-gaussien selon le mode de préparation utilisé. Nous montrons que le modèle néo-classique fondé sur l'élasticité gaussienne du caoutchouc ne permet pas de décrire les propriétés mécaniques des élastomères cristaux liquides usuels préparés par étirement, contrairement à la croyance actuelle.

Mots-clé : Rhéologie, élasticité, caoutchoucs, élastomères cristaux liquides

1. Introduction

Les élastomères cristaux liquides nématiques à chaînes latérales (ECLNCL) sont des matériaux nanostructurés qui combinent les propriétés élastiques des caoutchoucs, et les propriétés optiques des cristaux liquides. Ces matériaux présentent de ce fait des propriétés physiques remarquables, associées au couplage entre le réseau polymère et le directeur, qui définit l'orientation macroscopique des molécules de cristal liquide encore appelées mésogènes [1, 2]. Ces propriétés ont jusqu'à présent été interprétées à l'aide du modèle dit "néoclassique" développé par Warner et Terentjev [1]. Ce modèle est une extension anisotrope du modèle caoutchoutique classique [3]. Comme ce dernier, il est fondé sur la statistique gaussienne.

Ces élastomères sont généralement préparés à l'aide de la méthode dite « de réticulation à deux étapes » dans laquelle un polymère cristal liquide est d'abord légèrement réticulé, puis étiré mécaniquement pour orienter les mésogènes dans la direction de l'étirement, et enfin réticulé à nouveau pour bloquer l'orientation du directeur dans cette direction [4]. Ce procédé permet d'obtenir un film dont le directeur est aligné dans le plan du film. Les expériences de cisaillement sinusoïdal que nous avons effectuées sur ces films ont montré que le module de cisaillement G est anisotrope avec $G_{//}$ plus petit que G_{\perp} , les symboles $//$ et \perp se référant à la direction du cisaillement par rapport au directeur [5, 6]. Ces expériences ont également révélé que la valeur de la constante élastique C_{44} , associée à un cisaillement dans le plan contenant l'axe d'anisotropie, est comparable aux valeurs des autres constantes élastiques, démontrant que

le concept d'élasticité molle [1] proposé pour décrire ces systèmes ne s'applique pas [5, 6].

Nous présentons ici une étude du module de cisaillement G , effectuée sur des systèmes préparés de façon complètement différente. Cette méthode consiste à orienter la phase nématique d'un polymère cristal liquide à chaînes latérales par un champ électrique ou par un champ magnétique. Une fois orienté, le polymère est réticulé par irradiation UV pour obtenir un film d'élastomère nématique avec un directeur orienté soit perpendiculairement au plan du film (géométrie homéotrope), soit parallèlement au plan du film (géométrie planaire).

Notre but est de déterminer si les propriétés mécaniques de ces systèmes diffèrent des propriétés des systèmes préparés avec le procédé classique à deux réticulations. Nous présentons par suite une étude comparative du module de cisaillement G , effectuée sur les deux types de systèmes, et montrons que l'anisotropie mécanique des systèmes orientés avant réticulation est beaucoup plus faible que celle des systèmes usuels orientés après réticulation. Des mesures de G' ont également été effectuées en fonction du gonflement de ces élastomères par un solvant nématique, pour déterminer la nature de leur élasticité. Nous montrons que l'élasticité est gaussienne pour les échantillons orientés par un champ électrique ou magnétique, et non-gaussienne pour les échantillons orientés par le procédé usuel d'étirement mécanique du réseau polymère. Ce résultat montre que la théorie néoclassique de l'élasticité des élastomères nématiques fondée sur l'élasticité gaussienne du caoutchouc ne s'applique pas à ces derniers systèmes, contrairement à la croyance actuelle.

2. Matériaux et technique

Les élastomères nématiques mono-domaine étudiés ont été synthétisés à l'Institut für Makromolekulare Chemie, Freiburg. Ils ont été obtenus en orientant le polymère cristallin liquide à l'aide d'un champ magnétique, puis en réticulant le polymère orienté par irradiation UV. Les élastomères ainsi préparés ont le directeur aligné dans le plan du film et présentent des épaisseurs typiques de l'ordre de 50 μm . Leur structure est représentée sur la fig.1. La concentration des groupes mésogènes en C4 est de $x=78.5\%$, celle des mésogènes en C6 avec un groupe nitrile de $y=18.5\%$ et celle du réticulant est de $z=3\%$.

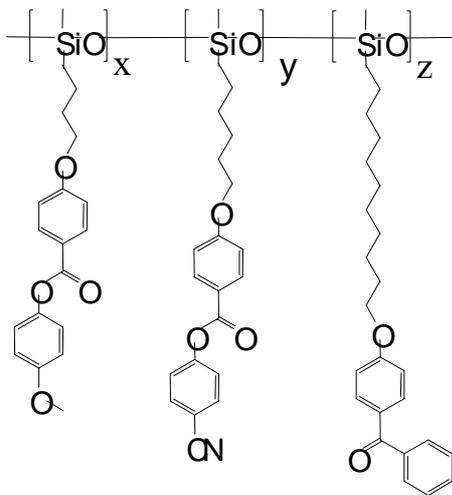


Fig.1 : Structure chimique de l'élastomère nématique préparé en orientant les mésogènes par un champ magnétique avant réticulation par irradiation UV.

Le deuxième échantillon étudié a été synthétisé en utilisant la méthode classique dite de réticulation à deux étapes, décrite dans [4]. Pour orienter macroscopiquement les mésogènes, l'élastomère a été suspendu sous atmosphère saturée en toluène et étiré par ajouts successifs de poids à l'une de ses extrémités jusqu'à alignement uniforme des mésogènes. Cette orientation est ensuite figée par une deuxième étape de réticulation. L'élastomère obtenu après séchage se présente sous forme d'un film transparent, avec une orientation planaire unidirectionnelle des mésogènes. L'échantillon étudié est réticulé à 10% et se compose de 90% de mésogènes ($x=0.9$) et de 10% de liens ($y=0.1$). Sa structure chimique est représentée sur la figure 2.

Tous les échantillons ont été caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffraction des rayons X.

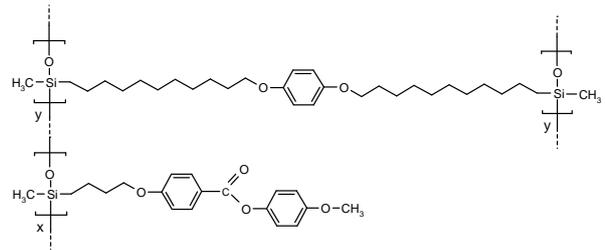


Fig.2 : Structure chimique de l'élastomère nématique orienté par l'étirement mécanique associé à la réticulation à deux étapes.

Le module de cisaillement complexe $G = G' + iG''$ a été mesuré dans le domaine de régime linéaire avec le rhéomètre piézoélectrique que nous avons développé ces dix dernières années pour étudier les propriétés rhéologiques des polymères et des élastomères [5-11], et qui permet d'appliquer de très petites déformations à l'échantillon (10^{-4}) dans un grand domaine de fréquence (0.2 Hz-10 kHz).

Le principe de ce dispositif consiste à appliquer de très petites déformations ε à l'échantillon au moyen d'une céramique piézoélectrique vibrant en cisaillement, et à mesurer l'amplitude et la phase de la contrainte σ transmise à travers l'échantillon à l'aide d'une seconde céramique. Le module de cisaillement complexe est donné par $G = \sigma / \varepsilon$. Nous avons étudié les deux géométries planaires pour lesquelles le cisaillement est soit parallèle soit perpendiculaire au directeur. Nous avons également étudié le comportement de G en gonflant les élastomères avec un solvant nématique de faible masse appelé 5CB (4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl), afin de tester le caractère gaussien ou non-gaussien de l'élasticité de ces échantillons.

3. Rappels théoriques

L'élasticité linéaire classique prévoit que les modules de cisaillement mesurés pour les deux géométries définies plus haut sont données par [5, 12, 13]:

$$G'_{\perp} = 4(C_{11} - C_{12}) \quad (1)$$

$$G'_{//} = 4\tilde{C}_{44} \quad (2)$$

avec

$$\tilde{C}_{44} = C_{44} - \frac{D_2^2}{4D_1} \quad (3)$$

C_{11} , C_{12} et C_{44} sont les constants élastiques classiques. D_1 et D_2 sont les constantes élastiques associées à la

rotation relative du directeur par rapport au réseau et au cisaillement appliqué. \tilde{C}_{44} est renormalisé par le couplage entre le directeur et le réseau, introduit par de Gennes [12], et s'avère plus petit que C_{44} , parce que D_1 est toujours positif pour des considérations entropiques. $G'_{//}$ est donc diminué par ce couplage, contrairement à G'_{\perp} qui présente le comportement d'un élastomère classique. La théorie de l'élasticité molle prévoit que $\tilde{C}_{44} = 0$, et la théorie de l'élasticité semi-molle que \tilde{C}_{44} n'est pas nul mais reste très petit [1, 13].

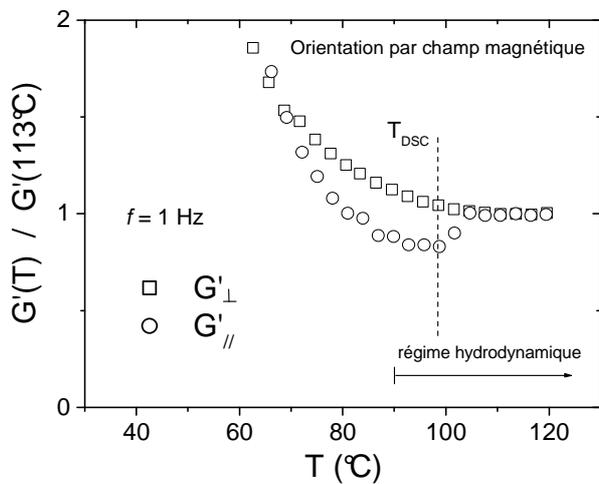


Fig.3 : Comportement de G' en fonction de la température, à la fréquence de 1 Hz, dans le cas d'un cisaillement appliqué parallèlement, respectivement perpendiculairement au directeur, pour l'échantillon orienté par un champ magnétique puis réticulé par irradiation UV.

4. Résultats

Les figures 3 et 4 montrent la dépendance thermique des modules de cisaillement $G'_{//}$ et G'_{\perp} mesurée à 1 Hz. La figure 3 concerne l'échantillon orienté avant réticulation et la figure 4, l'échantillon préparé avec le procédé classique d'étirement associé à la réticulation à deux étapes. Le résultat essentiel est que l'anisotropie de G' s'avère être beaucoup plus faible pour l'échantillon orienté avant réticulation que pour l'échantillon orienté après réticulation. Ce résultat indique que les chaînes polymères du réseau sont beaucoup moins étirées pour l'échantillon orienté avant réticulation que pour l'échantillon orienté après réticulation. Cela pose la question de savoir si la statistique des chaînes polymères

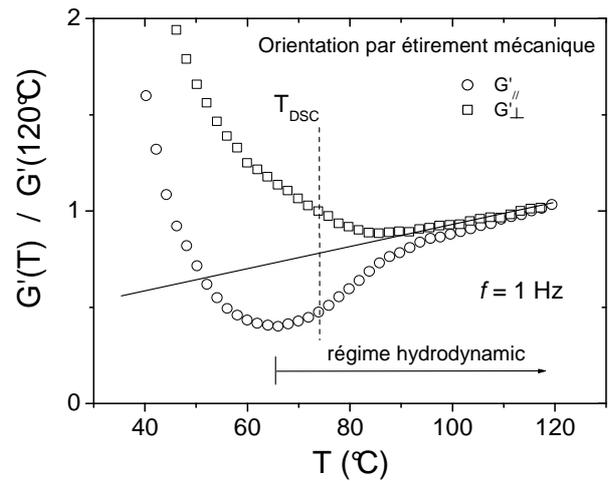


Fig.4 : Comportement de G' en fonction de la température, à la fréquence de 1 Hz, dans le cas d'un cisaillement appliqué parallèlement, respectivement perpendiculairement au directeur, pour l'échantillon orienté par le procédé classique d'étirement associé à la réticulation à deux étapes.

est modifiée du fait de la différence de préparation entre les deux systèmes. Ce problème peut être résolu en étudiant l'influence du gonflement par un solvant nématique sur le comportement de G' .

Les expériences de cisaillement effectuées sur l'échantillon orienté avant réticulation et gonflé au 5CB montrent une décroissance marquée de G' entre l'échantillon sec et l'échantillon totalement gonflé. Cette décroissance est le comportement prévu par la théorie gaussienne de l'élasticité du caoutchouc [3], ce qui indique que les chaînes polymères du réseau obéissent à une statistique gaussienne.

Les expériences similaires effectuées sur l'échantillon orienté après réticulation montrent, au contraire, une augmentation de G' , qui indique que l'élasticité du système n'est plus gaussienne.

5. Conclusion

Cette étude montre que les propriétés physiques des élastomères nématiques à chaînes latérales dépendent fortement de leur mode de préparation. Les matériaux orientés par un champ électrique, ou par un champ magnétique sont caractérisés par une élasticité de type gaussien et une faible anisotropie mécanique, alors que les matériaux orientés par le procédé d'étirement habituellement utilisé sont caractérisés par une élasticité non-gaussienne et une forte anisotropie mécanique.

Ces résultats montrent que la théorie néoclassique fondée sur l'élasticité gaussienne du caoutchouc ne peut pas être utilisée pour décrire les propriétés mécaniques des échantillons usuels préparés par étirement mécanique, contrairement à ce qui a été fait jusqu'à présent.

6. Références

- [1] See, for instance, Warner, M. Terentjev, E.M. *Liquid Crystal Elastomers*, (Oxford University Press, Oxford 2003).
- [2] For a recent review article see Brand, H.R. Pleiner, H. Martinoty, P. Selected macroscopic properties of liquid crystalline elastomers, *Soft Matter*, **2**, 182-189, 2006.
- [3] Treloar, L.R.G. *The Physics of Rubber Elasticity*, (Oxford at the Clarendon Press 1949).
- [4] Küpfer, J. Finkelmann, H. Liquid crystal elastomers: influence of the orientational distribution of the cross-links on the phase behaviour and reorientation processes, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 1353-1367, 1994.
- [5] Martinoty, P. Stein, P. Finkelmann, H. Pleiner, H. Brand, H.R. Mechanical properties of monodomain side chain nematic elastomers, *Eur. Phys. J. E* **14**, 311-321, 2004.
- [6] Rogez, D. Francius, G. Finkelmann, H. Martinoty, P. Shear mechanical anisotropy of side chain liquid-crystal elastomers: influence of sample preparation, *Eur. Phys. J. E* **20**, 369-378, 2006.
- [7] Weilepp, J. Zanna, J.J. Abfal, N. Stein, P. Hilliou, L. Mauzac, M. Finkelmann, H. Brand, H.R. Martinoty, P. Rheology of liquid crystalline elastomers in their isotropic and smectic A state, *Macromolecule.*, **32**, 4566-4574, 1999.
- [8] Rogez, D. Brandt, H. Finkelmann, H. Martinoty, P. Shear mechanical properties of main chain liquid crystalline elastomers, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 735-745, 2006.
- [9] Collin, D. Martinoty, P. Dynamic macroscopic heterogeneities in a flexible linear polymer melt *Physica A*, **320**, 235-248, 2003.
- [10] Collin, D. Martinoty, P. Commentary on 'Solid-like rheological response of non-entangled polymers in the molten state', *Eur. Phys. J. E* **19**, 87-98, 2006.
- [11] Pozo, O. Collin, D. Finkelmann, H. Rogez, D. Martinoty, P. Gel-like elasticity in glass-forming side-chain liquid-crystal polymers, *Phys. Rev. E* **80**, 031801, 2009.
- [12] de Gennes, P.G. Weak Nematic Gels, 231-235 *Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order*, (W. Helfrich and G. Heppke, Eds., Springer, Berlin, 1980).
- [13] Terentjev, E.M. Warner, M. Linear hydrodynamics and viscoelasticity of nematic elastomers, *Eur. Phys. J. E* **4**, 343-353, 2001.

La rhéologie comme outil d'aide à l'ingénierie macromoléculaire : application aux auto-adhésifs

C. Derail, A. Roncin et G. Marin

Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux, Equipe de Physique et Chimie des Polymères (IPREM-EPCP), UMR CNRS 5254, Université de Pau et de Pays de l'Adour, Technopole Hélioparc, 2, Avenue du Président Angot, 64053 Pau Cedex, christophe.derail@univ-pau.fr

Résumé : les relations entre les propriétés viscoélastiques et les propriétés d'adhérence des auto-adhésifs sont de nos jours bien comprises. Elles représentent un atout important dans l'aide à la formulation des auto-adhésifs commerciaux. Toutefois, pour aller plus loin dans la compréhension, il devient indispensable d'explorer les propriétés aux grandes déformations et imaginer des structures générant encore plus de dissipation. Dans ce cadre, l'utilisation de l'inversion des modèles de dynamique moléculaire est un outil de choix.

Mots-clé : copolymères à bloc, polymères branchés, auto-adhésifs, ingénierie macromoléculaire, rhéologie

1. Introduction

Les adhésifs sensibles à la pression (auto-adhésifs) présentent du collant (tack) à la température d'utilisation [1]. Les adhésifs thermofusibles sont mis en œuvre à chaud (généralement au-dessus de 80°C). Ils présentent des propriétés de collant à haute température et un comportement de solide viscoélastique à la température ambiante. Ces deux familles d'adhésifs sont usuellement formulées à base de (co)polymère(s) et de résines tackifiantes qui sont des oligomères compatibles qui vont apporter le "tack" et la souplesse requis, en abaissant la valeur du module élastique (effet topologique) et en translatant la température de transition vitreuse (effet thermodynamique, anti-plastifiant) [2]. Pour ces familles d'adhésifs, les propriétés d'adhérence dépendent fortement des propriétés rhéologiques, en particulier des pertes visqueuses qui sont prédominantes au cours de la destruction de l'assemblage collé. Les propriétés rhéologiques contrôlent aussi plus largement les propriétés de mise en œuvre de ces adhésifs et peuvent avoir un lien direct avec, par exemple, les temps "technologiques" (temps ouvert, temps de prise) ou les propriétés d'adhérence [3]. Les progrès importants réalisés sur la compréhension des relations entre la structure des polymères linéaires et ramifiés et leurs propriétés viscoélastiques peuvent être utilisés en ingénierie macromoléculaire. L'inversion de ces modèles permet en effet d'imaginer de nouvelles structures macromoléculaires qui visent des propriétés viscoélastiques cibles. Ce concept peut être appliqué aux adhésifs, car les effets respectifs de la structure des

polymères, des résines et autres additifs (huile, cire...) sur les propriétés viscoélastiques et les propriétés d'adhérence sont maintenant bien mieux compris. Toutefois, pour aller plus loin dans la compréhension, il est aujourd'hui indispensable d'explorer les propriétés aux grandes déformations et imaginer, par exemple, des structures générant encore plus de dissipation.

2. Les formulations et leurs comportements rhéologiques

Les copolymères tribloc sont composés de deux séquences vitreuses (polystyrène par exemple) et d'une séquence centrale élastomérique (polyisoprène ou polybutylacrylate par exemples). Les longueurs de chaque séquence peuvent varier. Ces copolymères présentent des domaines rigides qui « baignent » dans la matrice formée par la séquence élastomère. Cette structure moléculaire est confirmée par les propriétés viscoélastiques du copolymère tribloc pur qui ne présente pas de domaine d'écoulement et se comporte donc comme un solide viscoélastique (exemple pour des copolymères à base de Styrène et d'Isoprène, figure 1). Sur cette même figure, on constate que le copolymère dibloc présente aussi un comportement de solide viscoélastique. Enfin, en superposant la caractéristique d'un homopolymère similaire à la phase élastomère, on note que la zone de transition « alpha » correspond à celles des deux copolymères dibloc et tribloc. Le mélange des deux copolymères présente des propriétés intermédiaires entre ces deux comportements limites (figure 1) avec en particulier un niveau de module de plateau secondaire intermédiaire. Le niveau de ce module final a fait l'objet

d'études approfondies [4]. Il dépend non seulement de la composition du mélange final mais aussi de la morphologie du copolymère à bloc qui assure les propriétés mécaniques de l'adhésif final [5].

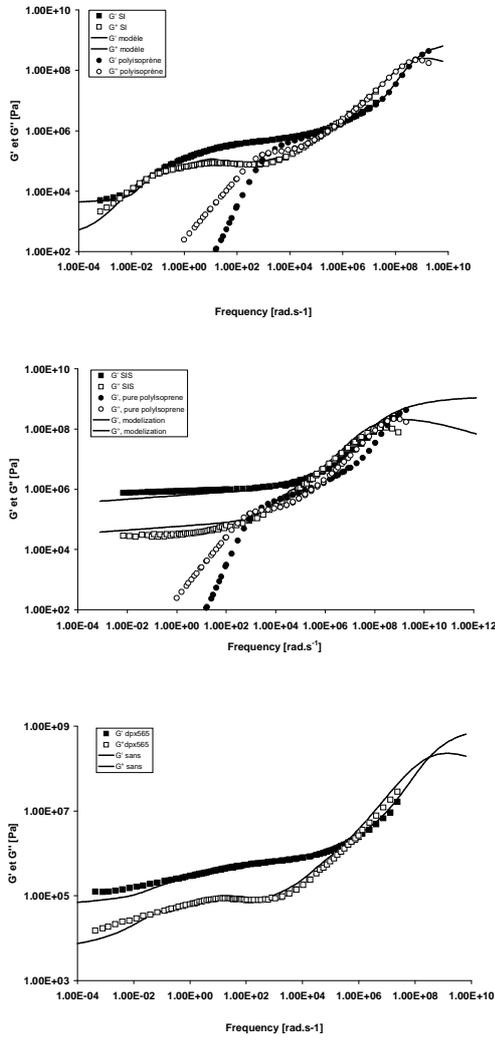


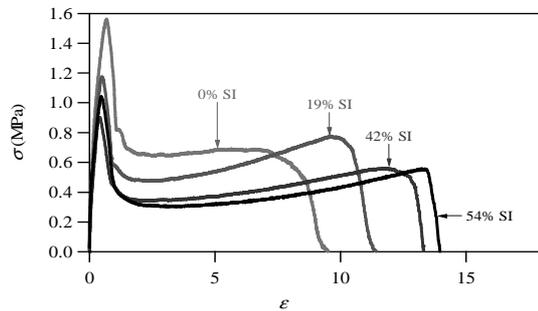
Figure 1 : $G^*(\omega)$ pour les copolymères dibloc (a) tribloc (b) purs et un mélange (c). Modèle : lignes continues. $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$.

Les relations entre les propriétés rhéologiques et les propriétés d'adhérence sont clairement établies [2, 6]. Elles permettent de définir quantitativement la composition d'une formulation complète, en tenant compte du cahier des charges lié à l'application visée. Comme il est possible de modéliser les propriétés rhéologiques des formulations [7, 8, 9], on peut inverser les modèles pour imaginer de nouvelles molécules permettant d'obtenir des propriétés d'adhérence améliorées. A partir de ces résultats, nous entrons dans une ère nouvelle de formulation virtuelle [10].

3. Compréhension des phénomènes aux grandes déformations

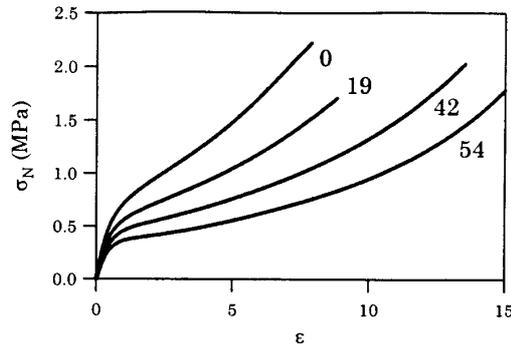
Quand on observe une courbe de décollement d'un auto-adhésif, formulé à partir de copolymères à bloc, et mesuré par le test de tack [11], on constate qu'aux déformations les plus grandes, la contrainte mesurée augmente (Figure 2) [12]. Il est assez naturel de penser que ce phénomène peut être relié au phénomène de strain-hardening. L'énergie nécessaire au décollement étant évaluée par l'aire sous la courbe contrainte-déformation, il devient évident que si l'on est capable de générer ce strain-hardening et surtout le maîtriser, on fera un pas supplémentaire dans l'aide à la formulation.

(a)



(a)

(b)



(b)

Figure 2 : Courbes Contrainte-Déformation pour une série homologue de mélanges de copolymères dibloc-tribloc (a) obtenu avec le test de tack, (b) test de traction [11]

En s'appuyant sur les connaissances du comportement aux grandes déformations, liées par exemple à la mise en forme des polymères [10], il est possible d'imaginer des formulations auto-adhésives dont le comportement répond non seulement aux critères habituels pour avoir du collant à la température d'utilisation mais permettent en plus une amélioration des propriétés d'adhérence par l'apport. Ainsi, Nous avons synthétisé des molécules branchées qui permettent de générer du strain-hardening (Figure 3a). A base de polybutylacrylate, ces polymères présentent un collant naturel car leur module d'élasticité à 1 Hz est inférieur à 10^5 Pa (Critère de Dalquist). Ce dernier point permet d'analyser les propriétés de collant

sans formuler le polymère. Comme le montre la figure 3, si on compare les propriétés de tack de l'homopolymère linéaire à celles du polymère branché (Figure 3b), on constate une différence importante en termes d'énergie de rupture. Il convient à partir de ces résultats préliminaires d'établir clairement le lien quantitatif entre l'augmentation de l'énergie d'adhérence et l'apparition du rhéo-durcissement.

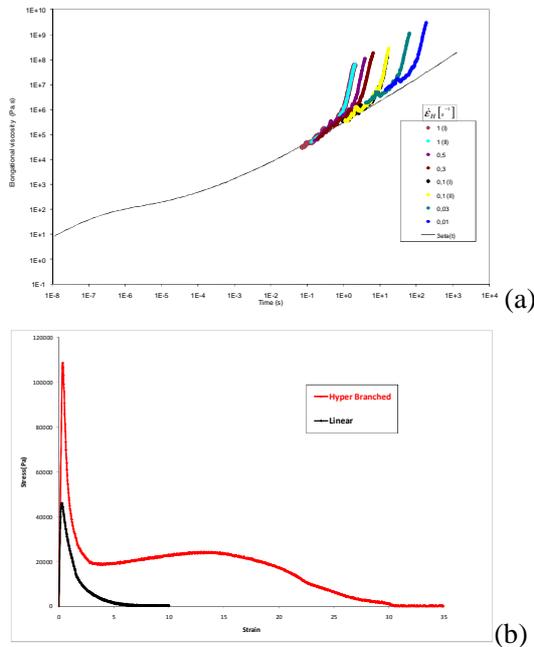


Figure 3 : Courbes Contrainte-Déformation (a) pour un polymère branché présentant du collant naturel (mesure de tack, b).

4. Conclusions

Les propriétés rhéologiques obtenues dans le domaine linéaire permettent, en première approximation, une aide quantitative à la formulation des auto-adhésifs. Pour améliorer les propriétés d'adhérence, on peut, comme nous l'avons montré, s'appuyer sur les phénomènes intervenant aux grandes déformations. Pour cela, nous nous appuyons sur des molécules modèles, présentant un tack naturel (évite la formulation) et du rhéo-durcissement. Il s'agit dans les perspectives à cette première étape de piloter l'apparition du rhéo-durcissement par la maîtrise de la structure des polymères utilisés.

Remerciements : Les molécules modèles ont été synthétisées par Sabrina Paillet dans le cadre de son Post-

Doctorat suivi par le Professeur Laurent Billon et le Docteur Maud Save, IPREM-EPCP, auxquels nous souhaitons adresser nos vifs remerciements. Les auteurs remercient également le Professeur JC. Majesté Labourdenne du Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques de l'Université Jean Monnet (Saint-Etienne) pour les mesures aux grandes déformations de nos échantillons. Les auteurs remercient les différents financeurs de ces travaux : Communauté de Commune de Lacq, Ministère de la Recherche.

[1] Benedek, I. *Handbook of Pressure Sensitive Adhesives* (Taylor and Francis, Moscow, 2008)

[2] Derail, C., Allal, A., Marin, G., Tordjeman, Ph. Relationship between viscoelastic and peeling properties of model adhesives. Part 1 : Cohesive fracture. *J. Adhes.*, 61, 123-157 (1997).

[3] Gibert, F.X., Marin, G., Allal, A., Derail, C., Effect of the rheological properties of industrial hot-melt and pressure-sensitive adhesives on the peel behavior. *J. Adhes. Sc. and Tech.*, 13, 1029-1044 (1999).

[4] Cazenave, M.N., Derail, C., Léonardi, F., Kappes, N., Marin, G., Rheological properties of HMPSAa based on styrene-Isoprene copolymers. Part3: Rheological behavior of different block copolymers with high diblock content. *J. Adhes.*, 81, 623-643 (2005).

[5] Jullian, N. *Etude expérimentale de la relation entre rhéologie et structure de copolymères à blocs à base d'acrylate. Apport pour la formulation des auto-adhésifs.* Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France (2009).

[6] Derail, C., Marin, G., Rheology and Adherence of Pressure Sensitive Adhesives. *J. Adhes.*, 82, 469-485 (2006).

[7] Gibert, F.X., Marin, G., Derail, C., Allal, A., J. Lechat. Rheological properties of HMPSAa based on styrene-Isoprene copolymers. Part1: A rheological model for [SIS-SI] formulations. *J. Adhes.*, 79, 825-852 (2003).

[8] Derail, C., Marin, G., In *Adhesion - Current Research and Applications* (Wiley-VCH, 2005).

[9] Léonardi, F., Derail, C., Marin, G., Some applications of molecular Rheology : Polymer formulation and molecular design. *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 128, 50-61 (2005)

[10] Derail, C., Marin, G., In. *Handbook of Pressure Sensitive Adhesives* (Taylor and Francis, Moscow, 2008).

[11] Lakrout, H., Sergot, P., Creton, C. Direct Observation of Cavitation and Fibrillation in a Probe Tack Experiment on Model Pressure-Sensitive-Adhesives. *J. Adhes.*, 69, 307-359 (1999).

[12] Creton, C. In *Adhesion - Current Research and Applications* (Wiley-VCH, 2005).

Effet de la température sur la rhéologie de solutions de Polyéthylène Oxyde

I.M. Bahlouli^{1,2}, K. Bekkour¹, A. Benchabane³ et A. Nemdili²

⁽¹⁾*Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (IMFS). Université de Strasbourg-CNRS.*

⁽²⁾*Université des Sciences et de Technologie d'Oran -Mohamed Boudiaf- (USTO), Algérie.*

⁽³⁾*Département de Génie Mécanique, Université Mohamed Khider Biskra, BP.145, Biskra 07000. Algérie.*

Email : mbahlouli@unistra.fr

Résumé : Les propriétés rhéologiques de solutions de Polyéthylène oxyde, (PEO, de masse moléculaire 10^6 g.mol⁻¹) à différentes concentrations massiques (de 0.5 à 10%) et à différentes températures (5, 15, 20, 40 et 60°C) ont été étudiées. Les mesures rhéologiques, en régimes permanent et dynamique, ont montré que les solutions de PEO ont un comportement rhéofluidifiant, sans contrainte seuil, décrit par le modèle de Cross. La viscosité apparente des solutions dépend fortement de la température. La loi d'Arrhenius décrit de manière satisfaisante cette dépendance jusqu'à une valeur critique de l'ordre de 40-50°C. Au delà de cette température critique, valable pour toutes les concentrations en PEO, une modification structurale se produit, se traduisant par une augmentation brutale de la viscosité.

Mots-clé : PEO, viscosité, température, modèle de Cross, loi d'Arrhenius

1. Introduction

Au cours des dernières décennies, des systèmes de solutions polymériques ont été massivement utilisés dans de nombreux secteurs industriels (agroalimentaire, pharmaceutique, cosmétique, biomédical, chimique, pétrolier...). A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation du PEO comme additif dans les réactions de polymérisation pour empêcher la formation de mousse et favoriser la polymérisation (dans la production du chlorure de vinyle et du styrène de butadiène d'acrylonitrile) [1,2]. En raison de leurs propriétés physico-chimiques et rhéologiques qui confèrent aux milieux dans lesquels ils sont introduits des caractéristiques remarquables, de leur facilité d'emploi, de leur non-toxicité et de leur faible coût, les solutions de PEO sont l'objet d'un intérêt tant fondamental que de celui des applications. En effet, la plupart de ces solutions présentent un comportement rhéologique complexe, associant leurs propriétés viscoélastiques et thermiques à leur histoire mécanique ainsi qu'à des effets mémoire qui se traduisent par des comportements thixotropiques.

Il est établi que les propriétés rhéologiques des solutions de polyéthylène oxyde sont liées à la concentration, à la masse moléculaire, à la nature du solvant, à des paramètres externes (température, pression) et à des interactions microstructurales [2-4]. Des travaux antérieurs menés au sein du laboratoire (IMFS) ont permis de mettre en évidence le comportement

rhéologique de solutions de PEO de différents poids moléculaires à différentes concentrations, pour une température maintenue constante à 20°C [2,5]. Dans ce travail, nous étudions expérimentalement les propriétés rhéologiques des solutions de PEO (10^6 g.mol⁻¹) à différentes concentrations et à différentes températures. Le modèle de Cross, pour la corrélation des courbes d'écoulement, et la loi d'Arrhenius, pour décrire la variation de la viscosité en fonction de la température, sont utilisés. La comparaison des temps de relaxation obtenus par deux approches différentes est discutée.

2. Matériaux et appareillages

Le polymère utilisé est du polyéthylène oxyde (PEO) de masse moléculaire 10^6 g.mol⁻¹. Il s'agit d'un polymère non ionique de chaîne linéaire $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]_n$. Le polymère est fourni par Sigma-Aldrich et utilisé en l'état, sans aucune purification.

Les solutions ont été préparées à différentes concentrations massiques (0,25, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 et 10%) à l'aide d'un agitateur magnétique réglé de manière à créer un vortex central permettant d'obtenir des solutions parfaitement homogènes tout en évitant toute dégradation mécanique. Après la préparation, les solutions sont laissées au repos pendant au moins 24 heures.

Les mesures rhéométriques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR2000) équipé d'un système de régulation thermique à effet Peltier. La géométrie de mesure utilisée est de type cône-plan (1°, 6

cm). L'effet de la température sur les propriétés rhéologiques des solutions de PEO a été étudié à différents paliers de température (5, 15, 20, 40 et 60°C). Au cours des essais, le dispositif de mesure est placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau afin d'éviter l'évaporation.

3. Résultats et discussion

3.1 Effet de la concentration

a) Essais en écoulement

Pour que les échantillons soient dans un état structurel proche de l'équilibre pendant la mesure, des protocoles expérimentaux précis ont été définis après une série d'essais préliminaires. Ainsi, les temps de montée en contrainte appliqués sont suffisamment longs, $0.033\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$, pour que l'équilibre structurel soit atteint [2]. La figure 1 montre les courbes représentant la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, à différentes concentrations de PEO, à une température maintenue constante à 20°C. Les rhéogrammes ont été corrélés en utilisant un modèle rhéologique de type milieux effectifs à quatre paramètres reliant la structure interne du fluide à la modification de son comportement macroscopique sous l'effet du cisaillement. Le modèle de Cross est donné par l'équation suivante :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^m} \quad (1)$$

où η_0 et η_∞ sont les viscosités à cisaillements nul et infini, respectivement et λ , un temps caractéristique de relaxation.

On observe une augmentation de la viscosité avec la concentration de polymère. Pour toutes les concentrations en PEO, les courbes présentent la même allure : un plateau newtonien aux faibles vitesses de cisaillement,

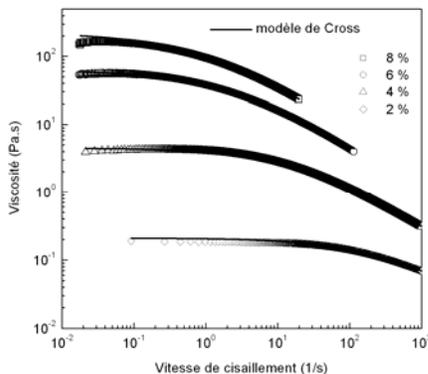


Figure 1. Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions à 2, 4, 6 et 8% de PEO à 20°C

suivi d'une décroissance de la viscosité, ce qui montre le caractère rhéofluidifiant des solutions.

Le deuxième plateau newtonien n'est pas observé dans la gamme de vitesses de cisaillement explorées dans ces expériences. On remarque également que le modèle de Cross décrit de manière satisfaisante les rhéogrammes des solutions de PEO pour toutes les concentrations. L'analyse des paramètres du modèle de Cross a montré que la viscosité à cisaillement nul, η_0 , et le temps caractéristique de relaxation, λ , augmentent en fonction de la concentration en PEO.

b) Essais en mode dynamique

Pour mettre en évidence les propriétés viscoélastiques des solutions de PEO à différentes concentrations, des expériences en régime dynamique ont été effectuées dans une gamme de fréquences s'étalant de 0.01 à plus de 10Hz. Des essais préliminaires ont permis de définir un protocole expérimental dans lequel les contraintes appliquées sont suffisamment faibles pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Les modules élastiques (ou de stockage) G' et visqueux (ou de perte) G'' sont représentés sur la figure 2 en fonction de la fréquence pour différentes concentrations en PEO.

On observe une augmentation des deux modules avec la concentration en PEO et la fréquence. Aux faibles fréquences, on a $G'' > G'$, c'est à dire que les propriétés visqueuses des solutions sont prépondérantes par rapport aux propriétés élastiques. On observe également un croisement des courbes de G' et de G'' ($G' = G''$) pour une fréquence donnée, variant avec la concentration en polymère, indiquant un équilibre entre les processus d'enchevêtrement et de désenchevêtrement des chaînes polymériques, précédant la transition d'un comportement

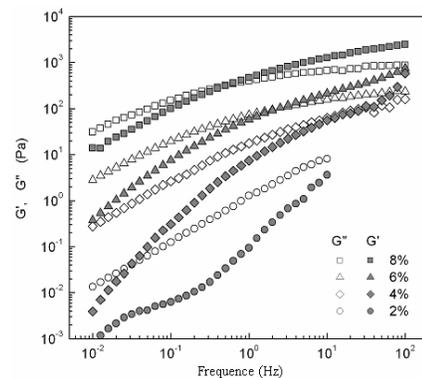


Figure 2. Variation des modules élastiques G' et visqueux G'' des solutions de PEO à différentes concentrations en fonction de la fréquence, à 20°C.

visqueux vers un comportement élastique des solutions. Les temps de relaxation ainsi mesurés augmentent avec la concentration en polymère.

3.2 Effet de la température

Dans la plupart des processus industriels, aussi bien lors de la phase de préparation que dans la mise en œuvre des matériaux, notamment les solutions polymériques (échangeurs de chaleur, écoulements en conduite, stockage sur site...), la température a une influence directe, souvent très importante, sur leurs caractéristiques rhéologiques [6]. Cette modification des propriétés rhéologiques avec la température doit être prise en compte lors du dimensionnement des équipements. L'aspect fondamental de la relation entre les propriétés physicochimiques et rhéologiques et la température et l'étude des interactions et des modifications microstructurales induites par la température reste un domaine d'étude d'actualité. Dans ce travail, l'effet de la température sur le comportement rhéologique des solutions de PEO à différentes concentrations, a été étudié pour des températures de 5, 10, 20, 40 et 60°C.

a) Essais en écoulement

La figure 3 montre les courbes d'écoulement de la solution de PEO à 6 % à différentes températures. Pour les valeurs inférieures à 40°C, l'allure des courbes viscosité-vitesse de cisaillement reste identique, avec une diminution (classique) de la viscosité avec la température. On obtient des résultats similaires avec toutes les autres concentrations en PEO étudiées (non représentées ici par manque de place et pour une meilleure lisibilité des graphes). Au delà d'une température voisine de 40°C, l'allure des courbes n'est plus la même et change, notamment aux faibles vitesses de cisaillement où les viscosités sont supérieures à celles mesurées à des températures inférieures

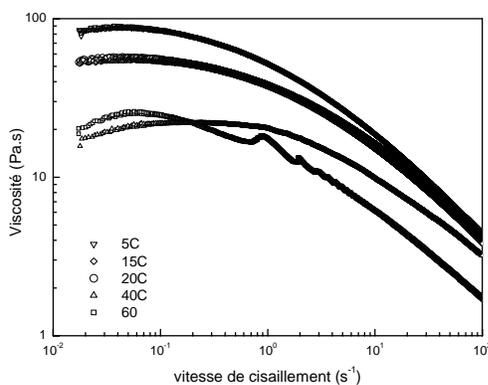


Figure 3. Courbes d'écoulement obtenues pour différentes températures (solution à 6% en PEO).

Cette température peut dès lors être considérée comme une température critique à laquelle pourrait se produire une modification du comportement polymérique des solutions de PEO. Une revue de la littérature scientifique confirme que dans un grand nombre de solutions de polymères, il existe une température critique à laquelle une séparation de phase visible se produit (Cloud Point Température ou CPT [7]). Cette température critique sera discutée dans le paragraphe suivant.

b) Régime dynamique

L'effet de la température sur les propriétés viscoélastiques des solutions a été étudié pour des températures de 5, 10, 20, 40 et 60°C, à différentes concentrations. Les mesures en écoulement de cisaillement ont mis en évidence une concentration critique (environ 2%) pour laquelle un changement de régime polymérique se produit. Pour les concentrations inférieures à cette concentration, les modules visqueux sont inférieurs aux modules élastiques sur toute la gamme de fréquences, quelle que soit la température. La figure 4 illustre, pour une solution à 6% de PEO, l'évolution des modules G' et G'' avec la fréquence, pour les différentes températures explorées. Cette évolution peut être généralisée aux autres concentrations supérieures à la concentration critique de 2%. De manière générale, une analyse exhaustive de tous les résultats obtenus montre (pour les concentrations égales ou supérieures à 2%):

- Une augmentation des deux modules en fonction de la fréquence et de la température.
- Pour les faibles fréquences : $G'' > G'$ pour les températures inférieures à la température critique et inversement au-delà du point de croisement ($G' = G''$), ce qui signifie que les effets visqueux sont prépondérants par rapport aux effets élastiques aux faibles fréquences, alors que les propriétés élastiques deviennent dominantes aux fréquences élevées.
- L'existence d'une fréquence pour laquelle intervient le croisement des deux modules ($G' = G''$) — *mis en évidence précédemment (voir figure 2) pour une température de 20°C et pour toutes les concentrations étudiées* — est confirmée pour toutes les températures inférieures à 40°C. Cette fréquence varie avec la concentration et la température.
- Une très forte augmentation des modules au-delà de la température critique. On notera en particulier l'augmentation du module visqueux, donc des propriétés visqueuses. Ce dernier résultat est à rapprocher de ceux obtenus en écoulement de cisaillement : augmentation de la viscosité aux faibles vitesses de cisaillement lorsque la température dépasse la température critique (CPT) [cf. figure 3 pour 6%]. Cette augmentation de viscosité dans

la gamme des faibles vitesses de cisaillement (qualitativement équivalente à de faibles fréquences) pourrait s'expliquer par la modification thermique de la conformation des chaînes de polymère. Il en résulte une modification de la structure interne des macromolécules autour de la température critique qui se traduit par une séparation de phases dans la solution et l'apparition d'une phase plus riche en polymères. D'où l'accroissement de la viscosité par suite d'un regain des forces de frottements entre les chaînes polymériques. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, les chaînes se désenchevêtrent et s'alignent dans le sens de l'écoulement et la viscosité diminue.

- L'inverse des fréquences pour lesquelles $G' = G''$ (correspondant aux temps de relaxation des solutions de polymères) évolue de la même manière que les temps caractéristiques calculés à partir de l'application du modèle de Cross, mettant en évidence le brusque changement de comportement à la température critique.

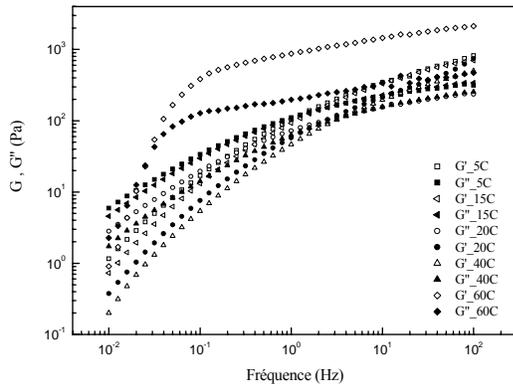


Figure 4. Variation des modules G' et G'' avec la fréquence pour une solution à 6% de PEO à différentes températures.

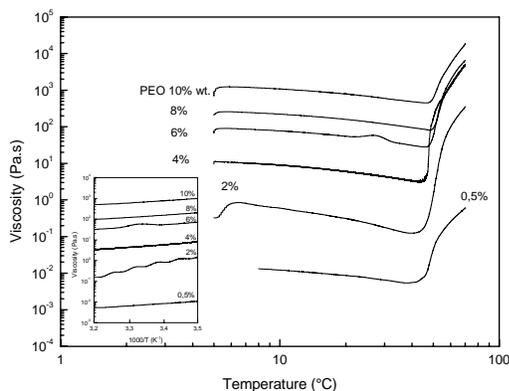


Figure 5. Evolution de la viscosité avec la température et corrélation avec la loi d'Arrhenius (en médaillon). Les expériences sont effectuées à vitesse de cisaillement constante.

- Enfin, pour toutes les concentrations étudiées, la diminution de la viscosité avec la température a été corrélée de manière satisfaisante par la loi d'Arrhenius comme le montre la figure 5.

4. Conclusion

Cette étude expérimentale a permis de mettre en évidence le caractère rhéofluidifiant des solutions de PEO à différentes concentrations et pour des températures de 5, 10, 15, 20, 40 et 60°C. Le modèle rhéologique de Cross a été utilisé afin de déterminer les paramètres rhéologiques des solutions. La thermodépendance de la viscosité a été évaluée en utilisant la loi d'Arrhenius. Une température critique correspondant à la modification thermique de la conformation des chaînes de polymère créant des zones concentrées en polymère, a été mise en évidence. Il est à relever que malgré des écarts inhérents aux conditions et erreurs expérimentales, les mesures en écoulement de cisaillement et en régime dynamique sont très cohérentes. Les valeurs des temps caractéristiques de relaxation déterminés à partir des mesures en régime dynamique de la fréquence au point de croisement des modules visqueux et élastiques ($G' = G''$) sont comparables à celles des temps caractéristiques du modèle de Cross (λ) mesurées en écoulement de cisaillement.

Références

- [1] Niedzwiedz K., Wischnewski A., Pyckhout W., Allgaier J., Richter D., Faraone A. *Macromolecules*, 41, 4866 (2008).
- [2] Ebagninin, K. W., A. Benchabane, K. Bekkour. Rheological characterization of poly(ethylene oxide) solutions of different molecular weights. *J. Colloid Interface Sci.* 336, 360-367 (2009).
- [3] Ortiz M., De Kee D., Carreau P.J., *J. Rheol.* 38, 519 (1994).
- [4] Rossi S., Luckham P. F., Zhu S., Briscoe B.J., Tadros T.F. *Oil & Gas Science and Technology*, 52, 199 (1997).
- [5] Ebagninin, K.W. *Relations structure microscopique-comportement macroscopique de suspensions de bentonite en présence de polymères*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France (2009).
- [6] Ben Azouz K, K. Bekkour et D. Dupuis. *Influence de la température dans la caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite dans des solutions aqueuses de polymère*. 44ème Colloque du GFR, Strasbourg, 4,5 et 6 novembre, 225-228 (2009).
- [7] Arianeh A. Samii, Gunnar Karlstrom, i and Bjorn Lindman'ft. Phase Behavior of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Block Copolymers in Nonaqueous Solution. *Langmuir*, 7, 1067-1071(1991).

Propriétés moussantes et rhéologiques de la phase aqueuse de la pâte à pain

A. Turbin, G. Della Valle, J.L. Doublier, D. Marion, B. Novales, S. Marze, A.-L. Réguerre
INRA, UR 1268 Biopolymères, Interactions & Assemblages (BIA), Nantes, France. Email: arnaud.turbin@nantes.inra.fr

Résumé :

Pendant la fermentation, la porosité de la pâte à pain augmente de 0,1 à 0,7, les bulles de CO₂ se connectent sans aucun effondrement de la pâte et une mousse liquide, co-continue à la matrice viscoélastique amidon/gluten, se forme. Pour déterminer le rôle de la phase liquide de la pâte dans la création de la structure alvéolaire de la mie, la phase soluble de la pâte (la liqueur de pâte, LdP) est extraite par ultracentrifugation afin de déterminer les relations entre ses propriétés rhéologiques et moussantes et la structure de la mie.

Mots-clé : Rhéologie, bulles, protéines, interactions.

1. Introduction

De nombreux aliments céréaliers (pain, biscuits, snacks...), peuvent être considérés comme des solides alvéolaires et leur texture convenablement décrite par des modèles mécaniques issus du modèle des solides cellulaires du type Gibson-Ashby. En revanche, l'élaboration d'une structure ciblée à partir de conditions opératoires données ne repose pas sur un modèle générique car les mécanismes de transformation dépendent du procédé (mélange, formage, cuisson, extrusion...) et de la composition (% et type de matières grasses-MG, sucres, fibres...).

Dans ce contexte, le projet européen DREAM, a pour but de proposer des modèles utilisables pour concevoir des aliments céréaliers modèles aux structures et propriétés bien identifiées pour pouvoir être utilisés comme support d'études nutritionnelles, toxicologiques ou sensorielles.

Dans la présente étude, l'intérêt s'est porté sur le pain qui est un aliment céréalier de faible densité, de teneur en eau élevée, plutôt ductile. Une attention particulière est consacrée aux mécanismes d'alvéolation à l'échelle microscopique responsables de la structure alvéolaire finale. Il s'agit donc d'étudier les phénomènes de croissance et de coalescence de bulles dans des pâtes modèles pendant la phase de fermentation.

La pâte à pain contient environ 45% d'eau (en base totale) et pendant la fermentation, sa porosité augmente de 0,1 à 0,7 et les bulles de CO₂ sont connectées entre elles, sans que la pâte ne s'effondre [1]. Cette stabilité serait dû à la formation

d'une mousse liquide, constituée par la phase liquide, composée de lipides, de protéines solubles et de polysaccharides; cette phase liquide est co-continue à la matrice viscoélastique amidon/gluten [2], [3]. Ceci contribuerait à expliquer le rôle prépondérant des constituants minoritaires de la farine de blé lors de la panification en intervenant dans la phase liquide de la pâte à pain [4]. Pour déterminer le rôle de cette phase dans la création de la structure alvéolaire, la phase aqueuse de la pâte, appelée liqueur de pâte (LdP), extraite par ultracentrifugation [5] et représentant environ 6% de matière sèche de la pâte, peut être considérée comme un bon modèle de ces films interfaciaux en fin de fermentation. L'objectif de ce travail est donc de déterminer les propriétés rhéologiques et moussantes de la LdP extraite sur des pâtes de compositions différentes afin d'établir leurs éventuelles relations avec la structure de la mie.

2. Matériels et méthodes

2.1 Préparation des échantillons

Des pâtes à pain, dont les différentes formulations figurent dans le Tableau 1, sont réalisées sans levure; le pétrissage est effectué dans un pétrin à bras oblique "Labo25" de VMI, avec un frasage à 40 rpm pendant 4 minutes puis une période de texturation de 16 minutes à 80 rpm.

Un morceau de pâton d'environ 13 g est ensuite introduit dans les tubes à centrifugation. Six tubes sont préparés et centrifugés à 200 000 g pendant 1h30 à 30 °C. Plusieurs phases sont séparées à l'issue de la centrifugation depuis les

lipides jusqu'à l'amidon. La phase aqueuse, ou LdP de densité plus faible ($\rho \approx 1,098 \text{ kg/m}^3$) est prélevée à la seringue avec des aiguilles de diamètre 1,2 mm pour ne pas perturber le système ni polluer la LdP. Les fractions extraites des différents tubes sont rassemblées (vol. total = 12 mL) afin de caractériser la LdP.

Formulations	Water	Sugar	Fat
0*	66	0	0
1*	66	5	0
2*	66	0	5
3*	66	5	5

Tableau 1 : Formulations des différents pains testés (pour 100 g de farine; fat : huile de colza).

La caractérisation consiste en un dosage des protéines par la méthode de Kjeldahl, une analyse des propriétés rhéologiques et moussantes et une localisation des films aqueux au sein de la pâte en microscopie confocale à balayage laser.

2.2 Propriétés rhéologiques de la LdP

Une fois la LdP isolée, ses propriétés rhéologiques sont caractérisées sur un rhéomètre RFSII à déformation imposée, avec une géométrie cône/plan. Trois mesures sont pratiquées sur 2 mL de LdP : une mesure d'écoulement en régime établi, une mesure d'écoulement en "boucle de thixotropie" et un spectre en dynamique.

2.3 Propriétés moussantes de la LdP

Les propriétés moussantes de la LdP diluée (1/10) ont été étudiées sur un Foamsan (IT concept) par bullage d'azote à travers un fritté, le volume de mousse ainsi que la stabilité étant suivi pendant environ 10 min. Le débit d'azote est fixé à 35 mL/min et le volume final de mousse est fixé à 40 mL; une fois ce volume atteint, le bullage est arrêté et la stabilité de la mousse peut alors être suivie avec une caméra CCD.

2.4 Propriétés de surface de la LdP

Une expérimentation sur les propriétés de surface par mesure de la tension de surface a été réalisée sur un Tracker (IT concept) sur de la LdP fraîche : une bulle d'air est formée au sein d'une cuve remplie de liqueur de pâte et la surface de cette bulle est observée par une caméra. La tension de surface entre l'air et la LdP est déterminée à partir de la forme de la bulle en utilisant notamment la loi de Laplace :

$$P_2 - P_1 = \frac{2\gamma}{R} \quad (1)$$

La tension de surface de la LdP peut alors être suivie sur une bulle d'aire constante, mais aussi pendant la croissance

de bulles, pour des vitesses proches des conditions de fermentation (le volume triple en 3 heures).

2.5 Microscopie confocale à balayage laser

Afin de vérifier que la liqueur de pâte est un bon modèle du film interfacial qui serait présent en fin de fermentation entre les bulles de gaz dans la pâte à pain, des expérimentations en MCBL ont été réalisées sur des échantillons de pâte avec un marquage de la matrice à l'aide de la Rhodamine B spécifique des protéines présente dans le gluten et un marquage de la phase aqueuse à l'OREGON 488, indicateur fluorescent de pH. L'expérimentation se découpe en trois phases : La préparation de la pâte : 5 g de farine, 3,069 gr d'eau marquée avec 31 μL de solution mère d'Oregon green 488, 0,125 gr de levure fraîche et 0,11 gr de sel. Le pétrissage manuel au mortier et raclette (cisaillement et élongation) pendant 10 minutes permettant de former le réseau de gluten. L'observation de morceaux de pâton (2 g entre lame et lamelle) en cours de fermentation (2 à 3 heures) avec des excitations à 492 nm et émission à 518 nm pour visualiser la phase aqueuse ; à 573 nm et émission à 591 nm pour visualiser le gluten.

3. Résultats

Dans un premier temps, la teneur en protéines des différentes LdP est déterminée ainsi que leurs densités et la matière sèche (Tableau 2). L'étude préliminaire montre clairement une influence de la formulation de la pâte sur la composition de la LdP; ainsi, la concentration en protéines est diminuée avec la présence de sucre alors que l'ajout d'huile augmente la teneur en protéines dans la LdP. La densité est augmentée par la présence de sucre, solubilisé dans la LdP.

Formulations	MS LdP	MS Culot	Density LdP kg/m^3	Proteins LdP mg/ml
0*	4,21	95,79	1,097	27,7
1*	7,21	92,79	1,115	24,5
2*	3,13	96,87	1,096	29,2

Tableau 2 : Résultats des études préliminaires sur les formulations des différents pains testés (MS : % Matière sèche).

3.1 Propriétés rhéologiques de la LdP

Quelque soit la formulation de la pâte, Les essais montrent que la liqueur a un comportement global de liquide viscoélastique, non thixotrope, avec un seuil d'écoulement aux faibles déformations (Figure 3). Ce comportement est caractéristiques d'une solution macromoléculaire.

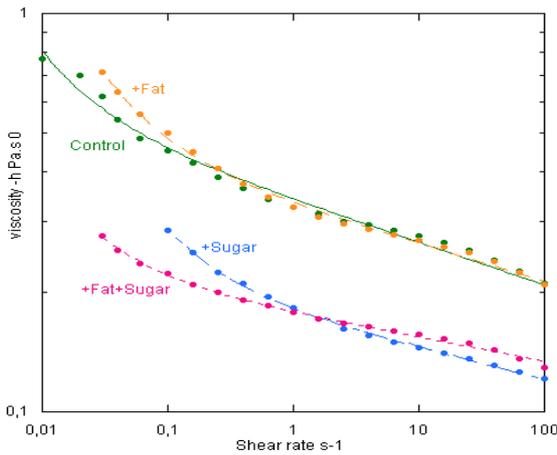


Figure 3 : Courbes d'écoulement en régime établi de la LdP pour les compositions indiquées au Tableau 1 (verte : formulation standard, bleue : 1, orange : 2, rose : 3).

Les polysaccharides, essentiellement des arabinoxylyanes, interviennent plutôt sur le comportement aux vitesses de déformation élevées en conférant à la LdP son comportement visqueux alors que leurs interactions avec les protéines influencent plutôt le comportement aux faibles vitesses déformations, en lui conférant un seuil d'écoulement [6]. Les facteurs huile et sucre n'affectent pas ce comportement, c'est-à-dire que les liqueurs gardent un seuil plus ou moins marqué, mais de valeurs peu différentes ($\tau_0 \approx 0,0028 \text{ Pa}$). Les valeurs de la viscosité sont plus faibles, de 0,3 Pa.s à 0,15 Pa.s, pour un taux de cisaillement de $1,52 \text{ s}^{-1}$, avec un ajout de sucre, ce qui suggère un rôle de lubrifiant de ces molécules de faible poids; l'ajout d'huile de colza n'a pas d'effet sur la viscosité de la LdP, ce qui suggère que son addition n'a pas modifié le processus d'extraction. Le comportement de la LdP peut être ajusté par un modèle de type Herschel-Bulckley (équation 2).

$$\tau = \tau_0 + k \times \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Les valeurs des paramètres du modèles sont en Table 3.

LdP n°	τ_0 (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n	m
0	0,0017	0,2589	0,9183	0,0011 ^a
1	0,0030	0,1695 ^b	0,9173	0,0009 ^a
2	0,0038	0,2921	0,9163	0,0087 ^a
3	0,0010	0,1654	0,9438	0,0011 ^a

Tableau 3 : valeurs obtenues pour le modèle d'Herschel-Bulckley ainsi que l'indice de stabilité des mousses des différentes LdP (composition Tableau 1). Les différentes lettres indiquent les valeurs significativement différentes (a pour $p < 5\%$ et b pour $p < 7\%$).

Les valeurs élevées de n, proches de 1 confirment que le comportement est proche du comportement Newtonien

(viscosité constante) pour les vitesses de cisaillement élevées.

3.2 Propriétés moussantes de la LdP

La stabilité des mousses de LdP diluée est illustrée par les courbes de déstabilisation (Figure 4). L'allure globale des courbes montre une différence de comportement selon les formulations, en particulier en contenant initialement de l'huile de colza. L'analyse des courbes de stabilité des mousses est réalisée sur les paramètres de l'équation 3, qui permet d'ajuster les courbes de stabilité de la mousse ($r^2 \geq 0,95$) :

$$V = V_0 \times e^{-m \times t} \quad (3)$$

Le sucre provoque une légère baisse de l'indice de stabilité m de la mousse de LdP alors que l'huile de colza a tendance à faire augmenter celui-ci; la mousse est moins stable en présence d'huile de colza et plus stable en présence de sucre par rapport à la formulation de base. Les deux facteurs s'annulent lorsqu'ils sont présents tous les deux. L'huile aurait tendance à rompre les films des mousses de LdP tandis que le sucre faciliterait la cohésion des bulles.

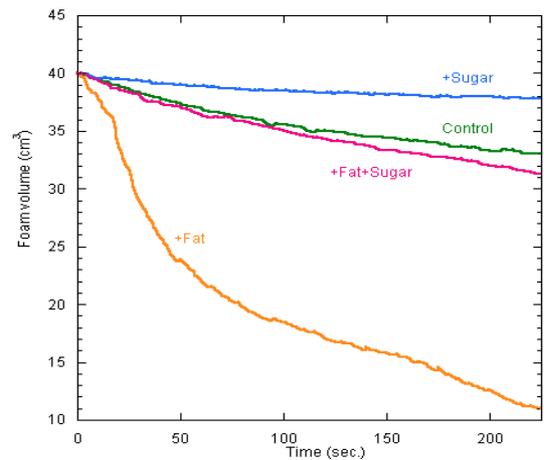


Figure 4 : Courbes de stabilité de mousse de la LdP diluée (verte : formulation standard, bleue : 1, orange : 2, rose : 3).

Cela se traduit par des structures de mousse différentes; la mousse est plus fine et régulière en présence de sucre et plus grossière et hétérogène en tailles de bulles avec la formulation additionnée d'huile de colza.

Ce résultat paraît en accord avec ceux obtenus pour les propriétés rhéologiques puisque les propriétés viscoélastiques des solutions macromoléculaires peuvent induire un drainage plus rapide des mousses liquides [7]. D'autre part, la présence d'huile est connue pour déstabiliser les mousses par rupture de film [5]. Ces interprétations méritent d'être confirmées, d'autant que la

LdP est ici diluée. Ceci permettrait de relier les propriétés moussantes de la LdP et sa composition.

3.3 Propriétés de surface de la LdP

Les premières expérimentations de mesure de tension de surface (γ) ont été réalisées en statique et en dynamique, c'est-à-dire, à aire constant et à aire croissante. Les premiers résultats montrent que l'addition de sucre aurait tendance à faire baisser γ , 41 mN/m pour la formulation sucrée alors que pour la formulation de base $\gamma = 48$ mN/m. Que ce soit en statique ou en dynamique, nous avons montré que la tension de surface n'évolue pas au cours du temps. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour les propriétés moussantes. En effet, le sucre abaisse la tension de surface de la LdP ce qui favorise la stabilité de la mousse. Et inversement, l'huile qui est présente en faible quantité en émulsion dans la LdP augmenterait la tension de surface et déstabiliserait la mousse de LdP, comme l'ont démontré Salt et al. [5] où γ variait de 50 à 40 mN/m lorsque la teneur en protéines évoluait de 0,5 à 20 mg/mL.

3.4 Microscopie Confocale à Balayage Laser.

L'observation en colocalisation du gluten et de la phase aqueuse en fin de fermentation confirme la présence de films entre les bulles de gaz, sans grain d'amidon.

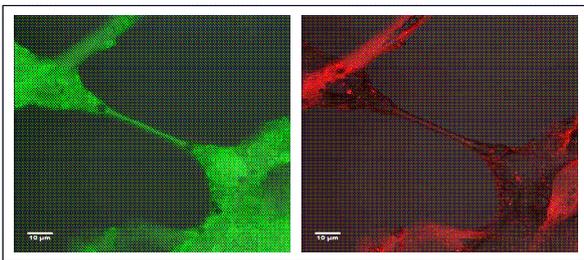


Figure 5 : Observation de pâte à pain en cours de fermentation ($t \approx 75$ minutes) en MCBL : (a) Marquage de la phase aqueuse, (b) marquage des protéines.

En effet, la Figure 5 montre clairement, en vert, un film aqueux d'épaisseur $\approx 1-2 \mu\text{m}$, entre deux alvéoles de gaz tenu de part et d'autre par la matrice gluten/amidon. Les protéines marquées en rouge, sont présentes à l'intérieur du film interfacial (Figure 5b) ; celles-ci peuvent être des protéines du gluten ou des protéines solubles contenues dans la LdP.

4. Conclusion

La liqueur extraite par centrifugation de la pâte (LdP) est choisie comme modèle de la phase liquide de la pâte qui formerait des films entre les bulles lors de la fermentation, comme le suggèrent les observations en microscopie. Du

point de vue rhéologique elle a un comportement de solution macromoléculaire, avec un écoulement de type fluide viscoélastique à seuil; la présence d'un seuil est attribué à l'interaction des polysaccharides avec les protéines. La diminution des valeurs de viscosité de la LdP, ainsi que de la tension de surface lors de l'addition de sucre à la pâte pourraient expliquer la plus grande stabilité des mousses préparées à base de LdP diluée. Cette influence doit être confirmée en examinant l'impact de ce type de formulation sur l'alvéolation de la pâte en cours de fermentation.

Dans ce but, des formulations différentes seront élaborées en prenant comme paramètre, par exemple, le rapport entre contraintes visqueuses et tension superficielle (\approx nombre capillaire) de la liqueur de pâte, grâce notamment aux résultats obtenus dans ce travail.

5. Références bibliographiques

- [1] Babin, P., Della Valle, G., Chiron, H., Cloetens, P., Hoszowska, J., Pernot, P., Réguerre, A.L., Salvo, L., Dendievel, R. Fast X-ray tomography analysis of bubble growth and foam setting during Breadmaking. *Journal of Cereal Science*. 43, 393-397. (2006).
- [2] Gan, Z., Ellis, P.R., Schofield, J.D. Gas Cell Stabilisation and Gas Retention in Wheat Bread Dough. *Journal of Cereal Science*. 21(3): p. 215-230. (1995).
- [3] Mac Ritchie, F. The liquid phase of dough and its role in baking. *Cereal Chemistry*. 53: p. 318-326. (1975).
- [4] Rouille, J., Della Valle, G., Devaux, M.F., Marion, D., Dubreil, L. French bread loaf volume variations and digital image analysis of crumb grain changes induced by the minor components of wheat flour. *Cereal Chemistry*. 82(1): p. 20-27. (2005).
- [5] Salt, L.J., Wilde, P.J., Georget, D., Wellner, N., Skeggs, P.K., Mills, E.N.C. Composition and surface properties of dough liquor. *Journal of Cereal Science*. 43, 284-292. (2006).
- [6] Doublier, J.L., Garnier, C., Renard, D., Sanchez, C., Protein-polysaccharide interactions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* : 5 (3/4), 202-214. (2001).
- [7] Safouane, M., Saint-Jalmes, A., Bergeron, V., Langevin, D. Viscosity effects in foam drainage: Newtonian and non-newtonian foaming fluids. *European Physical Journal*. 19, 195-202. (2006).

Rhéologie-coalescence des mousses silicones

M.C. Dib Jawhar, P. Cassagnau, P. Chaumont

Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, Université Claude Bernard, Lyon 1

Résumé : Le principe d'élaboration des mousses silicone est basé sur une compétition entre deux réactions mettant en jeux les fonctions hydrogénosilane portées par le polymère précurseur : la première provoque le dégagement d'un gaz (à l'origine de la formation des cellules) et la deuxième, l'hydrosilylation, bien connue et maîtrisée dans les silicones, conduit à la réticulation du milieu réactionnel. De ce fait, l'obtention de meilleures propriétés nécessite un bon équilibre entre les deux cinétiques de moussage et de réticulation. D'autre part, les caractéristiques finales des mousses (type de porosité, densité apparente,...) dépendent également de la rhéologie (propriétés élongationnelles adéquates) ainsi que des charges ajoutées.

L'étude de la nucléation et la croissance cellulaire a été faite sous microscope optique. Les résultats montrent que le phénomène fondamental contrôlant la croissance des bulles est la coalescence. Sous l'influence couplée des effets de surface et viscoélastiques, les bulles se rapprochent et se déforment pour donner naissance à une forme intermédiaire avant d'atteindre leur forme finale.

Les propriétés des mousses obtenues varient selon différents paramètres. En réalité, le gaz dissous dans les formules ainsi que l'air introduit par agitation permettent de réduire l'effet de peau, d'avoir une distribution de taille homogène et une meilleure structure cellulaire.

Mots-clés : Mousses, silicones, coalescence, rhéologie

1. Introduction

L'émergence des mousses est apparue au cours des années 1940 et 1950. Les mousses, en général, possèdent une meilleure isolation thermique, flottabilité, dissipation d'énergie par comparaison au même matériel non moussé ^[1]. Ces propriétés uniques rendent ces matériaux idéaux pour un grand nombre d'applications, notamment les équipements sportifs au poids réduit, les emballages alimentaires, l'isolation électrique et acoustique. Les mousses sont considérées comme des systèmes bi - phases gaz-solide constitués d'un squelette de polymère (phase continue) entourant des alvéoles, fermés ou ouverts ^[1,2]. Contrairement aux cellules ouvertes, les cellules fermées sont totalement closes par leurs parois et ne communiquent ni avec d'autres cellules ni avec l'extérieur ^[1,2]. Contrôler soigneusement le ratio cellules ouvertes et cellules fermées permet d'ajuster les propriétés de la mousse ^[3].

Les mousses polymériques sont produites par expansion chimique ou physique d'un gaz ^[4,5]. Dans le cas d'un processus physique, un agent moussant physique tel que le dioxyde de carbone ou l'azote, est dissous sous pression dans la matrice polymère. Une chute de pression entraîne une sursaturation du gaz dissous dans la matrice. Ceci est à l'origine de la création de bulles qui croissent suite à la diffusion de l'agent moussant ^[6]. Dans le cas d'une expansion chimique, la phase gazeuse est générée par la libération d'un gaz suite à une réaction chimique de

l'agent de moussage. Sa décomposition joue un rôle majeur dans l'expansion de la mousse puisqu'il représente la force motrice du moussage ^[7,8].

La société Bluestar Silicones développe à l'heure actuelle des mousses silicones dont l'une des applications potentielles est l'isolation thermique dans un domaine de températures très élevées (T~200°C). Le principe d'élaboration des ces mousses est basé sur une compétition entre deux réactions mettant en jeux les fonctions hydrogénosilane portées par le polymère précurseur : la première entraînant le dégagement d'hydrogène (donc le moussage) et la deuxième, l'hydrosilylation, conduisant à la réticulation du milieu réactionnel.

Dans le cadre de cette étude, l'importance de la cinétique relative des deux réactions a été mise en évidence. La croissance cellulaire ainsi que les propriétés finales de la mousse ont été étudiées en tenant compte de différents facteurs tels que l'air introduit lors de l'agitation, l'air dissous dans la formule et les paramètres rhéologiques.

2. Expérimental

2.1. Mousses silicones

La mousse silicone étudiée est une formule bi-composante (Rhodorsil RTFoam 3240) fournie par Bluestar Silicones. L'expansion de la mousse est due au dégagement de l'hydrogène suite à une réaction

de condensation entre les fonctions $\equiv\text{SiH}$ du polysiloxane et l'agent moussant en présence du platine comme catalyseur. La réticulation a lieu suite à une réaction de polyaddition entre les fonctions vinyl et $\equiv\text{SiH}$.

2.2. Méthodes

La formule est mélangée manuellement et laissée mousser à température ambiante. L'influence de l'air introduit lors de l'agitation est mise en évidence grâce à un mélangeur statique (MIXPAC DMA 50 [2 :1]). Le dégazage dans un dessiccateur relié à une pompe à vide permet d'identifier le rôle de l'air dissous dans le mélange. La croissance cellulaire est suivie sous microscope optique. La taille des bulles et la densité cellulaire sont obtenues par analyse d'images (Linksys software). L'étude rhéologique est réalisée sur un rhéomètre (AR 2000 Rheometer) avec une géométrie plan-plan (diamètre = 25 mm, contrainte = 10 Pa et fréquence = 10 rad/s).

3. Résultats et discussions

3.1. Cinétique de réticulation et de moussage

Une fois la formule RTFoam 3240 mélangée, une réaction chimique se produit aboutissant au dégagement de gaz et l'expansion de la mousse. La mousse résultante présente une épaisseur de peau très fine et une porosité ouverte à 75% environ de la porosité totale. Les bulles sont sphériques et la répartition de taille est plutôt homogène.

La variation des paramètres rhéologiques (point de gel) et l'évolution du dégagement d'hydrogène (Fig.1) montrent que les réactions de réticulation et de moussage sont simultanées. L'obtention d'une mousse présentant de bonnes propriétés (aspect, densité, structure cellulaire,...) nécessite un bon équilibre entre les deux réactions. En effet, la variation de la cinétique de l'une des deux réactions par rapport à l'autre engendre une dégradation des caractéristiques de la mousse. Ceci a été vérifié par une série d'expérience où le pourcentage de catalyseur ajouté a été varié engendrant des changements dans la cinétique des réactions dans un sens ou l'autre :

Lorsque la vitesse de réticulation est supérieure à celle du moussage, le système réticule très rapidement avant que la mousse n'ait suffisamment le temps d'expanser. La mousse résultante présente de très pauvres propriétés (haute densité, faible quantité de bulles). Dans le cas contraire, une expansion rapide de la mousse est observée au moment où la réticulation est relativement lente. La mousse en expansion n'est pas stable et finit par s'effondrer suite à la diffusion du gaz. La mousse

obtenue a un très mauvais aspect et reste toujours taquifiante.

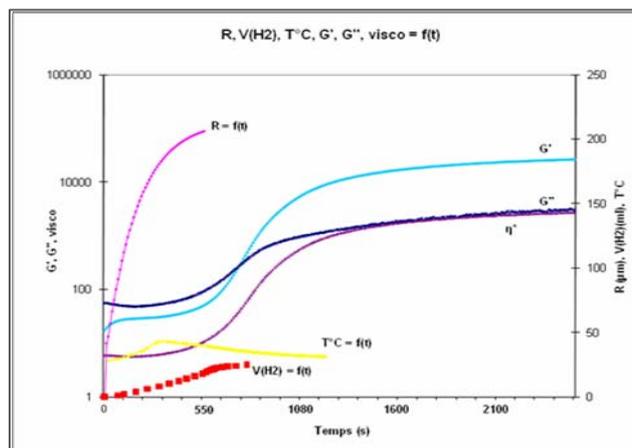


Fig. 1: Variation de R, V (H₂), T°C, G' and G'' en fonction du temps pour une formule de base RTFoam 3240.

3.2. Rôle de l'air

La courbe $R = f(t)$ représente l'évolution de la croissance cellulaire en fonction du temps. L'étude microscopique montre que le phénomène contrôlant la croissance cellulaire est la coalescence. Ce phénomène est prononcé au début de la réaction due à la mobilité élevée des bulles. Tout au long de la réaction, deux à trois bulles coalescent pour former une seule qui croît au cours du temps.

L'une des raisons principales qui favorise le déplacement des bulles et entame la coalescence est l'air introduit par agitation. Un mélangeur statique a été utilisé pour mieux étudier l'influence de ce paramètre. La mousse résultante présente une épaisseur de peau très élevée, une répartition de taille hétérogène sans avoir une influence sur la taille finale des bulles. Les particules d'air introduit pourraient être à l'origine de la création d'un plus grand nombre de sites de nucléation et par conséquent une plus grande densité cellulaire. Avec une quantité équivalente de gaz émis, ceci rend la distribution de taille plus homogène sans influencer le rayon moyen final (Fig.2).

Une autre étude a été menée pour évaluer l'effet du gaz dissous sur les propriétés de la mousse. La formule a été dégazée et ensuite appliquée selon deux conditions : mélange manuel et mélangeur statique. Le mélange manuel d'une formule dégazée donne une mousse présentant les mêmes caractéristiques que celle obtenue à partir de la même formule de base non dégazée. L'air introduit lors de l'agitation sature la solution et compense la quantité d'air perdue au dégazage, ce qui confère à la mousse les mêmes caractéristiques. Des différences sont observées lorsque les deux formules (dégazée et non dégazée) sont appliquées avec un mélangeur statique (fig.3).

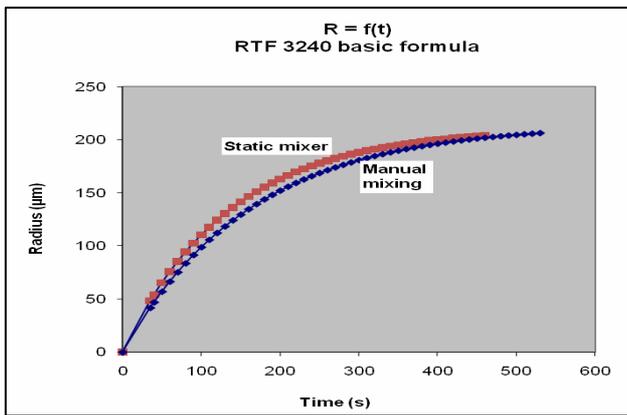


Fig. 2 : Variation $R = f(t)$ dans les deux cas : mélangeur manuel et application au mélangeur statique.

Le dégazage augmente l'épaisseur de la peau et de la taille des bulles essentiellement au début de la réaction sans avoir une influence sur la taille finale. Ceci pourrait être dû au fait que le dégazage réduit le nombre de sites de nucléation et diminue la densité cellulaire. Par conséquent, pour un nombre inférieur de bulles, l'hydrogène dégagé augmente le rayon des bulles et stimule la croissance cellulaire au départ.

Plusieurs expériences ont été menées afin de vérifier que le dégazage n'affecte pas l'équilibre du système. L'analyse par chromatographie gazeuse montre que le pourcentage de substances volatiles perdues lors du dégazage est négligeable (inférieur à 0,1%).

D'autre part, les cinétiques de réticulation et de moussage ne sont pas influencées par la quantité perdue. Ceci a été confirmé par les temps de gel (étude rhéologique) identiques et la similitude du profil de l'évolution du dégagement d'hydrogène pour les deux cas (formule dégazée et formule non dégazée). L'équilibre entre les cinétiques de moussage et de réticulation n'étant pas modifié, les différences d'aspect et de propriétés sont donc attribuées à l'absence d'air. Il est donc clair que l'air dissous ainsi que l'air introduit par agitation permettent d'améliorer les propriétés finales de la mousse.

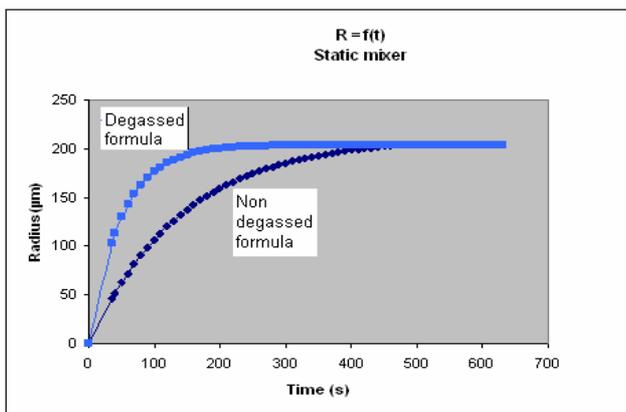


Fig. 3 : Variation $R = f(t)$ pour une formule non dégazée et une formule dégazée appliquées au mélangeur statique

L'évolution de la viscosité du milieu réactionnel ($\eta^* = f(t)$) montre qu'elle n'influe pas la croissance cellulaire puisqu'elle reste constante au moment où la bulle croît.

4. Conclusions

L'obtention de mousses présentant de bonnes propriétés nécessite un bon équilibre entre la réaction de réticulation et de moussage. En effet, lorsque les cinétiques des réactions sont modifiées, les propriétés de la mousse se dégradent. Ceci est révélé par l'étude rhéologique et le suivi de dégagement d'hydrogène. Il est clair que la coalescence des bulles est le phénomène contrôlant la croissance cellulaire. L'air introduit par agitation et l'air dissous sont des facteurs qui pourraient contribuer à ce phénomène. L'application avec un mélangeur statique et le dégazage mettent en évidence l'importance de ces deux paramètres.

Références

- [1] M.K. Williams, E.S. Weiser, J.E. Fesmire, B.W. Grimsley, T.M. Smith, J.R. Brenner, G.L. Nelson; *Effects of cell structure and density on the properties of high performance polyimide foams*; Polymers for Advanced Technologies; 167-174; 2005
- [2] M. Biron ; Polymères alvéolaires, Présentation et Propriétés ; *Technique de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites* ; AM 3550
- [3] A.H. Landrock, *Handbook of Plastic Foams, Types, Properties, Manufacture and Applications*; pages:2,60-70; 1995
- [4] Jonathan S. Colton, N.P.S., *Nucleation of microcellular foam: theory and practice*. Polymer Engineering And Science, 1987. 27(7): p. 500-503.
- [5] Jonathan S. Colton, N.P.S., *The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: part 1: Theoretical considerations*. Polymer Engineering And Science, 1987. 27(7): p. 485-492.
- [6] Taki, K., *Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process*. Chemical Engineering Science, 2008. 63: p. 3643-3653.
- [7] A. Marcilla, J.C.G.-Q., M.I. Beltran, R. Ruiz-Femenia, *Study of the formulations and process conditions in the crosslinking of polyethylene foams at atmospheric pressure*. Journal Of Applied Polymer Science 2007. 107: p. 2028-2037.
- [8] B. Ben Lazreg, F.C., A. Tcharkhtchi, *Modelisation de l'expansion d'une bulle dans le rotomoulage des mousses polymeres par agent porogene chimique*. Materiaux Et Techniques, 2008: p. 1-12.

Analyse par voies physique et biochimique de la dégradation enzymatique de matrices lignocellulosiques issues de l'industrie papetière

M. Babau^{1,2}, L. Fillaudeau¹, X. Cameleyre¹, E. Lombard¹, D. Anne-Archard^{2,3}

¹ Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, CNRS UMR5504, INRA UMR792, INSA, 135, avenue de Rangueil F-31077 Toulouse, France

² Université de Toulouse ; INPT, UPS ; IMFT, Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France

³ CNRS ; IMFT, Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France

Résumé : Les ressources lignocellulosiques à haute teneur initiale en matière sèche (issues de l'industrie papetière) se présentent comme source potentielle de substrat fermentescible pour la production de biocarburant de 2nd et 3^{ème} génération. Sous l'action de biocatalyseurs enzymatiques et microbiens la matrice solide complexe mise en solution se dégrade et évolue d'une structure solide fibreuse jusqu'à une solubilisation (liquide) lors de son prétraitement. La dynamique de ces mécanismes, où interviennent des transferts couplés de matière, chaleur et quantité de mouvement, est liée à la diffusion (dans les phases solide ou liquide), à la convection (dispersion mécanique, agitation-mélange et pompage) et à la libération d'inhibiteur (gradient de concentration). Notre étude rapporte l'analyse des mécanismes de liquéfaction du substrat à travers la caractérisation physique et biochimique d'une matrice complexe et des échelles macroscopique (consommation de puissance, rhéométrie), microscopique (granulométrie, morphologie) et moléculaire (analyse biochimique).

Mots-clé : cellulose, fibres, attaque enzymatique, rhéométrie, morphologie, granulométrie, consommation de puissance.

1. Introduction

Les ressources lignocellulosiques, disponibles en grandes quantités et peu coûteuses, constituent des ressources alternatives particulièrement intéressantes comme source de glucose pour l'obtention de molécules énergétiques ou chimiques par bioconversion [1.2]. L'industrie papetière est en capacité de produire une matrice cellulosique prétraitée présentant de nombreux avantages (aucune ou faible concentration de lignine, absence d'inhibiteur microbien) pour de nouveaux bioprocédés [3.4]. Cette matrice doit subir des traitements physico-chimiques et enzymatiques pour libérer les substrats fermentescibles en concentration compatible avec une transposition industrielle réaliste et répondant aux contraintes énergétiques et environnementales [5]. Au cours de ces traitements, la matrice solide complexe évolue d'une structure solide fibreuse dense (suspension solide-liquide), vers des fibres dégradées plus courtes jusqu'à une solubilisation des oligomères (liquide). Notre action se focalise sur la dynamique des phénomènes de transfert et les limitations des réactions biocatalytiques. Elle porte sur l'étude macroscopique des phases de mise en suspension et de liquéfaction du substrat par biocatalyse. La dynamique de cette étape est liée à la diffusion (dans les phases solide ou liquide), à la convection et à la libération d'inhibiteur (gradient de concentration). Elle est

donc fortement influencée par le comportement rhéologique du milieu [6, 7, 8].

On présente ici la réaction de liquéfaction et son suivi par analyses biochimiques (activité enzymatique, dosages des oses) et physiques en ligne (consommation de puissance) et hors ligne (rhéométrie, granulométrie et morphologie). Une étude préliminaire, non présentée ici, a permis de définir le mode de pré-traitement de la pâte à papier et le protocole de la réaction. L'objectif de l'étude consistera, à terme, à intégrer une modélisation rhéologique structurée en lien avec l'avancement de la cinétique réactionnelle.

2. Matériels & Méthodes

2.1 Montage et dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place se compose d'un système d'agitation intégré sur un viscosimètre, d'une cuve double enveloppe et d'un cryostat permettant le contrôle de la température. Les mesures de couple en ligne se font à l'aide d'un viscosimètre Viscotester VT 550 Haake (Thermo Fisher Scientific) travaillant à vitesse imposée. L'agitateur retenu est une hélice à trois pales profilées cerclées (IKA A310, Ø 64 mm). Une cuve en verre à fond plat et à double enveloppe (Øint: 80 mm, H: 50 mm, 0.4L utile) a été utilisée. Le chauffage et la circulation d'eau se font via un cryostat HAAKE DC30.

Le viscosimètre est piloté par le logiciel Haake Rheowin (Thermo Fisher Scientific)

2.2 Substrats et enzymes

La pâte à papier utilisée (FPP31) provient de l'usine Tembec de Saint-Gaudens (31). Il s'agit d'une pâte issue de bois de conifère, sa teneur en matière sèche est de 26,1% dont 75,1% de cellulose, 19,1% d'hémicellulose et 2,2% de Klason lignine et des cendres. Sur le protocole retenu, la pâte à papier brute a été prétraitée par extrusion (Prism TSE24MC, filière 400mm : 350 mélange / 50 cisaillement, Thermo Electron Corp.). Un mélange enzymatique (Accellerase 1500 Genencor, réf: 3015155108), constitué principalement d'exoglucanases, d'endoglucanases (2800 CMC U/g), d'hémicellulases et de β -glucosidases (775 pNPG U/g) a été utilisé. Leur activité enzymatique est optimale à 50°C et à pH 4,8.

2.3 Mode opératoire

Dans un premier temps, le substrat (45g) est mis en suspension dans 0.3L d'eau distillée (soit 3.4% massique en matière sèche). Le pH du milieu est ajusté à 4,8 (ajout d'acide orthophosphorique à 85%) et 5 μ L d'une solution chloramphénicol (5g/L) sont ajoutés pour éviter les contaminations microbiologiques. La température du milieu est maintenue à 40°C sous agitation (300 tr/min). Dans un second temps, une fois que la suspension est homogène et la température du milieu stabilisée, les enzymes sont ajoutées. La réaction est suivie pendant une centaine d'heure sous agitation (300 tr/min) avec des périodes plus forte (300s, 500 tr/min) toutes les heures. Les prélèvements (3-4mL) sont effectués toutes les 6 à 10h. Les échantillons sont inactivés par ajout de 50 μ L de potasse 10M puis stockés à 4°C. Le volume prélevé n'excède pas 15% du volume réactionnel.

2.4 Analyses physiques et biochimiques

Le dosage des sucres est effectué par chromatographie liquide haute performance (Waters Alliance 2690, détecteur d'indice de réfraction Waters 2414 à barrette d'iode 996, 190< λ <300 nm, logiciel d'exploitation Millennium). La colonne est de type HPX-87H (Biorad Aminex) et l'élution se fait avec une solution d'acide sulfurique (0.005M) à 0.5mL/min et 50°C. Avant analyse, les échantillons sont filtrés (filtre en polyamide, 0,45 μ m). La calibration autorise la quantification des cellobiose, xylose et glucose jusqu'à 20g/L avec une LOQ de 1g/L et LOD de 0.3g/L.

La granulométrie laser permet d'obtenir une distribution statistique de la taille des particules en suspension par méthode optique (Mastersizer 2000, Malvern Instruments). Les échantillons sont dilués entre 1 et

5/100^{ème} avant analyse. La morphologie des fibres est évaluée au moyen d'un morphogranulomètre (Morpho G3S, Malvern Instrument). Les échantillons sont analysés en voie humide entre lame et lamelle, sous un grossissement x2.5 (zone d'observation 8x8mm²) après dilution au 1/30^{ème}.

Le comportement rhéologique est étudié avec un rhéomètre Bohlin C-VOR 200 (Malvern Instrument) équipé d'une géométrie plan-plan striée (rugosités 500 μ). Cette géométrie permet de minimiser les phénomènes de glissement observés dans de tels échantillons. La taille de l'entrefer est fixée à 1,5mm. Pour prévenir l'évaporation, la surface libre des échantillons est entourée d'un film de vaseline. Les caractérisations sont effectuées à 20°C.

3. Résultats et discussions

3.1 Puissance consommée et libération des oses

La figure 1 montre l'évolution du couple normé et des concentrations en glucose libéré en fonction du temps (échelle logarithmique). La mise en suspension de la pâte à papier extrudée se traduit logiquement par une augmentation importante du couple (de 813 μ Nm sur eau à 5991 μ Nm avec la suspension). L'ajout des enzymes entraîne une première et courte phase d'augmentation (+17%) de la puissance consommée (t<0.3h), puis une seconde marquée par une décroissance pendant environ 10h. Une dernière phase correspond à une stabilisation du couple à 25% de sa valeur nominale, soit environ 1500 μ Nm. Les remontées soudaines du couple font suite à des phases d'agitation accrues (300s à 500tr/min) et se caractérisent par une courbe en dents de scie.

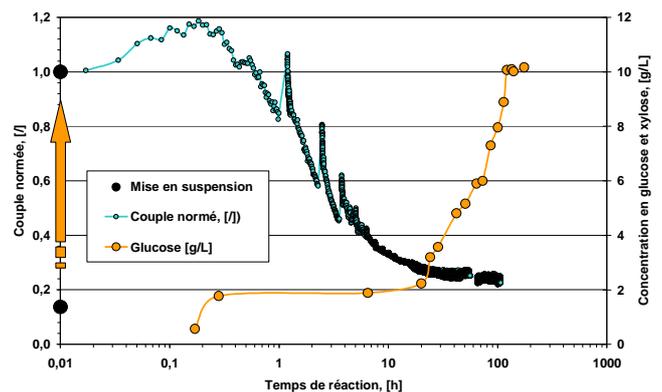


Fig. 1 : Evolution du couple normé et des concentrations en glucose et xylose en fonction du temps pour 300RPM.

Simultanément, la concentration en glucose croît jusqu'à 10g/L correspondant à un avancement du pourcentage de bioconversion de 31%. La libération du glucose se fait quasi-linéairement pendant 120 heures, mais un plateau est observé au-delà. Deux hypothèses peuvent être

émises: (i) une moindre accessibilité des fibres par les enzymes, traduisant une limitation des transferts et (ii) un phénomène d'inhibition par le substrat, le glucose et le cellobiose étant identifiés comme des inhibiteurs des cellulases et β -glucosidases. Ces 2 hypothèses sont confortées par l'observation en fin d'expérimentation de fibres traduisant des réactions enzymatiques inachevées.

3.2 Evolution granulométrique et morphologique

La figure 2 présente la distribution volumique en particules en fonction du diamètre de sphère équivalente et de l'avancement de la réaction. Étant donné la dispersion de taille des fibres, la présence d'un réseau fibrillaire hétérogène, et malgré toutes les précautions prises, le prélèvement d'échantillons quantitativement représentatifs demeure difficile. De plus les analyses morphologiques nécessitent un second échantillonnage et une dilution. Aussi ces caractéristiques seront principalement analysées d'un point de vu qualitatif, le biais des mesures étant trop important pour que les données quantitatives soient significatives.

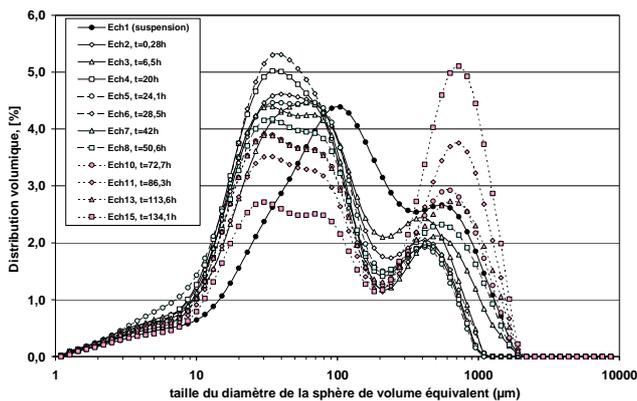


Fig. 2 : Evolution de la distribution granulométrique

Une distribution bimodale caractérise la suspension initiale : la première population est centrée sur 600µm et la seconde sur 100µm. La forte superposition de ces populations traduit une large dispersion et résulte du pré-traitement mécanique de la pâte à papier, comme l'illustre la figure 3a. La population de "fines" est majoritaire (environ 60% v/v). L'attaque enzymatique induit différentes évolutions corrélées à la fois aux mesures de puissance et à la libération des oses. Dès les premières heures ($t < 10h$), une césure plus accentuée apparaît entre les deux populations, traduisant une rupture entre des fibres et fibrilles plus ou moins solidaires et une diminution du diamètre moyen. La première population tend à se traduire vers les fines, ce qui se traduit par une diminution de la taille moyenne des fibres et une dispersion asymétrique accentuée. Cette tendance se prolonge par l'apparition d'une troisième population

($t > 30h$), autour de 40 µm. La seconde population se translate rapidement vers les fines ($t < 10h$, $dp \sim 300-400\mu m$) puis se maintient au cours de la bioréaction ($t < 25h$). Enfin, elle devient progressivement majoritaire. Une dispersion accrue est observée et s'accompagne d'un gonflement et augmentation du diamètre moyen ($t > 30h$).

Ces observations résultent de deux phénomènes: (i) une activité de "découpage" des enzymes entraînant une diminution de taille de la première population, et simultanément (ii) une activité de déstructuration des fibres plus grossières correspondant à une augmentation de la taille apparente. Les hypothèses proposées sont confortées par les figures 3-a, b et c. Initialement, la présence de macro-fibres et de particules plus petites est observée et concorde avec la distribution granulométrique. La présence de fibres "débobinées" s'accroît avec l'avancement de la réaction pendant que les fines s'amenuisent. La figure 3c confirme la persistance de macro-fibres très fortement débobinées. L'ensemble démontre le caractère inachevé de la réaction enzymatique.

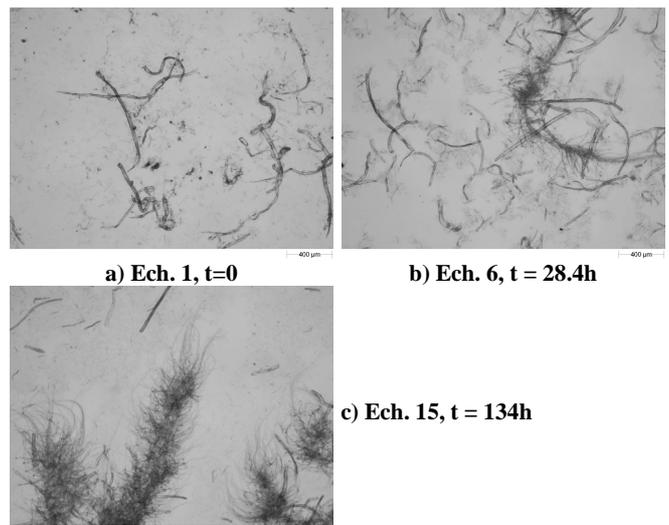


Fig. 3 : Evolution morphologique des fibres en suspension (Echantillons 1, 6 et 15, dilution 1/30^{ème})

3.3 Evolution du comportement rhéologique

Il n'a pas été possible de réaliser des mesures de viscosité du milieu réactionnel sous cisaillement ou contrainte imposé car les fibres s'agglomèrent extrêmement rapidement et le milieu est alors très différent de celui présent dans le réacteur. Nous avons donc réalisé des mesures en oscillations pour lesquelles, restant dans le domaine des petites déformations, le milieu ne subit pas de réorganisation. Le domaine linéaire est déterminé sur un balayage en contrainte à 1Hz entre 0.1 et 10 Pa. Un balayage en fréquence est ensuite réalisé dans le domaine linéaire. Les résultats obtenus sur des échantillons

prélevés à différentes étapes de la réaction, entre 0 et 100h, sont présentés sur les figures 4 et 5 avec, respectivement, l'évolution temporelle au cours de la réaction de G' et G'' dans le domaine linéaire, et une caractérisation en fréquence de ces prélèvements.

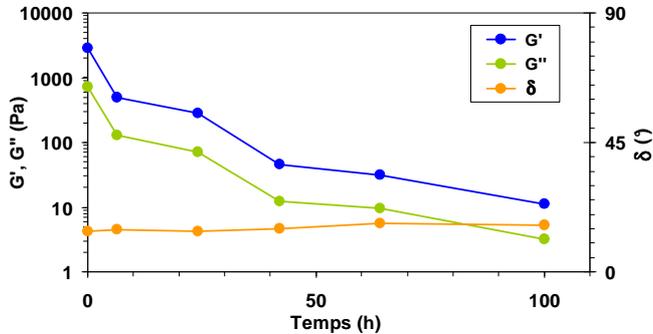


Fig. 4 : Evolution temporelle de G' , G'' ($f=1\text{Hz}$)

On observe un comportement très élastique avec un module élastique élevé au temps $t=0$, c'est-à-dire lorsque la suspension de pâte à papier extrudée est homogène et avant introduction des enzymes. On observe ensuite une décroissance régulière tout en conservant un caractère fortement élastique. Le comportement dynamique de ces suspensions (Fig. 5) évoque un comportement de type viscoplastique, ce qui est en adéquation avec les résultats de Agoda-Tandjawa et al. [9].

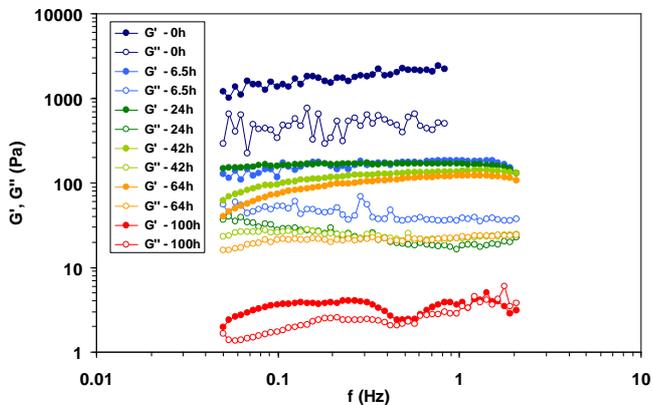


Fig. 5 : Comportement dynamique des différents prélèvements

Au cours de la réaction enzymatique, la quantité et la taille des fibres diminuent tandis que la concentration en sucre augmente. Corrélativement, les caractérisations en oscillations deviennent plus délicates et la dispersion augmente (cf. Fig. 5). Les dernières caractérisations ont ainsi pu être effectuées à $t=100\text{h}$. La figure 4 montre que lorsque le milieu s'appauvrit en fibres, les modules visqueux et élastiques diminuent. Toutefois, on observe également que l'angle de perte varie très peu au cours de la réaction. Ceci peut s'expliquer par l'évolution des

propriétés granulométriques et morphologiques : les deux phénomènes observés sur les évolutions granulométriques (cf. 3.2), à savoir la disparition progressive des fibres petites et fines et la déstructuration des fibres plus grossières dont la taille apparente augmente agissent de façons opposées.

4. Conclusion

Ce travail présente la caractérisation et l'analyse de la dégradation par réaction biocatalytique de matrices ligno-cellulosiques complexes. Il met en évidence un fort impact de l'attaque enzymatique sur la dérive des propriétés mécaniques macroscopiques, ainsi que l'existence de plusieurs phases au cours de la réaction. Il propose une interprétation des phénomènes de limitation observés dans les transferts par une corrélation entre dégradation des fibres et comportement rhéologique macroscopique. La poursuite de ces travaux visera en particulier à analyser l'impact des concentrations d'enzymes et des phénomènes d'inhibition par le glucose.

Références

- [1] Sims, R., Taylor, M., Saddler, J. Mabee, W. From 1st to 2nd generation biofuel technologies – An overview of current industry and R&D activities. *OECD/IEA Bioenergy*, 2008.
- [2] Académie des technologies, *Les Biocarburants*, (Collection: Académie des technologies, ISBN: 978-2-304-03052-5, 2009).
- [3] Vallette, P., de Choudens, C., *Le bois, la pâte, le papier*. (Ed. Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, ISBN: 2-906579-00-9, 1987).
- [4] Gibbons, W. R., Hughes, S. R., Integrated biorefineries with engineered microbes and high-value co-products for profitable biofuels production, *In Vitro Cell. Dev. Biol. Plant*, 45, 218–228 (2009)
- [5] Howard, R.L., Abotsi, E., Jansen van Rensburg, E.L. and Howard, S., Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. *African J. Biotechnol.*, 2(12), 602-619 (2003)
- [6] Tatsumi, D., Matsumoto, T., Rheological properties of cellulose fiber wet webs. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 14, 250-253, (2007).
- [7] Tatsumi, D., Ishioka, S., Matsumoto, T., Effect of fiber concentration and axial ratio on the rheological properties of cellulose fiber suspensions. *J. Soc. Rheology Japan*, 30(1), 27-32, (2002)
- [8] Negro, C.; Blanco, A., Fuente, E., Tijero J., Rotor selection for a Searle-type device to study the rheology of paper pulp suspensions. *Chem. Eng. Processing A*. 46, 37-44 (2007).
- [9] Agoda-Tandjawa, G., Durand, S., Berot, S., Blassel, C., Gaillard, C., Garnier, C., Doublier, J.-L. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. *Carbohydrate Polymers*, 80, 677-686 (2010)

Matrices alimentaires amylicées à mémoire de forme

L.Chauhier, A-L Réguerre, C.Véchambre et D.Lourdin

INRA, UR1268, Unité Biopolymères Interactions et Assemblages, 44300 Nantes (France)

Email : chauhier@nantes.inra.fr

Résumé : Ce travail met en évidence les capacités de stockage et de relaxation de contraintes résiduelles dans le cas de compositions amylicées alimentaires : amidon, farine de maïs et formulation de type céréales pour petit déjeuner. Ces matrices extrudées, denses et expansées, ont un important effet mémoire de forme, avec un taux de recouvrance jusqu'à plus de 90% de la forme initiale pour des produits formulés, à $T_g+50^\circ\text{C}$. Le suivi de la recouvrance a été réalisé par acquisition et analyse d'images après une mise en forme par pliage ($\theta_{\text{max}}=180^\circ$).

Mots-clé : Amidon, Contraintes résiduelles, Mémoire de forme

1. Introduction

Des expérimentations récentes ont montré que l'amidon extrudé présente les caractéristiques classiques des Polymères à Mémoire de Forme (50% à 90% de recouvrance à $T_g+50^\circ\text{C}$). La comestibilité de l'amidon rend alors possible la mise au point de nouveaux produits alimentaires à mémoire de forme.

2. La mémoire de forme de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale que l'on trouve dans les organes de réserve des plantes. Pour programmer la mémoire de forme, une première forme nommée « F1 » est donnée au produit amylicé lors de son passage à l'état fondu dans la filière d'une extrudeuse, dans des conditions classiques de cuisson-extrusion (120°C , 200J/g, 27% d'eau). Cette forme est ensuite figée en dessous de la température de transition vitreuse de l'amidon (T_g).

Un chauffage ultérieur de l'échantillon au dessus de T_g combiné à une sollicitation mécanique (*e.g.* étirement, thermomoulage) permet d'obtenir une forme temporaire nommée « F2 » (Figure 1). Cette seconde forme est également figée par refroidissement en dessous de T_g .

Le produit peut alors recouvrer spontanément sa forme initiale F1 par élévation de la température au dessus de T_g , ou en abaissant la température de transition vitreuse à la température ambiante par sorption d'eau [3, 4]. Les propriétés de recouvrance de la forme initiale sont comparables à celles des polymères synthétiques, avec un taux de recouvrance parfois très élevé, $R_r > 90\%$, pour des déformations jusqu'à 200% [5].

Le changement de forme est simultané à la relaxation de contraintes résiduelles (stockées dans l'échantillon à l'état vitreux), lors de sa transition à l'état caoutchoutique.

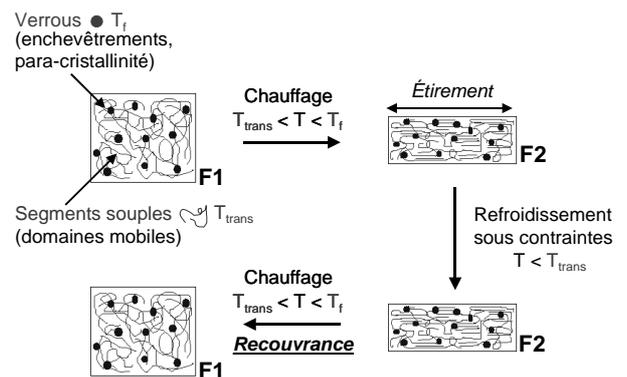


Figure 1. Mécanismes de l'amidon à mémoire de forme

Dans le cas des polymères à mémoire de forme de type thermoplastique, les mécanismes reposent sur l'association d'une phase rigide et d'une phase mobile. La phase rigide, qui peut être décrite comme des points d'ancrage (ou « verrous »), fixe la forme permanente. La phase mobile quant à elle permet de donner la forme temporaire et de la fixer en dessous de T_g après déformation et maintien sous contraintes mécaniques. Dans le cas de l'amidon, les verrous formés lors du procédé thermomécanique de cuisson-extrusion sont stables jusqu'à une certaine température (T_f). Les segments mobiles sont capables de s'orienter sous l'effet d'un écoulement, au dessus d'une température de transition (T_{trans} , ici la température de transition vitreuse).

La déformation qui permet d'obtenir la forme temporaire F2, s'effectue à une température comprise entre T_{trans} et T_f . Elle induit une orientation des domaines mobiles en conservant les points rigides.

Le refroidissement sous contrainte à $T < T_f$ permet de figer la forme temporaire F2. Un chauffage ultérieur au dessus de T_{trans} va rendre la mobilité aux segments orientés qui vont agir comme des ressorts rappelés par les verrous d'ancrage : c'est la recouvrance de forme.

3. Elaboration des échantillons à mémoire de forme

Trois produits sont étudiés : un amidon de pomme de terre seul, une farine de maïs et un aliment formulé de type « céréales du petit déjeuner » (farine de maïs, sucre, malt et sel). Les produits sont extrudés sous forme de cylindres denses et expansés. La densité des extrudés est alors divisée par 2 à 3. Les extrudés sont découpés en barreaux de 5 cm de longueur stabilisés (HR=59%, 20°C), c'est leur forme initiale F1.

L'analyse par diffraction des Rayons X aux grands angles révèle leur structure (Figure 2). L'amidon de pomme de terre extrudé est principalement amorphe. La farine et le produit formulé sont semi-cristallins (types A et V).

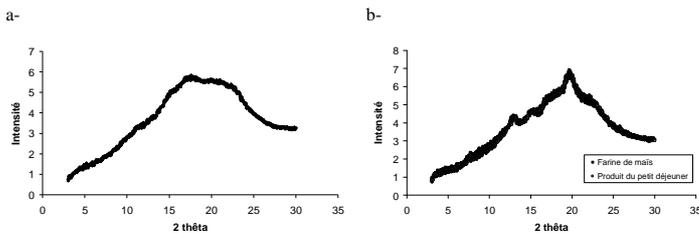


Figure 2. Diffractogrammes R-X aux grands angles obtenus pour les extrudés. a- Amidon de pomme de terre. b- Farine de maïs et produit du petit déjeuner

La forme F2 est obtenue par pliage sur un banc de flexion, jusqu'à $\theta_{max}=180^\circ$, après chauffage à la température de déformation T_d , avec $T_f < T_d < T_g$: $T_d=T_g+50^\circ C$. Les échantillons sont refroidis à température ambiante, la déformation est relâchée, puis ils sont placés en atmosphère contrôlée (HR=59%, 20°C).

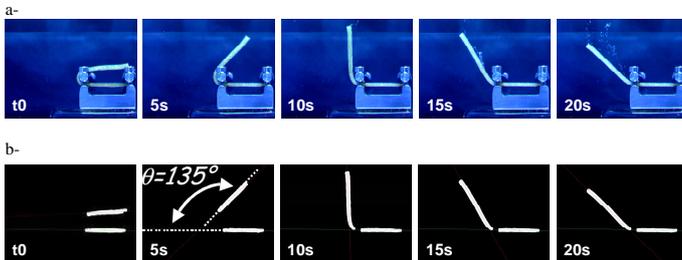


Figure 3. Suivi de la recouvrance de forme à $T_g+50^\circ C$. a- Cas d'un échantillon extrudé dense à base de farine de maïs (L=50mm). b- Images après traitement

4. Mesure de la recouvrance de forme

Les compositions amyliées sous leur forme temporaire recouvrent spontanément leur forme initiale par chauffage, ici en bain d'huile thermostaté à $T_g+50^\circ C$. La recouvrance est suivie par acquisition d'images (1img/5sec).

Chaque cliché est analysé suite à une première étape de seuillage de l'image brute en 256 niveaux de gris. Les deux plus grands objets sont reconnus et une ligne est tracée au milieu de chacun des deux segments (Figure 3). La mesure de l'angle recouvré (θ), pour chacune des images enregistrées pendant deux minutes, permet d'obtenir le taux de recouvrance en fonction du temps. La déformation initialement fixée est calculée d'après la relation suivante (Eq.1) :

$$DF (\%) = \theta_{fixé} / \theta_{max} \times 100 \quad (1)$$

Le taux de recouvrance mesuré au cours du temps est établi d'après la relation suivante (Eq.2) :

$$Rr (\%) = (\theta_{fixé} - \theta) / \theta_{fixé} \times 100 \quad (2)$$

5. Liens entre propriétés thermomécaniques et mémoire de forme

La formulation de type produit du petit déjeuner a une capacité de recouvrance de forme très élevée. Le produit formulé dense recouvre 90% de sa forme initiale après 1 minute de recouvrance, puis reste stable à cette valeur jusqu'à la fin des 2 minutes d'acquisition d'images (Figure 4). Cette même formulation à l'état expansé recouvre 80% de sa forme initiale, puis la recouvrance reste stable jusqu'à 2 minutes.

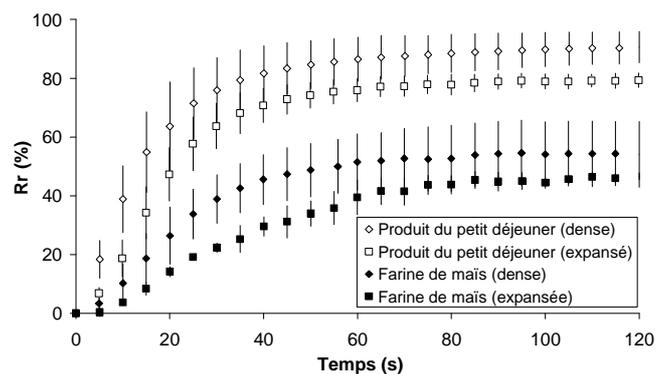


Figure 4. Evolution de la recouvrance de forme à $T_g+50^\circ C$ pour des extrudés denses et expansés

La farine de maïs extrudée dense recouvre 55% de la forme qui lui avait été donnée initialement. Cette farine expansée en sortie d'extrudeuse recouvre sa forme initiale à seulement 48% au bout de 2 minutes.

Ces différences s'expliquent en partie grâce à la mesure des propriétés thermomécaniques des extrudés. En effet, à T_g , la chute du module élastique des extrudés formulés est atteinte pour des températures plus faibles. La température de transition vitreuse des produits formulés est peu élevée (52°C), à cause du sucre plastifiant l'amidon (Figure 5). A l'état caoutchoutique à $T_g+50^\circ\text{C}$ (mêmes conditions que lors de la recouvrance), leur module est de l'ordre de 70 MPa.

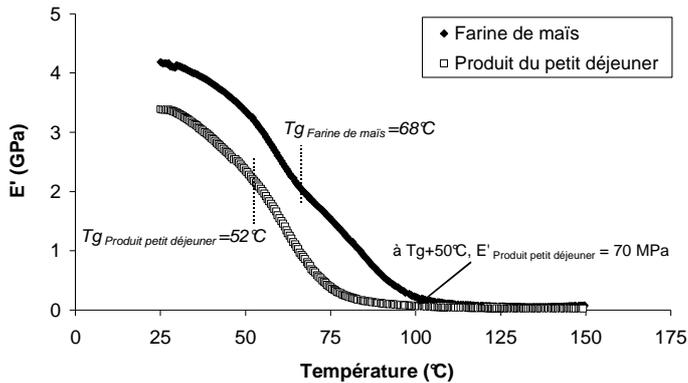


Figure 5. Evolution du module d'élasticité E' des extrudés (Analyse Thermo-Mécanique Dynamique)

Pour la farine de maïs seule, non plastifiée par des sucres, les extrudés présentent une chute de module élastique à une température plus élevée, donc plus tardivement ($E' < 1\text{GPa}$ pour $T > 85^\circ\text{C}$). Pour l'ensemble des compositions amylicées testées dans cette étude, la fixité après déformation à $T_g+50^\circ\text{C}$ est constante et très importante, avec DF variant de 95 à 98%.

Les structures semi cristallines des échantillons extrudés à partir de farine de maïs seule et formulés sont similaires. L'amidon de pomme de terre garde sa structure quasi-amorphe. Les échantillons d'amidon de pomme de terre présentent un ratio de recouvrance final intermédiaire, avec $R_r=57$ (pour $FD=99\%$). Ces extrudés quasi-amorphes fabriqués à partir d'amidon de pomme de terre sont transparents à l'état vitreux. En observant un échantillon en lumière polarisée sous la forme temporaire F2 (échantillon prêt à recouvrer sa forme initiale F1 à $T > T_g$), on constate une zone de biréfringence importante à l'endroit de la localisation du pliage (Figure 6).

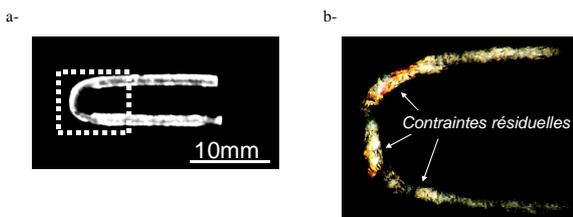


Figure 6. Observation macroscopique. a- lumière normale. b- lumière polarisée (zone de pliage)

La biréfringence est induite en grande partie par le stockage de contraintes résiduelles, figées à l'état vitreux dans l'amidon. Ces contraintes relaxent lors du passage de la T_g , entraînant la recouvrance de forme.

6. Conclusions

La mémoire de forme a été démontrée et quantifiée par ces travaux pour l'amidon extrudé, ainsi que pour des préparations amylicées plus complexes telles qu'une farine et un produit alimentaire formulé. Les capacités de recouvrance de forme sont liées au stockage de contraintes résiduelles dans l'amidon vitreux et à leur relaxation, facilitée pour des formulations plastifiées (e.g. sucre ajouté).

Des applications peuvent être développées en agroalimentaire sur la base de ces résultats, notamment dans le but d'améliorer le stockage de produits amylicés extrudés sous une forme compacte moins fragile, ou pour la préparation d'aliments ludiques innovants qui se déploient au moment de leur dégustation.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Alain Buléon et Bruno Pontoire (diffraction R-X), ainsi que Roselyne Désiret et Marion de Carvalho (préparation et caractérisation des échantillons).

Références

- [1] C. Liu, H. Qin, P. T. Mather. 2007. Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry*. 17 : 1543
- [2] Lendlein, A. and Kelch, S. 2002. Shape-memory polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41: 2034-2057
- [3] Chaunier, L. and Lourdin, D. 2009. The shape memory of starch. *Starch/Stärke*. 61 : 116-118
- [4] Lourdin, D. and Chaunier, L. Shape memory composition comprising starch. Patent : WO/2009/130215.
- [5] Véchambre, C., Chaunier, L. and Lourdin, D. 2010. A novel shape memory material based on potato starch. *Macromolecular Materials and Engineering*. 295 : 115-122

Caractérisation rhéologique des fluides de forage à base d'eau, en présence d'un inhibiteur de gonflement

B. Safi^(1,2), A. Benmounah⁽¹⁾, A. Gueciouer⁽¹⁾, M. Samar⁽¹⁾, R. Kheribet⁽¹⁾.

¹⁾ Laboratoire des matériaux minéraux et composites (LMMC), Université de Boumerdès, Algérie.

²⁾ Département Sciences Techniques/ Facultés des Sciences F.S, Université de Boumerdès, Algérie.

Email : safi_b73@yahoo.fr

Résumé: L'objectif de ce travail sera la mise au point de formulations de fluides de forage à base d'eau, optimisées avec l'ajout d'un inhibiteur de gonflement, destiné pour le forage de la phase 8" 3/8.

Pour ce, nous avons d'abord élaboré différents systèmes à base de chlorure de potassium (KCl) et de polymère (PHPA) qui diminueront le gonflement des argiles tout en respectant les exigences environnementales. Ensuite, nous avons étudié le comportement rhéologique (viscosité plastique et yield-value) de chaque élément de la formulation en les soumettant aux effets de la température, de la salinité et de l'alcalinité, avant d'aboutir enfin à la formulation finale qui sera soumise ensuite à des tests standards, selon les normes API.

Les résultats obtenus montrent une diminution significative du gonflement et la formulation retenue présente des caractéristiques physico-chimiques satisfaisantes ainsi qu'un comportement rhéologique rhéofluidifiant proche du modèle de Hershel Bulkley.

Mots clés: Rhéologie, yield value, polymère, inhibiteur de gonflement, fluide de forage.

1. Introduction :

Actuellement, les fluides de forage à base d'huile sont largement utilisés malgré certains inconvénients écologiques engendrés par les huiles, les gas-oils, tensioactifs composant ces fluides ; ceci nécessite donc un traitement des bourbiers à la fin du forage.

Afin de minimiser ces problèmes environnementaux, nous avons choisis de substituer ces fluides de forage contenant des éléments nocifs, par des fluides à base d'eau avec ajout de polymère.

Cependant, ce remplacement a montré ses limites. En effet, durant l'opération de forage le fluide a une grande probabilité de rencontrer des phases argileuses gonflantes qui vont entraîner la dégradation des paramètres rhéologiques de fluide (augmentation de la viscosité plastique et de la yield-value), et une réduction de la vitesse d'avancement provoquant ainsi un coincement de l'outil et un arrêt de l'opération de forage, et un risque de perte de la boue au niveau des formations traversées.

Pour remédier à ce problème de gonflement, nous proposons un fluide de forage contenant un inhibiteur de gonflement, en occurrence, le système (KCl/PHPA).

2. Matériels et méthodes :

2.1. Matières premières :

Les polymères utilisés ont été choisis selon leurs caractéristiques physico-chimiques et rhéologiques et leurs performances dans les fluides de forage à base d'eau.

Le biopolymère Xanthane et le Polyanionique cellulose de poids moléculaires très élevés (PAC R) ont été sélectionnés comme agents viscosifiants à cause de leur efficacité dans les fluides de forage à base d'eau et leurs stabilité à des températures élevées (jusqu'à 149°C).

Le Polyanionique cellulose de faible poids moléculaires (PAC L) et le Polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA) ont été choisis comme agents de contrôle de filtrat ; ce sont des polymères très efficaces dans l'eau douce et les saumures avec une faible concentration, et un rendement rapide à faible cisaillement.

Afin d'améliorer l'efficacité de ces polymères dans le fluide de forage à base d'eau, nous avons ajouté les constituants suivants :

- KCl, un inhibiteur de l'argile.
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3), pour éliminer les cations multivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} ,...etc.), de la solution.
- Soude caustique (NaOH).
- Sulfite de sodium (Na_2SO_3) : C'est un conservateur pour éviter la dégradation des produits organiques et prolonge la durée de vie du polymère.
- Baryte (BaSO_4) : c'est un alourdissant inerte qui sert à contrôler la densité.

2.2. Matériels et appareillages :

Le viscosimètre utilisé est du type FANN 35 : C'est un appareil à cylindres coaxiaux dont le rotor est entraîné à l'aide d'un moteur électrique. Il sert à mesurer la résistance au cisaillement de la boue contenue dans le godet à l'intérieur du quel sont immergés les cylindres, puis à l'aide d'un cadran gradué, il indique la résistance au cisaillement à différentes vitesses de rotation du rotor (θ_{600} , θ_{300} , θ_{100} , θ_6 et θ_3).

A titre d'exemple : θ_{600} : Correspond à la lecture 600 (tr/min).

Le filtre-presse standard : C'est un appareil qui exerce pendant 30 minutes une pression de 7 bars sur la boue contenue dans un cylindre normalisé muni d'une surface semi-perméable, puis on note la quantité d'eau qui a traversé la plaque filtrante qui est imperméable aux colloïdes mais perméable aux liquides. Le pesage est effectué à l'aide d'une balance analytique.

Le mélangeur est du type Hamilton il est utilisé pour mélanger les solutions pendant (15 à 20 minutes). Après 16 heures de repos, ces solutions sont soumis à des tests rhéologiques effectués à l'aide de viscosimètre FANN 35.

Les paramètres rhéologiques mesurés sont calculés comme suit :

La viscosité apparente : $VA \text{ (cps)} = \theta_{300}$

La viscosité plastique : $VP \text{ (cps)} = \theta_{600} - \theta_{300}$

La yield value: $Yv \text{ (lb/100 ft}^2\text{)} = 2 \times \theta_{300} - \theta_{600}$

3. Résultat et discussion :

Si on ajoute une quantité importante de soude (NaOH) dans une solution de polymère, la viscosité va diminuer à cause de la déshydratation du polymère provoquée par la concentration élevée des électrolytes (Na^+ , OH^-). [1]

D'après les résultats de la (Figure 1), l'alcalinité a un effet minime sur le comportement rhéologique du Xanthane par rapport à celui du PAC R à cause de leur structure, leur poids moléculaire et leur enchaînement et ramification. [5]

L'élévation de la température dans la solution provoque une augmentation des distances intermoléculaires, de la solubilité et de l'activité ionique des électrolytes, par conséquent, il en résulte une diminution des frottements

au sein du fluide, dont la viscosité devient ainsi plus faible. [4]

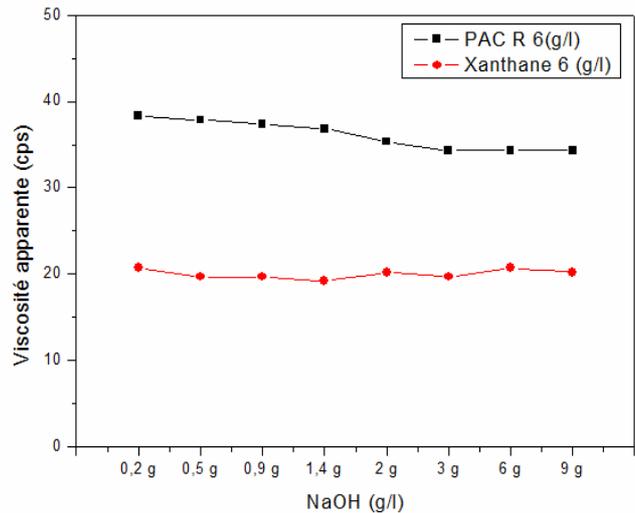


Figure 1 : Influence de l'alcalinité sur la viscosité apparente de PAC R et le Xanthane.

La présence des électrolytes dans la solution de polymère provoque un changement d'équilibre entre les forces de répulsion et d'attraction entre les particules, ceci augmente la distance entre les particules dans la solution, provoquant ainsi une diminution de sa viscosité.

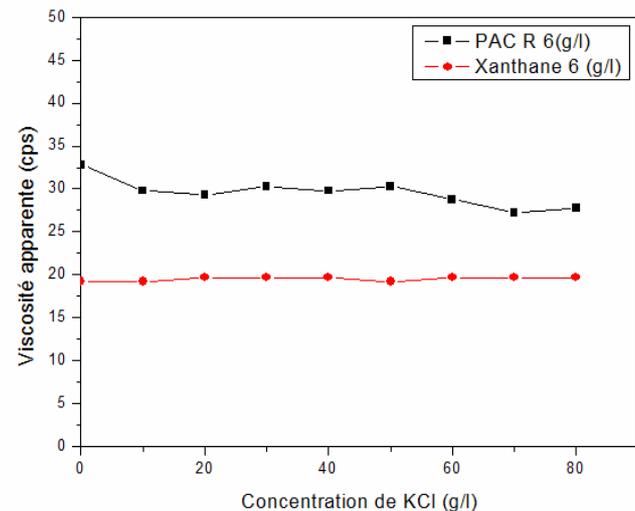


Figure 2 : Influence de la concentration de KCl sur la viscosité apparente de PAC R et le Xanthane.

La Figure ci-dessus, montre que la viscosité apparente de Xanthane est stable en fonction de la concentration du KCl, en effet, au-dessous d'une certaine contrainte de cisaillement, les bâtonnets rigides de gomme xanthane sont stabilisés par des interactions faibles. Il en résulte un enchevêtrement d'autant plus important quand la concentration en gomme est élevée. Les bâtonnets emprisonnant l'eau et ne peuvent pivoter, figeant ainsi le liquide qui prend l'aspect d'un pseudogel.[3]

Effet de système (KCl/PHPA) sur le comportement rhéologique des fluides de forage à base d'eau :

Cette partie a pour objectif de mettre en évidence et de comprendre l'influence de certains constituants tels que le Xanthane, le PAC R, le PHPA et notamment le système (KCl/PHPA) sur les propriétés rhéologiques.

Pour avoir la formulation inhibitrice de gonflement souhaité, on doit introduire le système (KCl/PHPA)

dans les formulations en gardant toujours les mêmes propriétés rhéologiques.

Tableau 1 : Ajout du système (KCl/PHPA) aux formulations à différentes concentrations de KCl :

Constituants principaux	M (g/l)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
	H ₂ O	827,56	824,09	820,62	817,15	813,67	810,2	806,73
	PAC R	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Xanthane	1	1	1	1	1	1	1
	PAC L	7	7	7	7	7	7	7
	Na ₂ CO ₃	2	2	2	2	2	2	2
	NaOH	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Na ₂ SO ₃	1	1	1	1	1	1	1
	Baryte	636,54	630,01	623,48	616,95	610,43	603,9	597,37
Système (KCl/PHPA)	PHPA	4	4	4	4	4	4	4
	KCl	20	30	40	50	60	70	80

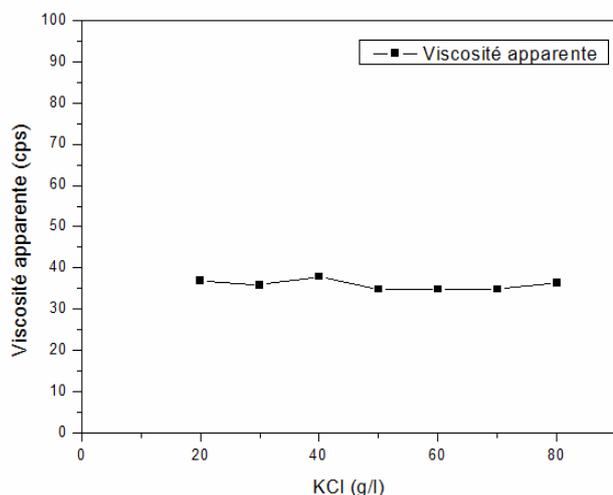


Figure 3: Influence de l'ajout de (KCl/PHPA) sur la viscosité apparente des différentes formulations.

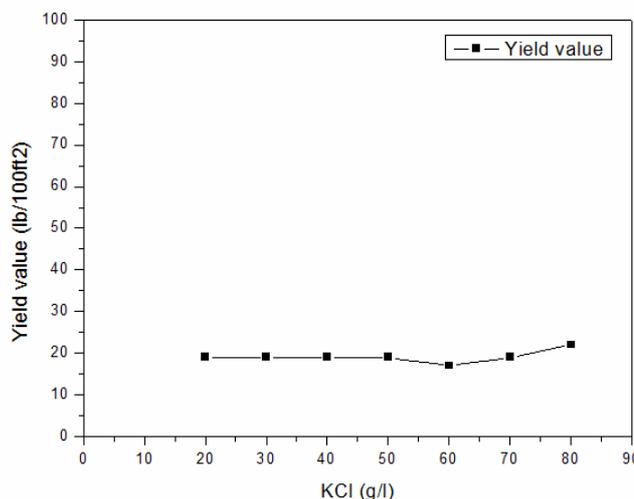


Figure 5: Influence de l'ajout de (KCl/PHPA) sur la yield value des différentes formulations.

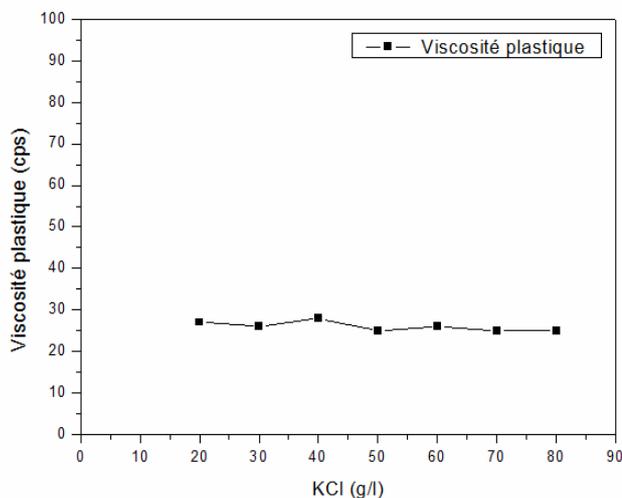


Figure 4: Influence de l'ajout de (KCl/PHPA) sur la viscosité plastique des différentes formulations.

D'après les résultats obtenus, qui sont satisfaisants, le système (KCl/PHPA) donne une meilleure stabilité de la boue grâce au bon comportement rhéologique du PHPA qui reste stable dans les milieux salés monovalents. [2]

Test d'inhibition du gonflement de l'argile :

Le test d'inhibition du gonflement est basé sur des essais sur des pastilles de 30 mm de diamètre et de 12 mm d'épaisseur, plongées dans des cellules remplies de boue, soumises à un hot rolling à une température de 93°C pendant 6 heures. Après séchage des pastilles contaminées, on calcule la perte de masse (Δm) de chacune d'elles.

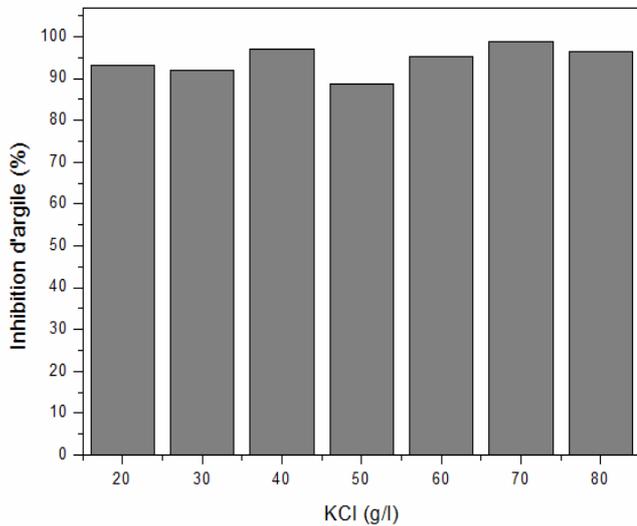


Figure 6: Inhibition du gonflement de l'argile (%) par le système (KCl/PHPA) en fonction de la concentration de KCl.

Le test d'inhibition du gonflement des argiles est basé sur le calcul des pertes de masse, selon la relation suivante :

$$In (\%) = 1 - (M_0 - M_1) / M_0 \quad (1)$$

Où :

In (%) : Pourcentage de l'inhibition du gonflement.

M_0 : Masse initiale de la pastille avant le test.

M_1 : Masse finale de la pastille après le test.

Les valeurs d'inhibition obtenues sont toutes très élevées (supérieures à 85%), ce qui dénote un bon comportement d'inhibition du gonflement de l'argile dans toutes les formulations.

Enfin, toutes les formulations sont soumises à des tests standards API, conformément aux exigences du programme de boue de la phase 8" 3/8 [7] afin d'optimiser les propriétés rhéologiques et physico-chimiques (yield value, viscosité apparente, viscosité plastique, filtrat, et alcalinité).

Tableau 2 : Propriétés rhéologiques de la formulation optimale :

Paramètres rhéologiques	VA (cps)	35,5
	YV (lb/100 ft ²)	19
	VP (cps)	26
	Filtrat API (ml)	4,4
Paramètres chimiques	pH	9,83
	Pf	0,6
	Mf	2,4
	Pb	0,9

Il s'avère que l'utilisation du système KCl /PHPA a permis l'obtention de niveaux très élevés d'inhibition pour différentes concentrations de KCl. Les caractéristiques du polymère PHPA lui permettent d'agir en tant que molécule encapsulant les argiles, avec des effets minimes sur les propriétés rhéologiques du fluide de forage.

L'ajout du chlorure de potassium (KCl) permet de donner un supplément d'ions potassium et concurrencer les ions échangeables présents dans la formation.

4. Conclusion :

Les propriétés rhéologiques des formulations élaborées et optimisées peuvent être contrôlées par les polymères viscosifiants (PAC R et xanthane) ; les résultats obtenus ont confirmé un bon comportement rhéologique dans le milieu agressif.

La réduction du filtrat peut être effectuée par le PAC L.

Le système (PHPA/KCl) a donné des niveaux élevés d'inhibition de gonflement d'argile avec peu d'effets sur les propriétés rhéologiques de fluide de forage à base d'eau.

Vu les performances physico chimiques et rhéologiques développées par le système (KCl/PHPA), ce dernier, peut être recommandé comme fluide de forage pour la phase 8" 3/8 au lieu de la boue à base d'huile utilisée actuellement.

En outre, le système retenu à base de polymère biodégradable, permet une meilleure préservation de l'environnement.

5. Référence :

- [1]: A, Benmounah, Action des biopolymères sur les propriétés physico-chimiques et rhéologiques des boues bentonitiques. 41^{ème} colloque du GFR Cherbourg (France) (2006).
- [2]: S, Slimani. Rheological study of polymer based drilling muds: Effets of polymer type, its content, temperature & salinity, IAP-Boumerdés (Algeria) (2002).
- [3]: IDF, International Drilling Fluids Limited 1982. Reprinted 1/1992.
- [4]: Qu Yuanzhi, Polyxyalkyleneamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids. (2009).
- [5]: Jean-Luc Simon. Gomme xanthane: agent viscosant et stabilisant. Techniques de l'ingénieur.
- [6]: Yuvaret Viturawong, Gelatinization and rheological properties of rice starch/xanthane mixtures: Effects of molecular weight of xanthane and different salts, (2008).
- [7]: Hassi Massaoud Field, puits horizontal type medius-MDZ # 573. Geological prognosis/ well blueprint. SONATRACH/BASP Algérie (2006).

Relation morphologie-propriétés thermomécaniques de films thermoplastiques : Comportement élongationnel et modélisation

A. Thevenon et R. Fulchiron

Laboratoire Des Matériaux Polymères et des Biomatériaux, IMP, UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon I, 15 boulevard Latarjet 69622 Villeurbanne

Résumé : De nombreux processus industriels (surmoulage, thermoformage...) nécessitent la déformation de films thermoplastiques à diverses températures et à différentes vitesses de déformation. Dès lors la compréhension de leurs comportements thermomécaniques devient un enjeu important et plus particulièrement dans la modélisation de leur déformation à l'état caoutchoutique, sous différentes conditions de sollicitation. Dans un premier temps, les comportements d'un film Polystyrène et d'un film Polycarbonate sont étudiés en élongation uni-axiale pour différentes vitesses de déformation et différentes températures et sont modélisés par un modèle de Lodge.

Mots-clé : Films polymères, Rhéologie élongationnelle, Modélisation

1. Introduction

La mise en œuvre de films thermoplastiques, par de nombreux procédés (thermoformage, surmoulage en injection...) et sous diverses contraintes (vitesse de déformation, température, pression...), représente une partie non négligeable de l'industrie des polymères.

Dès lors la compréhension des mécanismes de déformation et leurs corrélations avec les paramètres expérimentaux ont fait l'objet de nombreuses recherches notamment dans le domaine de la modélisation.

A partir de la théorie de reptation proposée par De Gennes, Doi et Edwards ont développé le concept de tube qui est à l'origine de plusieurs modèles tels que le modèle MSF [1-5]. D'un point de vue plus phénoménologique, il existe les modèles de type Maxwell convecté supérieur applicables notamment aux polymères amorphes dont le polystyrène est l'un des exemples le plus fréquemment étudié. Le comportement élongationnel de polymères thermoplastiques ou d'élastomères a ainsi connu une recrudescence du nombre de publications ces dernières années.

Cependant les modèles cités précédemment se limitent aux cas de polymères fondus ou pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse pour les polymères amorphes. Ainsi des modèles solide de type G'Sell-Jonas peuvent être employés pour l'étude du comportement de polymères de part et d'autres des températures caractéristiques [6].

2. Matériaux et Méthodes

Les essais ont principalement été réalisés sur deux types de films représentant des classes de polymères différents :

- Un film Polystyrène d'épaisseur 100µm
- Un film Polycarbonate d'épaisseur 375µm

Ces films disponibles commercialement sont produits soit par soufflage de gaine soit par calandrage. Il en résulte ainsi une possible orientation préférentielle des chaînes polymère entraînant une éventuelle anisotropie du comportement thermomécanique de ces derniers.

L'étude du comportement en déformation uni-axiale pour différentes températures d'isotherme et vitesses de sollicitation (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 5 et 10s⁻¹) a été réalisée sur un ARES 4800 équipé du système élongationnel EVF. Ce système comporte deux tambours, l'un étant en révolution autour du tambour fixe tout en étant animé d'un mouvement de contra-rotation sur lui-même. Ce système assure donc une élongation à vitesse de déformation constante sur l'échantillon. Il se rapproche beaucoup du système SER, souvent cité dans la littérature [7].

Afin de modéliser le comportement élongationnel des films, il est nécessaire de déterminer les spectres de temps de relaxation par la construction d'une courbe maîtresse. Les manipulations sont réalisées sur un rhéomètre Rheometrics SR5 à contrainte imposée. La gamme de fréquence varie de 0,01 rad/s à 500 rad/s et la gamme de température de 110°C à 220°C. Au préalable, un balayage en contrainte, permet de déterminer la contrainte

maximum applicable pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

Ces mesures ont été complétées par DMA (TA Q800) en mode tension de film afin d'obtenir la contribution des modules situés sur le plateau vitreux.

3. Résultats et discussions

3.1 Rhéologie élongationnelle des films PS et PC :

Le processus de fabrication des films peut engendrer une forte anisotropie dans leur comportement thermomécanique en fonction de la direction de sollicitation. Cependant l'isotropie des deux films étudiés étant avérée, seule l'étude portant sur une direction sera présentée. Les températures varient entre 180°C et 240°C pour le Polycarbonate et entre 40 et 140°C pour le Polystyrène. Il convient de noter que la sollicitation d'un matériau, le PS en l'occurrence, en dessous de sa température de transition vitreuse est peu fréquente dans la littérature.

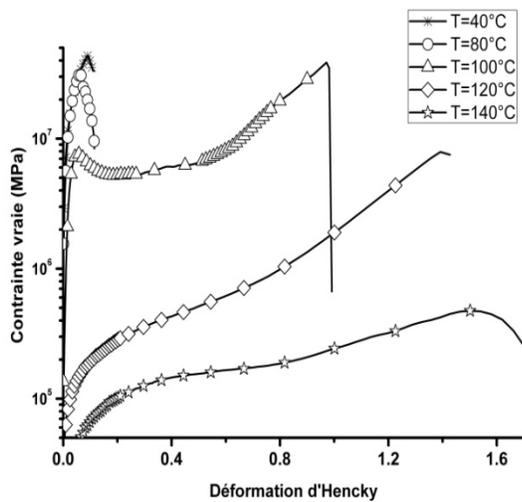


Figure 1 : Courbe élongationnelle du PS à différentes températures pour une vitesse de déformation de $0.1s^{-1}$

La sollicitation du matériau en dessous de T_g , entraîne un comportement fragile et une rupture à faible déformation tandis que pour des températures supérieures à 100°C, la déformation à rupture augmente à l'instar de la contrainte à rupture, le matériau devient ductile du fait d'une plus grande mobilité des chaînes polymères (cf. figure 1).

Il convient également de constater une diminution du module de Young lorsque la température augmente.

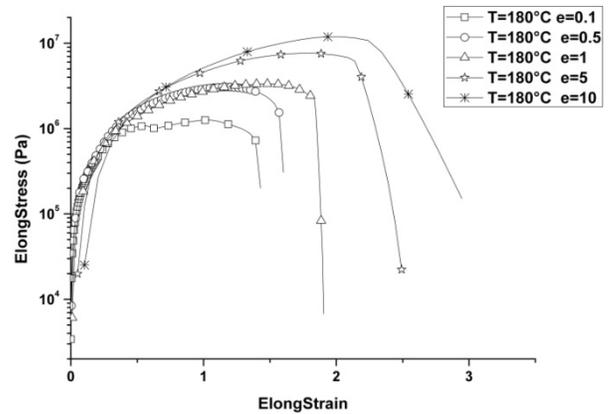


Figure 2 : Courbe élongationnelle du PC à 180°C pour différentes vitesses de déformation

En revanche la vitesse de déformation, sur la gamme étudiée, influe peu à cette température sur la valeur de la déformation à rupture. Cependant une légère augmentation de la vitesse engendre une élévation de la contrainte à rupture (cf. figure 2).

Les résultats obtenus avec le film polycarbonate, conduisant aux mêmes conclusions, ne sont pas représentés.

3.2 Détermination du spectre de temps de relaxation

Des informations complémentaires, en particulier le spectre de temps de relaxation, sont nécessaires afin de modéliser le comportement élongationnel des films en fonction de la température et de la vitesse de déformation.

En appliquant le principe de superposition temps/températures aux différents balayages en fréquences réalisés en DMA et en rhéologie à l'état fondu, nous avons pu construire la courbe maîtresse des matériaux (cf. figure 3). Il convient de noter que ces deux films sont très sensibles à la température au vu du fort gain en fréquence de cette dernière.

Arbitrairement, un spectre comportant dix temps de relaxation a été décidé. Chaque temps de relaxation est fixé (2 à 3 par décade) et les contributions des modules sont ajustées sur la courbe maîtresse par la méthode de Laun [8].

Remarque : Les résultats obtenus pour le film Polycarbonate étant analogues, ne seront pas représentés.

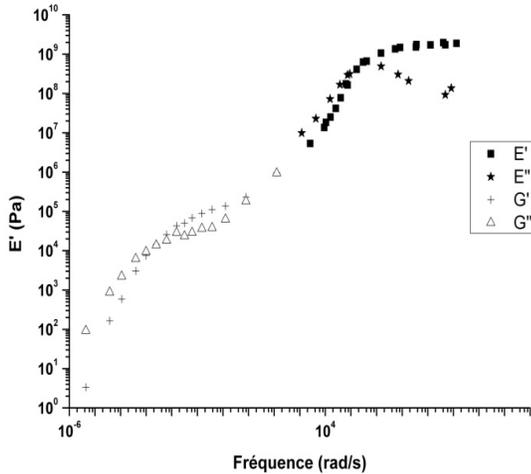


Figure 3 : Courbe maitresse film PS à 130°C construite par rhéologie à l'état fondu et DMA

3.2 Modélisation des courbes obtenues en rhéologie élongationnelle : Modèle de Lodge

De façon à prédire le comportement des différents films dans diverses conditions de déformation et de température, nous devons établir un modèle cohérent avec les données expérimentales de rhéologie élongationnelle.

Les premiers essais de modélisation que nous avons réalisés s'appuient sur un modèle intégral en fondu qui est le modèle de Lodge en élongation et pour lequel la contrainte élongationnelle s'écrit :

$$\sigma_e(t) = \int_0^t m(s) \left[e^{2\dot{\varepsilon}s} - e^{\dot{\varepsilon}s} \right] ds + G(t) \left[e^{2\dot{\varepsilon}t} - e^{\dot{\varepsilon}t} \right] \quad (1)$$

Avec $\dot{\varepsilon}(t) = 0$ pour $t \leq 0$ et $\dot{\varepsilon}(t) = \dot{\varepsilon}$ pour $t > 0$

Cependant si le modèle de Lodge s'applique pour de faibles déformations et des vitesses peu élevées, il ne rend pas compte de la réalité pour des déformations plus importantes et plus rapides. En élongation, ce modèle prévoit un comportement viscoélastique linéaire lorsque le double de la vitesse de déformation est inférieur à l'inverse du plus long temps de relaxation. Dans le cas contraire, le modèle prédit un comportement viscoélastique non linéaire.

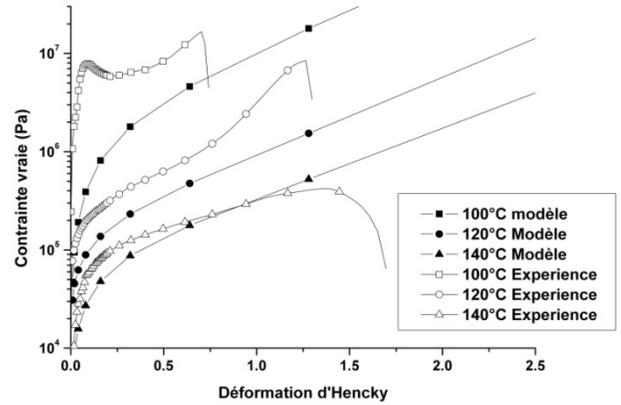


Figure 4 : Comparaison entre les expériences en rhéologie élongationnelle pour diverses isothermes et pour une vitesse de déformation de $0.1s^{-1}$.

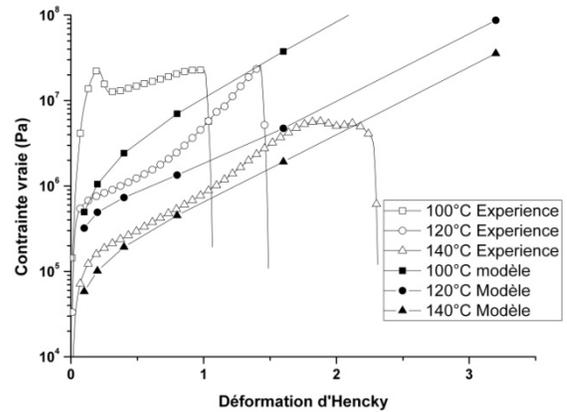


Figure 5 : Comparaison entre les expériences en rhéologie élongationnelle pour diverses isothermes et pour une vitesse de déformation de $1s^{-1}$.

Remarque : Les résultats obtenus avec le film PS pour des vitesses de déformation de $0.5s^{-1}$; $5s^{-1}$ et $10s^{-1}$ ainsi que pour le film PC ne sont pas représentés mais sont analogues à ceux présentés.

Nous pouvons constater (cf. figure 4 et 5) que le modèle sous-estime la contrainte dans la gamme de déformation étudiée quelque soit la vitesse de déformation utilisée. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour des températures proches de la transition vitreuse, ou la relaxation de la phase amorphe est très lente et peut engendrer une contrainte, aux faibles déformations, plus importante que celle prédite par le modèle. Ce désaccord proche de la T_g n'est pas inhérent au modèle de Lodge puisque cette problématique est également présente dans le modèle Rolly-Poly [9]. D'ailleurs, de façon

plus générale, on s'attend plutôt à ce que le modèle de Lodge surestime la contrainte même à haute température. La sous-estimation que nous obtenons dans notre cas reste inexplicable et rend totalement inopportune l'utilisation d'un modèle plus sophistiqué (type Wagner ou MSF) faisant intervenir une fonction d'amortissement. Cependant pour les températures plus élevées (vers 130°C-140°C), la modélisation du film PS reste satisfaisante. Or industriellement, la déformation de ce type de film s'effectue dans cette fenêtre thermique.

Par ailleurs le modèle ne prédit pas la rupture du film. Cette dernière pourra être modélisée par une loi empirique, fonction de la température et de la vitesse de déformation.

4. Conclusions et perspectives

L'étude en rhéologie élongationnelle de différents films amorphes déformés uni-axialement au dessus de leur température de transition vitreuse et à vitesse de déformation constante a permis une modélisation de leur comportement thermomécanique par un modèle de Lodge. Malgré ses limites, notamment pour des températures proches de la transition vitreuse (ou par sa surestimation de la contrainte aux fortes déformations le modèle postule que la déformation du réseau est une fonction affine de la déformation macroscopique), ce dernier offre une grande souplesse dans le cas d'un changement de matrice.

Le caractère innovant, pour ce type de matrice, pourrait résider dans la prise en compte de l'anisotropie des films lors d'une déformation à l'état caoutchoutique.

A terme, la modélisation du comportement thermomécanique de films semi-cristallin (PP, PET) est envisagée par un modèle également à l'état fondu mais dans lequel les cristaux pourraient être considérés comme des charges évolutives. Cependant l'orientation de la phase cristalline et son évolution liée à la déformation (cristallisation sous contrainte) et à la température (recuit) représentent un challenge difficile à prendre en compte dans les modèles.

Références Bibliographique

1. Wagner, M.H., et al., *A constitutive analysis of transient and steady-state elongational viscosities of bidisperse polystyrene blends*. Journal of Rheology, 2008. **52**(1): p. 67-86.
2. Wagner, M.H. and V.H. Rolon-Garrido, *Verification of branch point withdrawal in elongational flow of pom-pom polystyrene melt*. Journal of Rheology, 2008. **52**(5): p. 1049-1068.
3. Wagner, M.H., J. Hepperle, and H. Munstedt, *Relating rheology and molecular structure of model branched polystyrene melts by molecular stress function theory*. Journal of Rheology, 2004. **48**(3): p. 489-503.
4. Rolon-Garrido, V.H., et al., *Modeling non-Gaussian extensibility effects in elongation of nearly monodisperse polystyrene melts*. Journal of Rheology, 2006. **50**(3): p. 327-340.
5. Rolon-Garrido, V.H. and M.H. Wagner, *The MSF model: relation of nonlinear parameters to molecular structure of long-chain branched polymer melts*. Rheologica Acta, 2007. **46**(5): p. 583-593.
6. Erner, A. Etude expérimentale du thermoformage assisté par poinçon d'un mélange de polystyrènes. ENSMP - CEMEF Centre de Mise en Forme des Matériaux 2005 [cited Doctorat Sciences et Génie des Matériaux; 218]. Available from: <http://pastel.paristech.org/1313/>.
7. Aho, J., et al., *Measurement technique and data analysis of extensional viscosity for polymer melts by Sentmanat extensional rheometer (SER)*. Rheologica Acta, 2010. **49**(4): p. 359-370.
8. Bird, R., A.R., Hassager, O., *Dynamics of polymeric liquids*. John Wiley et son ed. Vol. 1. 1987. 647.
9. De Focatiis, D. and C. Buckley, *Solid-state property predictions for oriented glassy polymers using a combined melt-solid constitutive model*, in Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting. 2010: Banff (Canada).

Amélioration du comportement rhéologique des pâtes cimentaires par les additions minérales

M. S. Mansour*, M.T. Abadlia*, R. Jauberthie**, L. Molez**, I. Messaoudene**

G Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites, Université de Boumerdes, Algérie*

*** Laboratoire génie civil génie mécanique, INSA de Rennes, France*

Email : mansabri2002@yahoo.fr

Résumé : La recherche d'un béton de qualité est une préoccupation majeure en Algérie depuis le séisme de 2003 qui a engendré d'énormes dégâts et qui nécessite maintenant une opération massive de construction. Il serait donc intéressant d'exploiter, en tant que substitution au ciment, des matériaux locaux peu onéreux tout en conservant les propriétés de base du béton aux états frais et durci. Dans ce travail, l'effet de la substitution de 10 % en masse d'additions minérales au ciment sur le comportement rhéologique en écoulement et en fluage des pâtes cimentaires a été étudié. Un métakaolin, une pouzzolane et de la chamotte ont été utilisés. Les tests rhéologiques effectués ont permis la détermination des courbes d'écoulement, de viscosité et de complaisance. L'étude a révélé que le comportement rhéologique dépend de la nature de l'addition. Une amélioration de la fluidité à l'écoulement des pâtes cimentaires est constatée. Par ailleurs, l'étude en régime transitoire (fluage/recouvrance) a permis de mettre en évidence le caractère viscoélastique des pâtes cimentaires. Les comportements engendrés sont typiques à ceux de liquide viscoélastique et liquide visqueux correspondants respectivement aux comportements des pâtes cimentaires avec 10% MK, 10% PZ et 10% CH, comparés au comportement solide viscoélastique de la pâte de contrôle (0 %). Le métakaolin s'est avéré l'addition offrant le meilleur comportement rhéologique de la pâte cimentaire par rapport à la chamotte et la pouzzolane.

Mots-clé : Comportement rhéologique, Fluage/Recouvrance, Ciment, Métakaolin, pouzzolane

1. Introduction

Plusieurs recherches ont été conduites afin d'améliorer les propriétés rhéologiques et mécaniques du béton en utilisant des particules fines comme ajouts minéraux [1]. Ces derniers sont actuellement utilisés dans le béton afin de développer ses performances et réduire la consommation du clinker. Cette réduction contribuera de manière simple et économique à résoudre les problèmes liés à l'environnement. Ces ajouts affectent significativement la rhéologie des matériaux cimentaires à l'état frais. Prévoir l'ouvrabilité du béton n'étant pas pratique, l'étude rhéologique des pâtes cimentaires permet d'y remédier car étant plus simple à effectuer. Dans le cadre de ce travail, une étude expérimentale comparative de l'effet de trois ajouts minéraux sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires, est réalisée. Ces pâtes sont préparées avec 2% en masse de superplastifiant avec une base de ciment dont une fraction a été remplacée par 10 % en masse de métakaolin (MK), de la chamotte (CH) ou de la pouzzolane (PZ). Pour cela des tests statiques d'écoulement et de fluage ont été réalisés. Le modèle rhéologique de Herschel-Bulkley a été utilisé pour représenter l'écoulement de ces pâtes cimentaires.

Les suspensions concentrées ont souvent un comportement viscoélastique et les mesures de

fluage/recouvrance peuvent être utilisées pour caractériser leur comportement en écoulement. Une contrainte est imposée, et il en résulte une déformation mesurée en fonction du temps. La complaisance J peut être calculée à partir de ces mesures et sa variation avec le temps permet de caractériser le matériau comme un solide ou liquide viscoélastique. La complaisance (J) est définie comme étant la déformation divisée par la contrainte. Les solides ou les liquides se comportent comme des solides élastiques, des liquides visqueux, des solides viscoélastiques et des liquides viscoélastiques sous une contrainte de cisaillement [2].

2. Procédure expérimentale

Les matériaux utilisés dans cette étude sont le ciment CEM I 52.5R et trois ajouts algériens : le métakaolin, la chamotte et la pouzzolane. Le métakaolin est une pouzzolane de synthèse obtenu par calcination du kaolin de la région de Tamazert (est algérien) à une température comprise entre 600°C et 900°C. La chamotte est obtenue en broyant finement la brique rouge provenant de la région de BORDJ MENAEL (est algérien). La pouzzolane utilisée est naturelle et provient de la région de BENISAF (ouest algérien) [3]. L'eau du malaxage est l'eau déionisée. Un superplastifiant à base de polycarboxylate et de phosphonate modifiés est utilisé

pour la confection des mélanges. Les propriétés physiques des matériaux sont représentées dans le tableau 1. De plus, leur morphologie, observée au microscope électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires est illustrée sur la figure 2.

données dans le tableau 2.

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des matériaux

Matériaux	CEMI	CH	PZ	MK
Surface spécifique (cm ³ /g)	4200	8703	8240	8414
Densité (g/cm ³)	3.12	2.83	2.79	2.54
Activité minérale mg Ca(OH) ₂ /g	-	126.1	149.8	137.5
Dem en eau (%)	27.4	27.4	27.6	28.6
Superplastifiant				
Densité	1.07			
Teneur en chlore	< 1%			
pH	6±1			
Extrait sec (%)	30.5±1			

MK: métakaolin, CH: chamotte, PZ: pouzzolane.

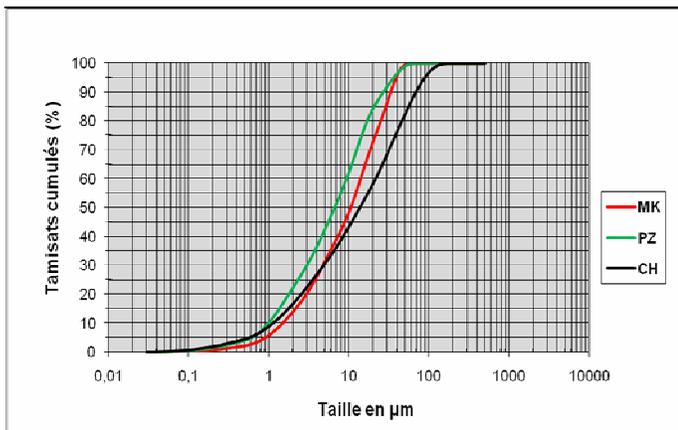
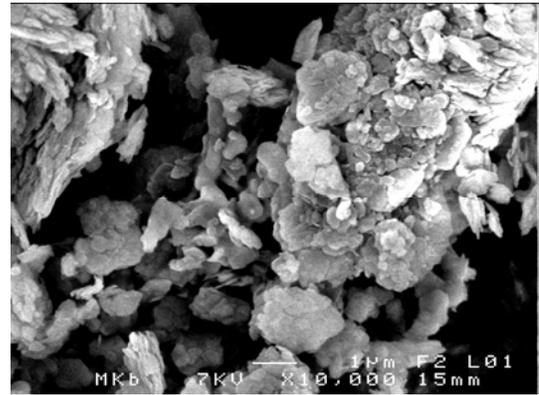


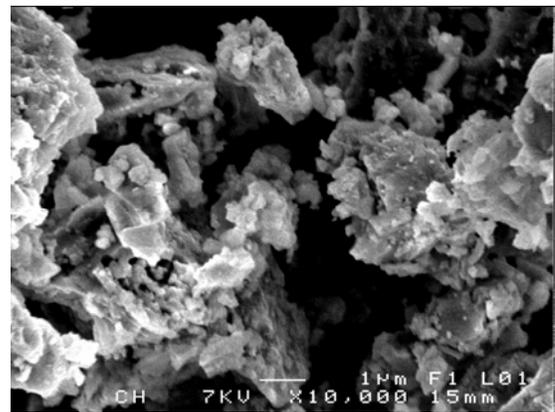
Figure 1. Distribution granulométrique des additions.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées grâce au rhéomètre AR2000 à contrainte imposée. La géométrie de cisaillement utilisée est de type Vane (à 4 ailettes). Cette dernière, de rayon 14mm, tourne dans un cylindre extérieur creux et fixe de 15mm de rayon. Les échantillons sont maintenus à une température de 20°C grâce à une circulation d'eau pendant les tests.

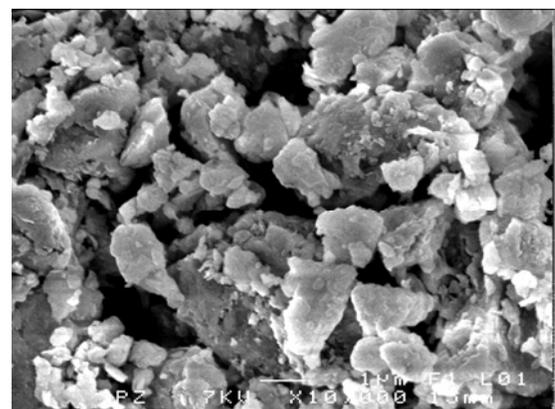
Les caractéristiques physiques des ciments élaborés sont



(a) Métakaolin (MEB à effet de champ)



(b) Chamotte (MEB à effet de champ)



(c) Pouzzolane (MEB à effet de champ)

Figure 2. Morphologie des matériaux utilisés.

Tableau 2: Caractéristiques physiques des ciments élaborés

Ciment	0% MK	10 % MK	10% CH	10% PZ
Densité	3.03	3.02	3.09	3.03
E/C	0.274	0.286	0.274	0.276

Les pâtes cimentaires testées ont été obtenues avec du ciment, un taux de substitution de 10 % en masse d'ajout mélangées avec une quantité d'eau correspond à la consistance normalisée de la pâte cimentaire et contenant 2% en masse de superplastifiant. La pâte est gardée au repos 30s avant de la placer dans le rhéomètre. L'échantillon est maintenu à une température constante de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ par un contrôleur automatique pendant l'essai.

Un précisaillement de 500s^{-1} des pâtes cimentaires pendant 60s, suivi d'une période de repos de 60s est retenu pour tous les essais. Pendant le test d'écoulement, les pâtes cimentaires sont cisailées en leur appliquant une contrainte imposée dont l'intervalle est (0-200) Pa pendant 120s. Pendant les tests de fluage/recouvrance, la pâte cimentaire est soumise à une contrainte imposée constante de 0.03 Pa durant 40s et la déformation est mesurée. Ensuite la contrainte est relâchée, et la déformation est mesurée à nouveau pendant 40s encore (recouvrance).

3. Résultats et discussions

Le modèle de comportement rhéologique qui semble bien représenter l'écoulement des pâtes cimentaires est le modèle de Herschel-Bulkley décrit par l'équation (1) (Cyr *et al*, 2000) :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

K est l'indice de consistance ou viscosité apparente. τ_0 contrainte seuil qui dépend de l'état structurel de la pâte et n caractérise le comportement de la pâte : rhéofluidifiant pour $n < 1$ et rhéoépaississant pour $n > 1$.

3.1 Test d'écoulement

Les courbes d'écoulement des pâtes ont des formes similaires, et les contraintes de cisaillement augmentent en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement (Figure 3). Pour les pâtes cimentaires contenant les ajouts, les contraintes de cisaillement sont plus faibles que celles de la pâte de contrôle (0 %). L'addition de 10% de MK, CH ou PZ, améliore la fluidité de l'écoulement des pâtes [4]. Par ailleurs, il semble que 10% MK est le taux de remplacement engendrant le meilleur écoulement.

Par ailleurs, la figure 4 montre que les valeurs de la viscosité des pâtes de ciment contenant 10% d'ajout sont plus petites que celles de la pâte de contrôle. Toutes les pâtes cimentaires présentent un comportement initial rhéofluidifiant jusqu'à une certaine valeur limite de la vitesse de cisaillement et ceci à cause de la diminution de la viscosité. Ensuite le comportement devient rhéoépaississant à cause de l'augmentation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. Néanmoins, le rhéoépaississement est atténué par rapport à celui de la pâte de contrôle. Le comportement rhéoépaississant peut être lié à la présence de superplastifiant comme composante physique de la pâte. L'augmentation de la vitesse de cisaillement engendre le désordre, non seulement entre les particules de ciment mais également à l'intérieur des chaînes polymériques du superplastifiant SP. L'atténuation de l'effet rhéoépaississant par l'addition des ajouts est due à leur grande surface spécifique (Tableau 1) et leur granulométrie très fine (Figure 1); Ce qui diminue les forces de friction entre les particules rendant ainsi la pâte plus fluide [5]. Ceci est d'autant plus valable pour le métakaolin. Les courbes d'écoulement des différentes pâtes sont modélisées par l'équation de Herschel-Bulkley. Il est constaté que le paramètre de comportement n de l'équation de Herschel-Bulkley, est pour l'ensemble des pâtes supérieur à un ($n > 1$).

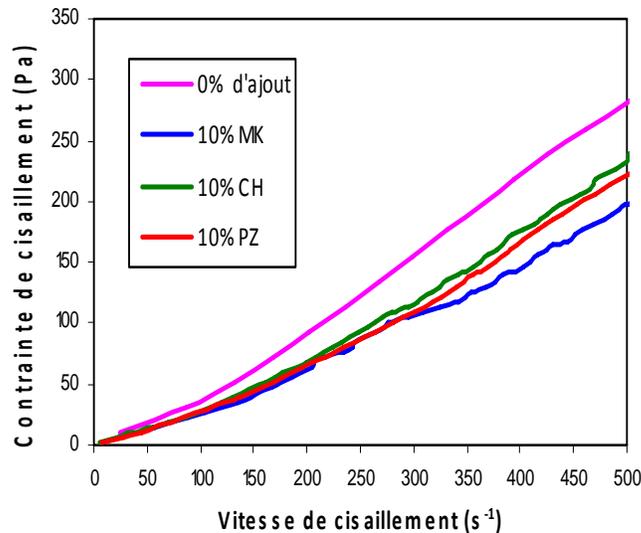


Figure 3. Courbes d'écoulement des pâtes cimentaires.

Le comportement de la pâte de contrôle (0% d'ajout) correspondant à n égal à 1.1 ($n=1.1$) est donc rhéoépaississant. Il le demeure même avec l'addition des ajouts MK ($n=1.02$), CH ($n=1.08$) et PZ ($n=1.05$). Néanmoins, cet aspect rhéoépaississant est atténué par tous les ajouts ($n < 1.1$).

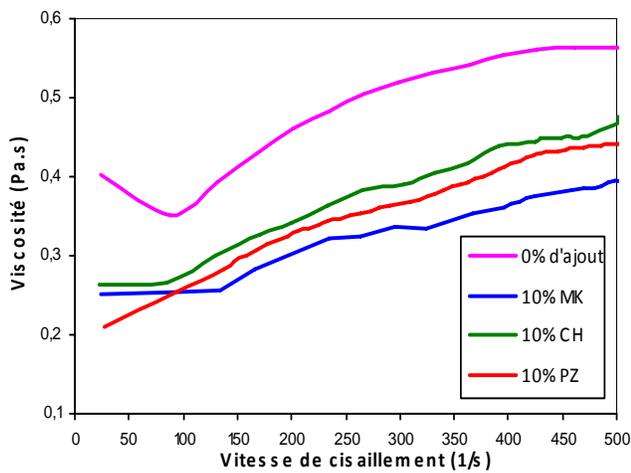


Figure 4. Courbes de viscosité des pâtes cimentaires.

3.2 Test de Fluage/Recouvrance

L'étude en régime transitoire a permis de mettre en évidence les propriétés viscoélastiques des pâtes cimentaires. La figure 5 montre la variation de la complaisance (déformation/contrainte) en fonction du temps représentant le comportement en fluage des pâtes cimentaires.

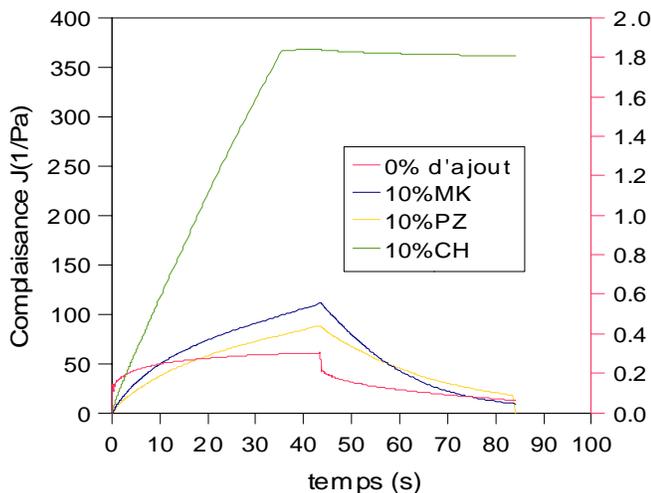


Figure 5. Comportement en fluage/recouvrance des pâtes cimentaires.

Les comportements engendrés sont typiques à ceux de liquides viscoélastiques et liquide visqueux correspondants respectivement aux comportements des pâtes cimentaires avec 10% MK, 10% PZ et 10% CH, comparés au comportement solide viscoélastique de la pâte de contrôle. Les déformations subies par les pâtes avec 10% d'ajout sont plus fortes que celles subies par la pâte de contrôle. Celles-ci sont caractéristiques par de

faibles interactions interparticulaires causées par les ajouts dans les mélanges de ciment rendant ainsi les pâtes plus fluides [6]. Les taux de 10% MK et 10% CH semblent offrir un meilleur comportement en fluage à la pâte cimentaire.

4. Conclusions

L'utilisation des ajouts minéraux cités dans les pâtes de ciment, a révélé leur influence sur les propriétés rhéologiques. Ces ajouts diminuent la viscosité des pâtes cimentaires et améliorent la fluidité de leur écoulement. Toutes les pâtes cimentaires présentent un comportement initial rhéofluidifiant aux faibles vitesses de cisaillement ; il devient rhéoépaississant pour les taux de cisaillement plus élevés.

Le modèle de Herschel-Bulkley semble bien représenter l'écoulement de ce type de pâte.

L'étude en régime transitoire (test de fluage) a permis de mettre en évidence les propriétés viscoélastiques des pâtes cimentaires. Les taux de 10% MK et 10% CH semblent offrir le meilleur comportement en fluage des pâtes cimentaires par rapport à la pouzzolane.

Références

- [1] Ferraris C.F., Obla K.H and Hill R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cem. Concr. Res.*, 31, 245-255 (2001).
- [2] Struble L.J. and Schultz M.A. Using creep and recovery to study flow behaviour of fresh cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 23, 1369-1379 (1993).
- [3] Belaribi B. Influence de la pouzzolane de Beni-saf sur les caractéristiques mécaniques des bétons. *Can. J. Civ. Eng.*, 30, 580-584 (2003).
- [4] Park C.K., Noh M.H., Park T.H. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. *Cem. Concr., Res.*, 35, 842-849 (2005).
- [5] Park C.K., Noh M.H. and Park T.H. Rheological properties of cementitious materials containing miner mineral admixtures. *Cem. Concr. Res.*, 35, 842-849 (2005).
- [6] Zhang X. and Han J. The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 30, 827-83 (2000).
- [7] Cyr M., Legrand C. and Mouret M. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives. *Cem. Concr. Res.*, 30, 1477-1483 (2000).

Compaction et rhéologie de suspensions concentrées de carbonate de calcium

R. Morini, N. Berthonneau, A. Meunier, J. Persello, G. Bossis

Université de Nice Sophia-Antipolis, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée,
CNRS UMR 6622

Résumé : On compare la rhéologie et la compaction de suspensions de particules de carbonate de calcium en présence d'un fluidifiant (poly-électrolyte PCP) pour des nanoparticules et des microparticules. Si dans les deux cas le fluidifiant fait disparaître la contrainte seuil, il est néanmoins assez peu efficace sur la compaction des nanoparticules comparée à celle des microparticules., par ailleurs la viscosité de la suspension de nanoparticules reste très supérieure à celle des microparticules

Mots-clé : Rhéologie, Compaction, Poly-électrolytes, Adsorption

1. Introduction

La fluidification des écoulements de suspensions très concentrées de particules minérales est un élément clé pour la mise en forme de nombreux matériaux. Notre étude porte plus particulièrement sur la compréhension du mode d'action de poly-électrolytes sur la rhéologie de suspensions de carbonate de calcium qui est un minéral modèle pour simuler le comportement des fluidifiants sur des matériaux plus complexes comme le ciment ou le béton. Les poly-électrolytes sont des polymères qui s'ionisent au contact de l'eau et viennent s'adsorber sur la surface des particules. Il en résulte une diminution des phénomènes d'agrégation des particules ce qui réduit considérablement la viscosité de la suspension. Cet effet est connu depuis longtemps mais la synthèse de molécules plus performantes nécessite une connaissance approfondie de leur mode d'action.

Dans cette étude nous testons l'action du fluidifiant par différentes méthodes expérimentales et sur différents carbonates de calcium.

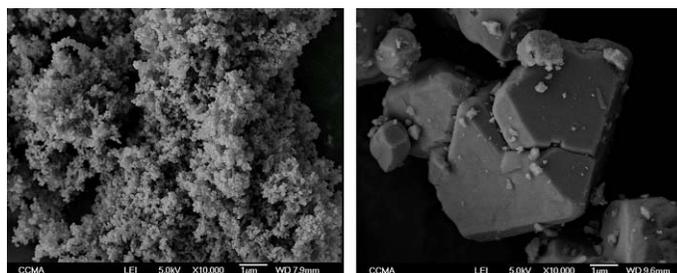
Le mode d'action de la fluidification s'effectue par adsorption des molécules de fluidifiant sur la surface des particules, cette adsorption a été quantifiée grâce à un appareil de mesure de carbone organique total (TOC). Nous avons alors pu mettre en relation l'adsorption et les grandeurs macroscopiques de la suspension par des essais rhéologiques. Ces études ont mis en évidence un phénomène de rhéo-épaississement rencontré sur des suspensions très concentrées (> 55% en volume de particules) adjuvantées en fluidifiant dont l'origine physico/chimique est mal identifiée. Des expériences de compaction par centrifugation ont donné également des résultats intéressants sur l'effet du fluidifiant.

2. Expériences

2.1 Matériaux

Carbonates de calcium utilisés:

Nous avons étudié deux sortes de carbonate de calcium avec des procédés de synthèse et des tailles différentes (Figure 1). L'un est un carbonate de calcium naturel obtenu par broyage (fournisseur Omya), et le second a été synthétisé au laboratoire à partir de chaux vive extra pure (CaO).



(a)

(b)

Figure 1 : Image MEB : (a) synthèse « laboratoire » agrégat de petites particules ~50 nm, (b) BL200 grosse particule > 5 µm

Les tailles moyennes sont respectivement de 5µm pour le BL200 (mesure par mastersizer) et de 50nm pour la synthèse labo (d'après les clichés MEB), la masse volumique des deux carbonates de calcium est de 2525 kg/m³.

L'analyse Infra-Rouge permet de contrôler que la synthèse s'est bien déroulée c'est à dire que toute la

chaux s'est bien transformée en carbonate de calcium (Figure 2).

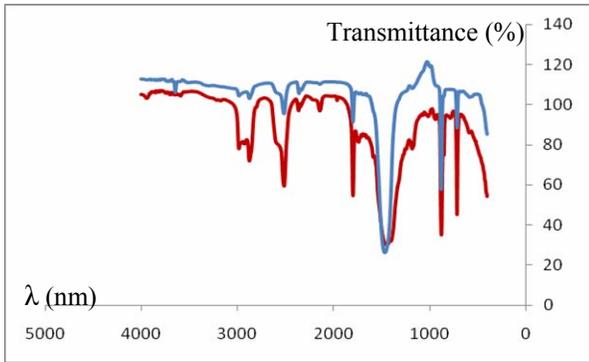
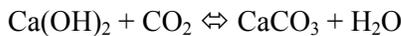


Figure 2 : Spectre IR du CaCO₃ : synthèse « laboratoire » (bleu), naturel bl200 (rouge)

La transformation s'effectue d'après la relation suivante :



Le fluidifiant: PCP

Les fluidifiants sont des polymères chargés appelés poly-électrolytes. Le pcp est un Polycarboxylate Polyoxyéthylène de sodium représenté sur la Figure 3.

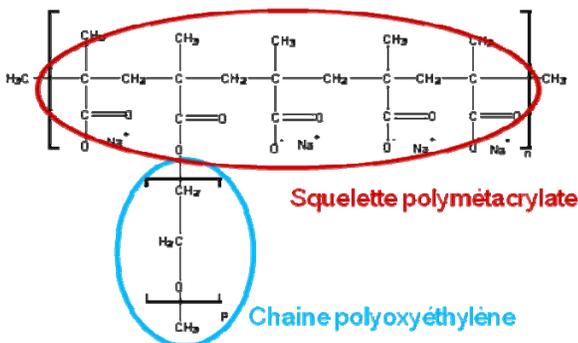


Figure 3 : Représentation du pcp

Chaque motif est formé d'un squelette poly-métacrylate et d'une chaîne polyoxyéthylène. Ces deux parties de la molécule ont chacune un rôle particulier, le squelette va s'adsorber sur une particule grâce aux fonctions COO⁻, la chaîne latérale va, de par son entropie, créer une force répulsive et donc diminuer l'intensité des forces de Van Der Waals. Les contre-ions de ce fluidifiant sont des ions sodium [1].

2.2 Adsorption du pcp

L'adsorption du polymère sur la surface du minéral est un phénomène physico/chimique clé dans la compréhension de la fluidification des suspensions adjuvantes [2, 3, 4]. Les isothermes d'adsorption qui caractérisent, à une température fixe, la quantité de fluidifiant adsorbée en fonction de la quantité de fluidifiant restée en solution,

sont réalisées à l'aide d'un appareil de mesure du carbone organique total (TOC).

On représente la quantité de fluidifiant adsorbée en fonction de la quantité de fluidifiant demeurant dans le surnageant. Les isothermes d'adsorption du pcp sur le bl200 et sur la synthèse « laboratoire » sont représentés sur la Figure 4.

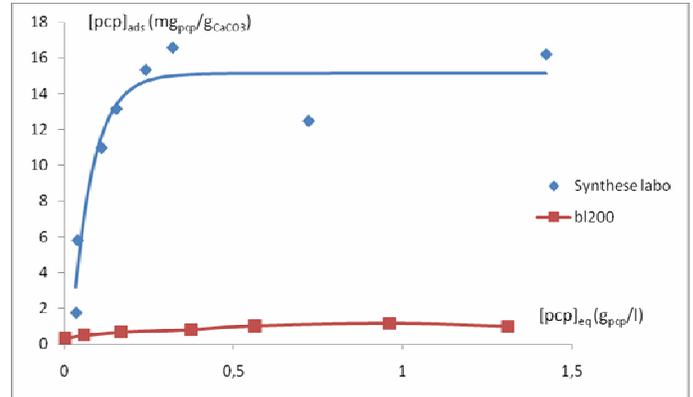


Figure 4 : Isotherme d'adsorption du pcp sur les deux carbonates de calcium étudiés

Ces isothermes sont réalisées à pH constant compris entre 9 et 9,5.

La quantité maximale de polymère adsorbé est de 16 mg_{pcp}/g_{CaCO₃} soit **1,6 % wt** sur la synthèse et de 0,80 mg_{pcp}/g_{CaCO₃} soit **0,08 % wt** sur le bl200, ce sont ces quantités qui sont introduites lors des expériences de compaction par centrifugation. Notons que si l'on se ramène aux surfaces spécifiques respectives : 3m²/g pour le BL200 (mesurée au mastersizer) et 60 m²/g pour la synthèse laboratoire (mesure par adsorption de pcp) on retrouve le rapport de 20 sur la masse de polymère adsorbée.

2.3 Rhéologie en plan/plan striés

Nous utilisons un rhéomètre Physica MCR301 Anton Paar. Pour chaque expérience la suspension a été mélangée à la main pendant 300 secondes, un pré cisaillement à 20 s⁻¹ a été appliqué pendant 700 secondes enfin une rampe croissante de taux de cisaillement de 0 à 300 s⁻¹ donne les courbes « contrainte/taux de cisaillement » Figure 5 et Figure 6.

La fraction volumique réelle est exprimée par :

$$\phi_v = \frac{V_{CaCO_3}}{V_{Total}} \quad (1)$$

2.3.1 Suspensions de Bl200 à $\phi_v = 0,52$

Les suspensions de bl200 sont constituées de grosses particules qui ont moins tendance à former des agrégats poreux que les petites. Il en résulte que les suspensions de bl200 peuvent atteindre une fraction volumique importante tout en conservant une maniabilité de la suspension suffisante contrairement aux suspensions obtenues avec les particules de la « synthèse laboratoire ».

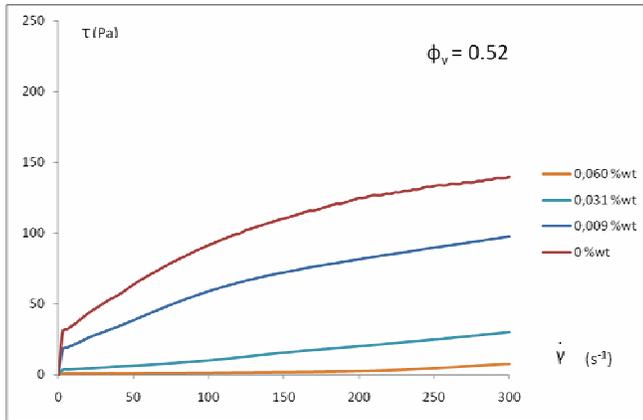


Figure 5 : Contrainte/déformation d'une suspension de bl200 pour différentes concentrations de fluidifiant

Sur la Figure 5 on observe que l'ajout de pcp diminue la contrainte seuil ainsi que la viscosité de la suspension. La diminution des interactions attractives entre particules par adsorption du pcp diminue l'agrégation des particules et peut s'expliquer par deux phénomènes:

- En s'ionisant le fluidifiant crée une répulsion entre chaînes de nature électrostatique.
- L'espace qu'il occupe entre les particules permet de diminuer l'intensité des interactions attractives : barrière stérique.

L'amplitude des effets stériques et électrostatiques dépendent fortement du type du fluidifiant, de la nature de leurs sites actifs et de leurs masses molaires. D'après [2] pour les polycarboxylates l'effet stérique est dominant. La contrainte seuil et la viscosité sont minimales lorsque la quantité de fluidifiant introduite est celle du plateau de l'isotherme d'adsorption (voir 2.2) :

$$\tau_y \sim 0 \quad \text{et} \quad \eta = 20,9 \text{ mPa.s}$$

2.3.2 Suspensions de synthèse « laboratoire » à $\phi_v = 0,21$

Sur ces particules il est difficile d'atteindre une fraction volumique supérieure à 0,21 sans fluidifiant. La petite taille des particules favorise leur agrégation avant compaction (la force de Van der Waals est

proportionnelle au diamètre des particules alors que la sédimentation varie comme le cube du diamètre) et donc le blocage à faible fraction volumique du système.

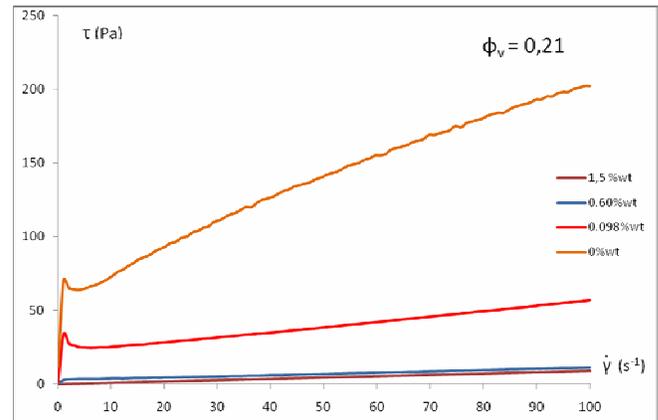


Figure 6 : Contrainte-déformation d'une suspension de synthèse « laboratoire » pour différentes concentrations de fluidifiant

Sur la Figure 6 il apparaît une diminution de la contrainte seuil ainsi que de la viscosité en fonction de l'ajout de fluidifiant jusqu'à une contrainte seuil nulle et une viscosité minimale pour une quantité de fluidifiant équivalente au plateau de l'isotherme d'adsorption :

$$\tau_y \sim 0 \quad \text{et} \quad \eta = 84,2 \text{ mPa.s}$$

2.3.3 Suspension de bl200 à $\phi_v = 0,62$: Rhéo-épaississement

A très forte concentration et avec une concentration de PCP proche du plateau d'adsorption le comportement rhéo-épaississant déjà observable sur la fig 5 devient beaucoup plus marqué : à un taux de cisaillement d'environ 120 s^{-1} (cf Figure 7) on observe une forte augmentation de la viscosité.

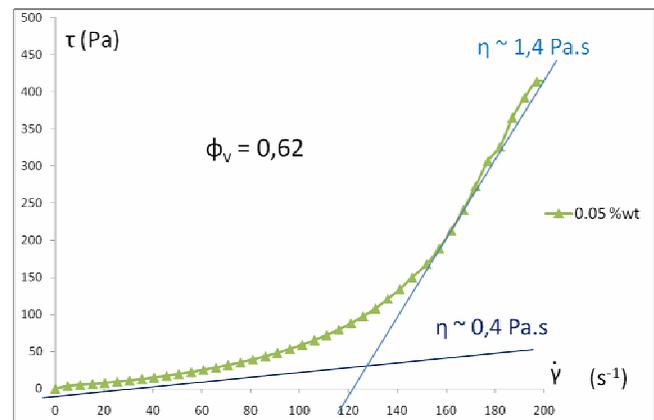


Figure 7 : Contrainte/déformation d'une suspension de bl200 apparition d'un rhéo-épaississement en présence de pcp (0.05%wt)

Une explication possible de ce phénomène peut être apportée par le fait que les extrémités des chaînes polyoxyéthylène sont hydrophobes. Lorsque le taux de cisaillement est faible, ces extrémités sont en contact sans s'interpénétrer et peuvent glisser les unes par rapport aux autres. En augmentant le taux de cisaillement les chaînes s'interpénètrent et se désorbent de la surface des particules permettant alors aux particules de s'agréger.

2.4 Compaction par pression mécanique

La compaction des suspensions nous informe sur la faculté qu'ont les particules à s'arranger les unes par rapport aux autres. Il est alors intéressant de voir l'effet du fluidifiant sur l'empilement des particules c'est à dire sur la fraction volumique maximale atteinte à une pression donnée. On applique une pression par centrifugation et on mesure la fraction volumique du dépôt en faisant un extrait sec. La pression appliquée :

$$\Pi = \Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot \phi_v \cdot \frac{r^2}{2} \quad (2)$$

Avec Π : Pression exercée sur les particules en (Pa)

$\Delta\rho = \rho_{\text{CaCO}_3} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}$: Différence de densité

ω : Vitesse de rotation en (rad/s)

r : Rayon du rotor de la centrifugeuse en (m)

ϕ_v : Fraction volumique en particules

m_{CaCO_3} et $m_{\text{H}_2\text{O}}$: respectivement la masse de carbonate de calcium et d'eau en (kg)

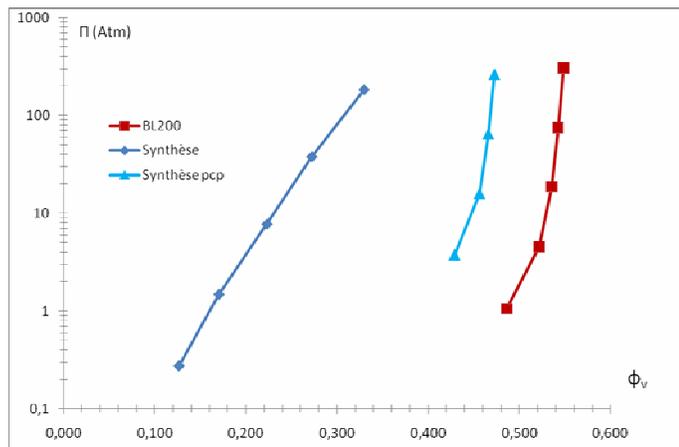


Figure 8 : Compaction par centrifugation

On voit sur la synthèse que le fluidifiant permet d'augmenter très nettement la fraction volumique du sédiment. Par contre pour les plus grosses particules du bl200 la fraction volumique du sédiment atteinte en l'absence de fluidifiant est plus grande, par conséquent

son effet est moindre et difficilement mesurable par centrifugation.

3. Conclusion

Cette étude du rôle du fluidifiant sur la rhéologie et la compaction de particules de carbonate de calcium met en évidence l'importance de la taille des particules. En effet en l'absence de fluidifiant la suspension contenant les particules microniques (BL200) sont peu agrégées et se compactent aisément contrairement aux suspensions de particules nanométriques. Dans les deux cas le fluidifiant fait disparaître la contrainte seuil lorsque sa concentration correspond à une couverture complète de la surface des particules mais la viscosité reste plus élevée pour les particules nanométriques (compte tenu de la différence de fraction volumique initiale entre les deux suspensions). De même si le fluidifiant permet d'augmenter la compaction des particules nanométriques, (on passe de $\Phi=0.3$ à $\Phi=0.43$) celle ci demeure nettement moins importante que celle obtenue avec le BL200 ($\Phi>0.5$). Enfin, à cause de la plus grande compaction, le comportement rhéo-épaississant n'apparaît que pour le BL200. Nous avons interprété ce rhéo-épaississement comme étant provoqué par une désorption des molécules de fluidifiant sous l'effet des contraintes hydrodynamiques générées à l'interface de deux particules. Par la suite une étude des interactions particule/polymère par AFM ainsi qu'une caractérisation des fluidifiants en milieu semi-dilué et dilué (rayon de giration, paramètre de Flory) nous permettra d'approfondir la compréhension du rôle des fluidifiants sur la rhéologie et la compaction en fonction de la taille des particules.

4. Remerciements

Nous remercions la société Chryso pour la fourniture du fluidifiant utilisé dans cette étude.

5. Références

- [1] Neuville, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, France (2007).
- [2] Ramachadran, V. Malhotra, V. Jolicoeur, C. Spiratos, N. Superplasticizers: properties and applications in concrete. *Ed CANMET.*, Ottawa (1998).
- [3] Flatt, R. Polymeric Dispersants in Concrete in *Polymers in Particulate Systems: Properties and Applications.* Marcel Dekker.,Ed., New York (2002).
- [4] Collepardi, M. Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete. *Cement and Concrete Composites.*20 (2) 103-112 (1998)

Propriétés rhéologiques de matériaux composites cimentaires

F. Zibouche¹, H. Van Damme², N. Boudissa¹, H. Kerdjoudj³, A. Abadlia¹

¹Laboratoire Matériaux Minéraux & Composites Université de Boumerdès. Algérie.

¹Laboratoire Physicochimie des Polymères & Milieux Dispersés. ESPCI Paris. Paris-France

³Laboratoire Hydrométallurgie & Chimie Inorganique Moléculaire. USTHB Algérie

Résumé

Les propriétés rhéologiques de matières cimentaires contenant de fines particules, de minéraux, silice amorphe ZF et fumée de silice FS, sont examinées utilisant un Rhéomètre AR 1000 (TA Instrument) avec une géométrie ruban a été utilisée pour éviter les problèmes de sédimentation des particules dont l'avantage est d'appliquer un mouvement de mélange vertical. Pour déterminer la viscosité d'un fluide à partir de cette géométrie, l'analyse est réalisée par analogie à la géométrie Couette. La rhéologie est mise en œuvre pour réaliser l'étude du comportement des pâtes des géopolymères voir quel type de silice peut contribuer pour augmenter leur fluidité. L'influence du type de silice utilisée, sur les gels obtenus est étudiée par une évaluation de mesures rhéologiques dans les conditions d'écoulement en continu et oscillatoires. Un comportement type cisaillement rhéofluidifiant est observé. Il est associé à un phénomène légèrement thixotropique. Les variations sont suivies en fonction du type de silice utilisé. Des mesures en amplitude sweep pour la détermination de la région de viscoélasticité linéaire (LVE) des gels, sont examinées afin d'évaluer les propriétés rhéologiques des suspensions dans des conditions variables d'effort, de contrainte et temps. Les résultats indiquent un comportement similaire à chaque fois. Cependant, la silice colloïdale la plus fine permet un comportement optimal.

Mots - clés : Rhéologie, gel géopolymère, silice colloïdale, métakaolin

1. Introduction

Beaucoup de recherche pour améliorer des propriétés de rhéologie et des propriétés mécaniques sont conduites utilisant des particules fines diverses qui pourraient contribuer à l'état frais et densifier des microstructures et développer des propriétés mécaniques élevée. La fumée de silice, particule très fine, de taille moyenne de moins de 1 μm , a été étudiée comme un additif densifiant pour des matériaux cimentaires et a montré qu'elle affectait la fluidité à l'état frais du béton et qu'elle libérait beaucoup de chaleur d'hydratation, aboutissant causant le rétrécissement séchant dans l'état durci de structures [1].

Les géopolymères sont considérés comme des analogues de matériaux cimentaires par leurs propriétés physico-mécaniques. Ils sont classés comme des hydrates de silicate au même titre que les CSH (Silicate de Calcium Hydraté) du ciment Portland, en raison de leurs propriétés de résistance mécanique, d'où l'idée de les qualifier de liants alcalins. [2]. Les géopolymères sont synthétisés à partir d'une large variété de matières premières d'aluminosilicates, par simple activation alcaline [3], donnant lieu à une polycondensation et un durcissement dans des conditions voisines de l'ambiante. Les étapes de base de la géopolymérisation, [4], impliquent la dissolution des oxydes d'aluminosilicates solides dans la solution MOH (M : métal d'alcalin), la diffusion ou transport de Al et de Si complexes dissous de la surface

des particule à l'espace inter-particule, la formation d'une phase de gel résultant de la polymérisation entre solution de silicate supplémentaire et de Al et Si complexes et finalement le raffermissement de la phase de gel.

Dans ce travail, l'étude du gel des géopolymères utilise la rhéologie afin de comprendre l'influence de la silice sur la fluidité des pâtes lors de la géolymérisation. Pour analyser les propriétés rhéologiques de matériaux cimentaires les paramètres de rhéologie ont été mesurés et examinés. De plus, les effets du minéral ajouté sont discutés.

2. procédures expérimentales

2.1. Matériaux

Du métakaolin MKF3 après traitement thermique d'un kaolin Algérien (Est Algérien) commercialisé par la société Algérienne des kaolins, à 800°C est utilisé comme précurseur solide dans synthèse des géopolymères G-MKF3. La composition minéralogique est en % : Kaolinite 70, illite 20, quartz 10.

Les solutions de silicate de sodium utilisées comme précurseur liquide, se préparent par dissolution deux types de silice : la silice amorphe (zéosil) de taille de particules de 0,063 μm et de la fumée de silice (μm) de 0.1 μm , fournies par MERCK, dans les solutions alcalines appropriées sous agitation jusqu'à clair.

La proportion $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ est autour de 1:1 et le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11$. Les rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ varient en fonction de ceux de $\text{Si}/\text{Al} = 2$. La préparation des géopolymères est réalisée en mélangeant mécaniquement à l'hélice rapide, les quantités stœchiométriques du métakaolin et la solution de silicate alcaline.

2.2. Appareillage

Les mesures rhéologiques ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée de marque TA instrument AR 1000. La géométrie ruban dont l'avantage est d'appliquer un mouvement de mélange vertical, a été utilisée pour éviter les problèmes de sédimentation des particules. L'analyse est réalisée par analogie à la géométrie Couette, pour déterminer la viscosité à partir de cette géométrie. Les procédures à contraintes imposées sont précédées d'un pré-cisaillement.

Pour les échantillons géopolymères, le pré-cisaillement utilisé est en réalité une précontrainte supérieure à la contrainte seuil du système.

La courbe rhéologique en continue des pâtes est indiquée en fonction de la relation entre le gradient de vitesse et le gradient de contrainte stress à des conditions physiquement définies. La viscosité en plastique η_{pl} et le stress de rendement

Un calorimètre Lanvagan mesure la chaleur de transformation des coulis soumis à des variations de températures dans une atmosphère contrôlée.

3. Résultats et discussions

Des mesures de viscosité en écoulement sont effectuées et la procédure utilisée considère la rampe en contrainte car les échantillons évoluent dans le temps. La figure 2 représente une courbe d'écoulement des coulis de géopolymères qui présentent une contrainte seuil. L'origine de la contrainte seuil s'explique par l'existence au départ, d'une structure ou cohésion due aux forces inter-particulaires dans la suspension.

Ces suspensions étant très concentrées, la contrainte seuil est liée à la formation de l'état gel résultant des différents types d'associations entre espèces présentes dans le mélange initial que sont les monomères HSiO^- et SiO_3^{2-} provenant de la solution d'activation et les monomères HAIO^{2-} et AlO_3^{3-} provenant de la dissolution du métakaolin. Elles montrent un comportement rhéologique de type rhéo-fluidifiant sur toute la gamme du cisaillement évalué.

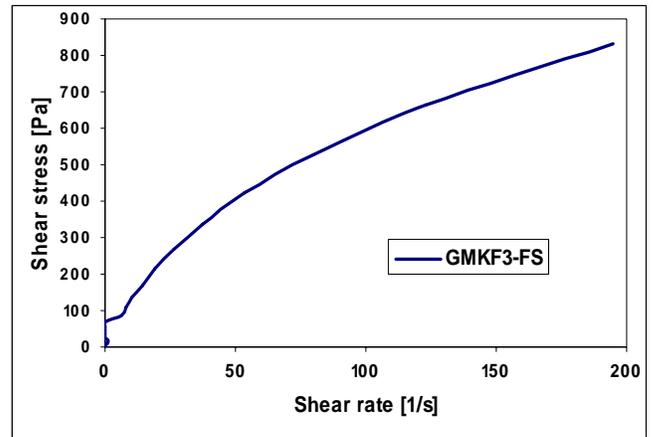


Figure 2 : Courbe d'écoulement d'un coulis géopolymérique

En mode oscillatoire, une déformation oscillatoire est appliquée au système. Deux modules sont observés : G' et G'' . Le module de conservation G' appelé aussi module élastique, rend compte de l'énergie stockée sous forme de déformation élastique. Le module de perte G'' ou module visqueux, représente l'énergie perdue par dissipation visqueuse. G' et G'' permettent donc de caractériser la réponse viscoélastique du système.

Un balayage en contrainte détermine la zone linéaire du système en déformation et permet d'atteindre de faibles déformations. La figure 3 illustre, pour deux suspensions géopolymériques GMKF3-FS et GMKF3-ZS où la solution de silice alcaline contient respectivement de la silice zéosil et de fumée de silice. Pour que matériau reste dans son domaine de viscoélasticité linéaire, la contrainte choisie est de 0,01 Pa.

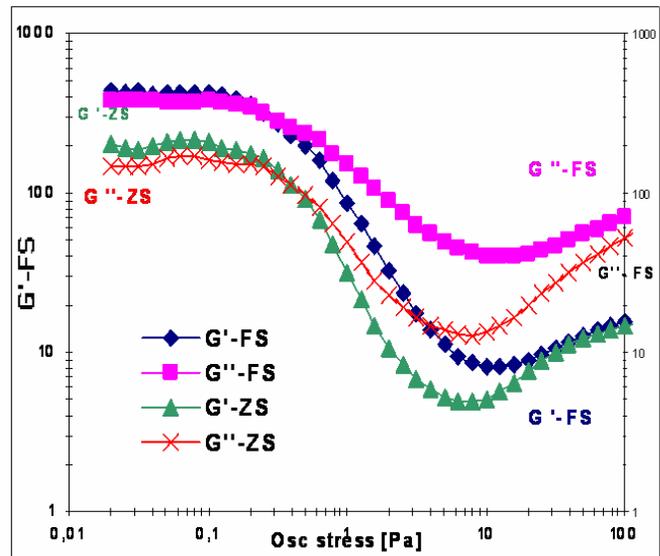


Fig. 3: Allure typique des courbes des modules de conservation et de perte en fonction de l'amplitude de contrainte, pour deux suspensions géopolymériques GMKF3-FS et GMKF3-ZS. La fréquence est de 1 Hz.

Pour les suspensions GMKF3-ZS, à faible contrainte, G' est supérieur à G'' , ce qui traduit un comportement essentiellement élastique. Dans un domaine limité de valeurs de contrainte, la valeur des deux composantes reste approximativement constante. Les suspensions GMKF3-FS présente à première vue un comportement différent des pâtes très concentrées puisque, dans tout le domaine de mesure, le module visqueux est supérieur au module élastique. En réalité, le comportement n'est pas différent, bien que les particules de FS soient chimiquement très réactives [5].

La figure 4 illustre la dépendance de G' et G'' par rapport à la fréquence de mesure, pour les deux types de suspensions géopolymériques. Dans ces balayages en fréquence, l'amplitude de déformation est maintenue constante. De manière générale, le comportement est le même, quel que soit le type de silice. La réponse visqueuse prédomine dans la gamme de fréquence évaluée. Le croisement se passe aux alentours aux environs de 10 Hz. Une fois le domaine linéaire établie aussi bien en fréquence qu'en déformation, une étude en temps sera réalisée dans ce domaine.

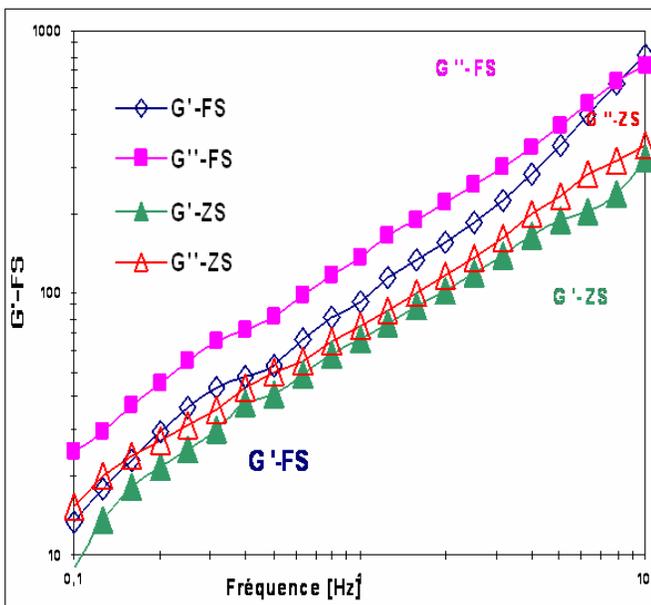


Fig. 4: Modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence.

La figure 5 représente le spectre de l'oscillation dans le temps, avec une fréquence de 1 Hz et une contrainte imposée de 0,05 Pa. La polymérisation de ces espèces en un réseau tridimensionnel s'opère lentement et s'accélère par chauffage. L'aluminium s'intègre aux polymères de silice en site tétraédrique et capte un alcalin. Cette polymérisation fixe le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 1.

Le métakaolin offre une bonne réactivité vis-à-vis des milieux alcalins, du fait des configurations IV, V, et VI de l'aluminium dont le site V est particulièrement instable. Ils libèrent rapidement les atomes d'aluminium qui viennent former des monomères HAIO_2^- et AlO_3^{3-} , qui sont en position tétraédrique. Les chaînes tétraédriques des métakaolins peuvent être considérées comme de la silice amorphe, dont la dissolution est accélérée à pH basique.

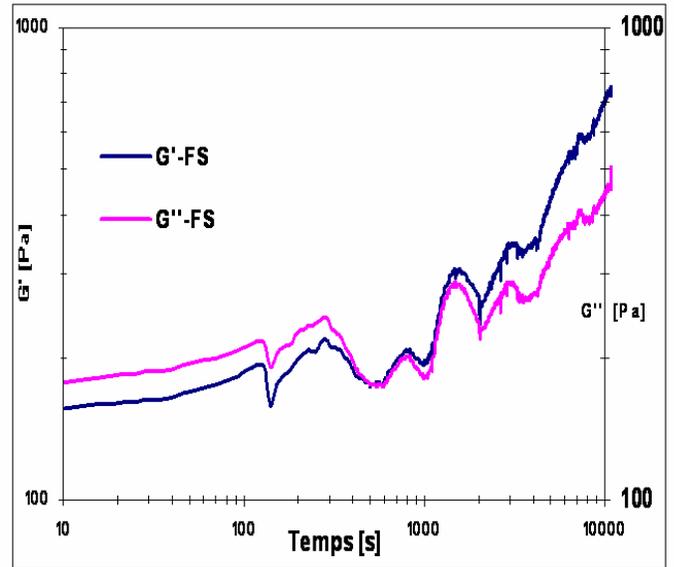


Fig 5 : Essai d'oscillation en temps

La figure 6 permet les observations suivantes : les courbes montrent un premier pic de dissolution qui est assez faible. Ensuite une période d'induction précède un deuxième pic important avec échange intense de chaleur indiquant la formation du polymère inorganique. Le degré d'échange calorifique diminue juste après. Les espèces présentes dans le mélange initial sont les monomères HSiO^- et SiO_3^{2-} provenant de la solution d'activation et les monomères HAIO_2^- et AlO_3^{3-} provenant de la dissolution du métakaolin. L'appréciation de l'étape de la dissolution intervenant dans la géopolymérisation n'est pas entièrement claire. [6]. La proportion $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dans une solution de silicate alcaline affecte le degré de polymérisation de l'espèce dissoute. La polymérisation de ces espèces en un réseau tridimensionnel s'opère lentement et s'accélère par chauffage. L'aluminium s'intègre aux polymères de silice en site tétraédrique et capte un alcalin. Cette polymérisation fixe le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 1.

Le métakaolin offre une bonne réactivité vis-à-vis des milieux alcalins, du fait des configurations IV, V, et VI de l'aluminium dont le site V est particulièrement instable [8]. Ils libèrent les atomes d'aluminium qui forment des monomères HAIO_2^- et AlO_3^{3-} , qui sont en position

tétraédrique. Les chaînes de métakaolin peuvent être considérées comme de la silice amorphe, dont la dissolution est accélérée à pH basique.

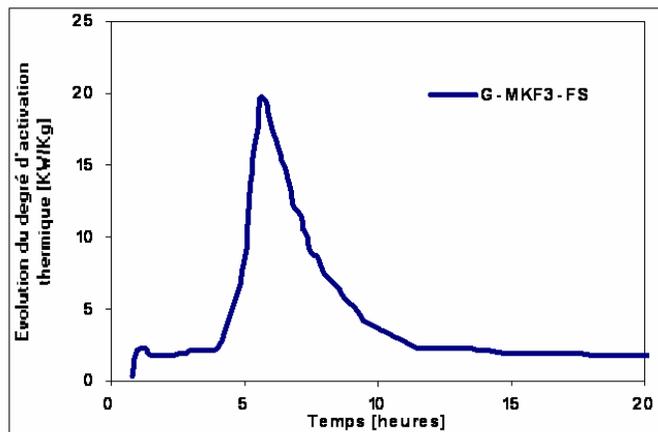


Figure 6. Evolution du degré de chaleur en fonction du temps

4 CONCLUSION

Ce travail a été effectué pour étudier les propriétés rhéologiques de matériaux cimentaires contenant comme minéraux activateurs, la silice amorphe (SA) et la fumée de silice (SF), qui des minéraux types pour réaliser ces propriétés et leurs influences sur la rhéologie. Ces minéraux ont augmenté la force et améliorent la fluidité des pâtes géopolymériques. Les résultats ont permis de dire que la dissolution active les surfaces des particules. Les suspensions GMKF3-FS présente à première vue un comportement différent des pâtes très concentrées puisque, dans tout le domaine de mesure, le module visqueux est supérieur au module élastique. Dans les balayages en fréquence, l'amplitude de déformation est maintenue constante. De manière générale, le comportement est le même, quel que soit le type de silice. La réponse visqueuse prédomine dans la gamme de fréquence évaluée.

References

- [1] X. Zhang and J. Han, The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement paste, *Cem. Concr. Res.* **30** (2000) (5), pp. 827–830.
- [2] Duxson, P., et al. 2007c. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science.* **42**. 2917–2933.
- [3] A. Fernández-Jiménez, and al. Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials* **108** (2008) 41–49.

[4]. Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2002a. Microstructural characterisation of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM. *Cement and Concrete Research* **32**, 1705–1716.

[5]. M. Nehdi, S. Mindess and P.-C. Aïtcin, Rheology of high-performance concrete: effect of ultrafine particles, *Cem. Concr. Res.* **28** (1998) (5), pp. 687–697.

[6]. Zibouche, F, Kerdjoudj, H, d'Espinose de Lacaillerie, J.B, Van Damme, H. 2009. Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. Vol 43, Issue 3-4, Mars 2009, Applied Clay Science.

Une modification du modèle de Leonov expliquant les plateaux secondaires sur le module de perte par un mécanisme de réorganisation interne aux agglomérats dans les polymères chargés

C Carrot, JC Majesté

Université de Lyon, F-69003, Lyon, France;
Université de Saint-Etienne, F-42023, Saint-Etienne, France;
CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères.

Résumé : Les sollicitations oscillatoires en cisaillement aux faibles déformations ont été largement utilisées pour caractériser les dispersions de particules minérales dans les polymères fondus. Pour des particules sans interaction avec la matrice, il est possible de séparer le comportement à haute fréquence où sont visibles les interactions hydrodynamiques, du comportement basse fréquence caractéristique des interactions entre particules. L'analyse plus approfondie du comportement à basse fréquence montre qu'il est aussi possible de caractériser plus finement l'homogénéité de la dispersion. Pour de forts taux de particules, des agglomérats induisent un continuum de relaxations à basse fréquence, analysé comme une réorganisation permanente des agglomérats. Dans ce cas, des sous-plateaux sont observés sur les modules de conservation et de perte. Des approches conceptuelles similaires à celle proposée par Leonov, permettent la prédiction théorique de ces phénomènes en prenant en compte le continuum de relaxations au travers d'une équation cinétique descriptive des phénomènes de déstructuration - restructuration dans les agglomérats. Ceci sera montré théoriquement et expérimentalement dans le cas d'un composite constitué d'un copolymère de polyéthylène chargé de particules d'hydroxyde de magnésium.

Mots-clé : Modèle de Leonov, Polymère chargé, Cisaillement oscillatoire

1. Introduction

Dans des travaux précédents, nous avons montré que le comportement viscoélastique de polymères fortement chargés en cisaillement oscillatoire pouvait être décrit adéquatement par le modèle de Leonov [1]. Dans de tels systèmes fondus, le comportement à basse fréquence est conventionnellement associé à la présence d'un réseau de charges. Cependant, l'observation d'un plateau secondaire sur le module de perte ne peut être prédit dans ce cadre car un vrai réseau n'est pas un système dissipatif.

La présence de processus dissipatifs a donc été attribuée à l'existence d'agglomérats. Des expériences avec des matrices polymères de même composition chimique et de même nature mais avec des comportements rhéologiques différents et donc des capacités de dispersion différentes ont montré la corrélation entre agglomérats et dissipation dans le système à basse fréquence. Seul un modèle associant une équation cinétique avec l'équation décrivant le comportement viscoélastique est capable de décrire ces comportements. Le modèle de Leonov couple une telle équation cinétique pour décrire la rupture des structures:

$$\xi + \theta_p \frac{d\xi}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{Z_c} \theta_p \quad (1)$$

où

$\xi(t)$ est le nombre de partitions dans un agglomérat de particules sujet à des ruptures. Au repos $\xi=0$,

Z_c est une déformation critique qui doit être surpassée pour induire la rupture,

θ_p est le temps de relaxation d'une structure intacte.

Avec une équation viscoélastique pour la contribution de la charge σ_p :

$$\frac{\theta_p}{\xi} \frac{d\sigma_p}{dt} + \sigma_p = \dot{\gamma} \frac{\theta_p}{\xi} G_p \quad (2)$$

cohérente avec la nature dissipative de la structure à différentes échelles. Dans un écoulement oscillatoire en cisaillement à fréquence ω et déformation γ_0 , le nombre moyen de partitions est :

$$\xi(t) = \frac{1}{Z_c} (\omega \theta_p) \gamma_0 \quad (3)$$

et le spectre de temps de relaxation continu est :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\xi}\right) = G_p \quad (4)$$

avec des temps de relaxation échelonnés à l'inverse de la fréquence. Ceci donne lieu à un plateau secondaire à basse fréquence en cisaillement oscillatoire :

$$G'_p = G_p \frac{\left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2}{1 + \left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2} \quad (5a)$$

et

$$G''_p = G_p \frac{\left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)}{1 + \left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2} \quad (5b)$$

Avec une description classique des effets hydrodynamiques sur le module de la matrice, par exemple selon :

$$\psi(\varphi) = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_M}\right)^{-[n]\varphi_M} \quad (6)$$

en ajoutant la contribution de la charge et celle de la matrice σ_m , la contrainte totale est :

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_m \quad (7)$$

Ceci décrit les comportements observés et en particulier le plateau secondaire sur le module de perte. Le modèle de Leonov ainsi formulé est aussi pertinent pour décrire les comportements lors d'un balayage de déformation en cisaillement oscillatoire. En particulier, la décroissance du module de conservation avec la déformation (effet Payne) est bien décrite par les limites de l'équation 5a :

$$G'_p = G_p \quad \text{pour} \quad (Z_c/\gamma_0) \gg 1 \quad (8a)$$

ou

$$G'_p = G_p \left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2 \quad \text{pour} \quad (Z_c/\gamma_0) \ll 1 \quad (8b)$$

De même, le maximum sur le module de perte en présence d'agglomérats est correctement prédit à la fois en position et en amplitude par les limites :

$$G''_p = G_p \frac{\gamma_0}{Z_c} \quad \text{pour} \quad (Z_c/\gamma_0) \gg 1 \quad (9a)$$

ou

$$G''_p = G_p \frac{Z_c}{\gamma_0} \quad \text{pour} \quad (Z_c/\gamma_0) \ll 1 \quad (9b)$$

Néanmoins, les expériences ont aussi montré qu'un domaine où les modules sont réellement indépendants de la déformation existe à très faible déformation (typiquement 0.0001) et ceci n'est pas prévu par les équations précédentes [2].

2. Théorie

Pour résoudre cette contradiction, nous proposons un mécanisme additionnel similaire à celui utilisé pour la rupture, mécanisme qui pourrait dissiper l'énergie de façon interne aux agglomérats sans conduire à la rupture mais plutôt à une réorganisation. Ce mécanisme est similaire à un changement de la configuration des particules dans l'agglomérat. Une particule entourée de ses voisines est piégée dans un puits de potentiel. Si l'énergie de déformation permet de vaincre ces interactions, la particule pourra se déplacer vers une nouvelle position. Pour un agglomérat de complexité N, N étant par exemple, le nombre de particules élémentaires de l'agglomérat, ce saut est caractérisé par un temps de réorganisation $\theta_j / (N\xi_j)$ où $N\xi_j$ est le nombre d'événements élémentaires possibles. La déformation macroscopique γ_0 est liée à la déformation de l'agglomérat de taille ε qui provoque le changement de configuration :

$$\gamma_0 = \frac{dL}{\varepsilon} = N\Delta \quad (10)$$

où Δ est le déplacement angulaire lors d'un saut ou la déformation minimale nécessaire pour induire le saut (Figure 1).

θ_j est petit comparé à θ_p et c'est seulement un ensemble de sauts simultanés qui pourra conduire à la rupture de l'agglomérat selon le processus de la figure 2 :

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_m + \sigma_j \quad (11)$$

où σ_j est la contrainte interne décrite par une équation de relaxation associée aux sauts coopératifs :

$$\sigma_j + \frac{\theta_j}{N\xi_j} \frac{d\sigma_j}{dt} = \dot{\gamma} \frac{\theta_j}{N\xi_j} G_j \quad (12)$$

où le nombre d'éléments possibles est soumis à l'équation cinétique :

$$N\xi_j + \theta_j \frac{dN\xi_j}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{\Delta} \theta_j = \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_0} N\theta_j \quad (13)$$

Sous déformation oscillatoire, cette équation a la solution :

$$N\xi_j(t) = (\omega\theta_j)N \quad (14)$$

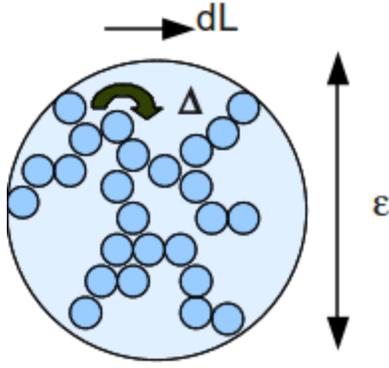


Figure 1: Événement élémentaire de la réorganisation.

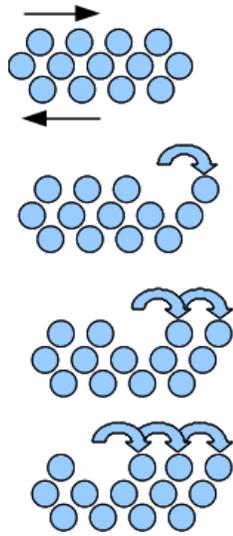


Figure 2: Événements coordonnés pouvant aboutir à la rupture.

Le spectre de temps de relaxation et le continuum de relaxations associées à ces modes est la somme des contributions pour les faibles déformations :

$$H_1\left(\frac{\theta_p}{\xi}\right) = G_p \text{ et } H_2\left(\frac{\theta_j}{N\xi_j}\right) = G_j \text{ pour } (Z_c/\gamma_0) \gg 1 \quad (15a)$$

et seule la rupture subsiste à fortes déformations:

$$H\left(\frac{\theta_p}{\xi}\right) = G_p \text{ pour } (Z_c/\gamma_0) \ll 1 \quad (15b)$$

Ceci donne les solutions suivantes en cisaillement oscillatoire dans le domaine de basses fréquences où la contribution de la matrice devient insignifiante :

$$G' = G'_p + G'_j = G_p \frac{\left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2}{1 + \left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2} + G_j \frac{1}{1 + N^2} \quad (16a)$$

et

$$G'' = G''_p + G''_j = G_p \frac{\left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)}{1 + \left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2} + G_j \frac{N}{1 + N^2} \quad (16b)$$

Dans les limites des déformations infiniment petites, $(Z_c/\gamma_0) \gg 1$, les modules sont ceux liés à la réorganisation des agglomérats:

$$G' = G'_j = G_p + G_j \frac{1}{1 + N^2} \quad (17a)$$

et

$$G'' = G''_j = G_j \frac{N}{1 + N^2} \quad (17b)$$

quantités qui ne dépendent ni de la fréquence ni de l'amplitude de déformation. Au delà de la déformation critique, Z_c , le modèle redevient celui de Leonov car seule la rupture subsiste.

3. Matériaux et expériences

Les matériaux utilisés ont été décrits précédemment [2]. Pour le présent travail, il s'agit d'un copolymère d'éthylène et d'octène de faible viscosité comme matrice et d'une charge minérale d'hydroxyde de magnésium. Les composites sont réalisés en mélangeur interne avec des compositions variables mais du fait de la viscosité de la matrice, des agglomérats sont conservés en quantité importante. La figure 3 montre une cartographie de l'élément magnésium pour des photographies MEB mettant en évidence ces agglomérats.

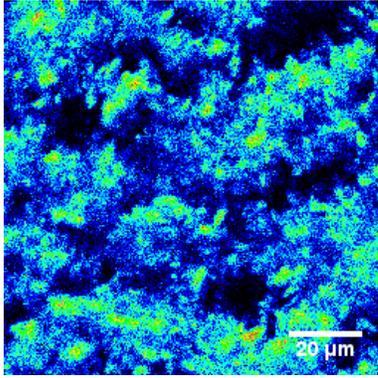


Figure 3: Cartographie de l'élément magnésium (fraction volumique 0.335)

Les mesures de rhéométrie dynamique sont réalisées à 140°C avec un rhéomètre Anton Paar MCR301 .

4. Résultats et discussion

4.1 Différences des modèles

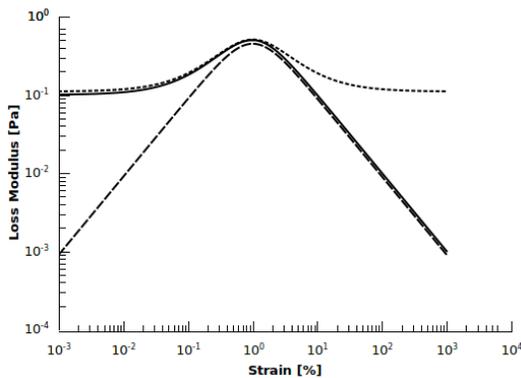


Figure 4: Module de perte (---:Leonov,: avec réorganisations, —: avec réorganisations limitées).

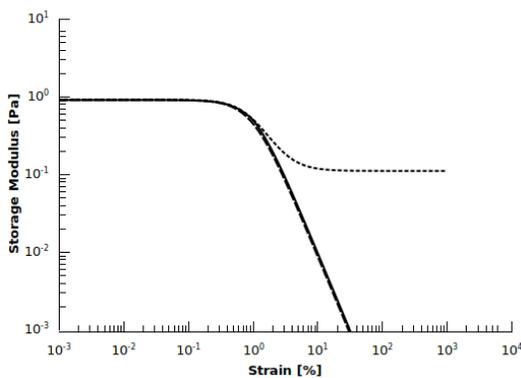


Figure 5: Module de conservation (---:Leonov,: avec réorganisations, —: avec réorganisations limitées).

Les figures 4 et 5 montrent les différences des prédictions des modèles de Leonov, du modèle intégrant la

réorganisation à toutes les déformations et d'un modèle limitant la réorganisation à des déformations inférieures à Z_c .

4.2 Résultats sur le copolymère chargé.

La figure 6 montre les résultats de prédiction pour des balayages en déformation sur le système chargé à fraction volumique 0.252. Le modèle avec réorganisation a été limité à des déformations proches de Z_c . Les valeurs utilisées sont $Z_c=0.005$, $N=20$, $G_p=426\text{kPa}$ et $G_j=700\text{kPa}$.

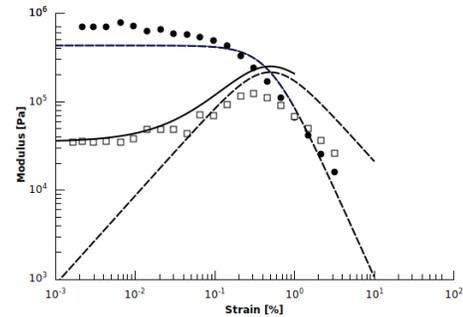


Figure 6: Balayage en déformation à 1 rad/s (---:Leonov,: avec réorganisations, —: avec réorganisations limitées).

5. Conclusion

Les modèles du type Leonov couplant une équation viscoélastique et une équation cinétique permettent de prédire des sous plateaux sur les modules dynamiques pour de systèmes chargés. Le continuum de relaxation est lié à la rupture des agglomérats mais le formalisme peut-être utilisé pour d'autres phénomènes comme la réorganisation interne dans ces agglomérats. Cette modification est proposée ici pour prendre en compte des domaines où les modules sont indépendants de l'amplitude de la déformation lors de balayage en déformation.

Références bibliographiques

- [1] Leonov, A.I. On the rheology of filled polymers. *J. Rheol.*, 34, 1039-1068 (1990).
- [2] Carrot, C., Majesté, J.C., Olalla, B., Fulchiron, R. On the use of the model proposed by Leonov for the explanation of a secondary plateau of the loss modulus in heterogeneous polymer–filler systems with agglomerates. *Rheol. Acta*, 49, 513-527 (2010)

Analyse rhéologique de l'état de dispersion de nanotubes de carbone dans un système époxyde

Maxime PRAS, Jannick DUCHET-RUMEAU, Jean-François GERARD

INSA-Lyon, UMR5223, F-69621 Villeurbanne Cedex

Email : maxime.pras@insa-lyon.fr

Résumé : Pour caractériser l'état de dispersion de nanotubes de carbone dans un polymère, la rhéologie représente une méthode rapide et simple à mettre en œuvre. En effet il est possible d'avoir des informations sur l'état de dispersion des nanocharges dans un polymère à l'état fondu ou dans notre cas un système réactif avant polymérisation grâce à l'étude de grandeurs conventionnelles telles que le module de cisaillement (G' , G'') ou encore la viscosité en régime dynamique. Ainsi, il peut être aisément montré dans des suspensions de nanotubes de carbone que la signature rhéologique est très sensible à l'état de dispersion (nanotubes individuels, agrégats, structures percolantes). En effet, un événement essentiel est celui de la formation un réseau percolant, qui peut intervenir à une faible concentration quand un bon niveau de dispersion sera atteint. Par mesures rhéologiques en régime dynamique, la percolation du système est visualisée par l'apparition d'un plateau pour le module G' aux basses fréquences, module qui présente également une valeur supérieure à celle de G'' . Les lois d'échelle aux dépendances de G' et G'' avec la fréquence peuvent être appliquées pour décrire les structures des gels.

Les suspensions étudiées sont constituées d'un prépolymère époxy de type DGEBA (diglycidyl éther du Bisphénol-A, LY556, Huntsman) et de nanotubes de carbone (Nanotubes multiwall fournis en mélange maître avec DGEBA par Arkema, taux de charge à 25% en poids) à différentes concentrations (de 0 – système non modifié à 3 % en poids). Les mesures rhéologiques sont réalisées sur un rhéomètre AR1000 TA Instruments en mode cône-plan à 25°C. Les suspensions sont placées dans le dispositif rhéologique et 30 minutes de stabilisation sont respectées avant application de la déformation dynamique dans un domaine linéaire. Les observations des morphologies par microscopies optique et électroniques (SEM, TEM) sont quant à elles réalisées sur les nanocomposites après réticulation du prépolymère DGEBA avec un comonomère amine, diaminodiphényl sulfone DDS. On suppose que les états de dispersion ne sont pas modifiés lors de l'étape de polymérisation effectuée suivant un cycle de cuisson bien défini à savoir 2 heures à 150°C puis 3 heures à 220°C.

L'étude s'intéresse à des dispersions réalisées à l'aide d'un appareil Rayneri (pale de dispersion rotative à géométrie optimisée) en considérant des paramètres comme le temps de dispersion (de 0 à 166 heures), la température lors du mélange (-20°C à 80°C), la vitesse de rotation (de 1000 à 2000 tours par minute) et comme indiqué ci-dessus une concentration de nanotubes variant entre 0.1 et 1%.

L'étude rhéologique complétée par les clichés microscopiques nous montre que les paramètres ayant le plus d'influence sont :

- la concentration en nanotubes qui en augmentant, fait fortement augmenter la valeur de G' ainsi que la viscosité
- la température (une dispersion réalisée à température ambiante conduira à un cisaillement local au sein de la matière plus important compte tenu de la plus forte viscosité du milieu et ainsi à une désagrégation des agrégats ou fagots de nanotubes qu'à 80°C)
- le temps de dispersion qui doit cependant être extrêmement grand afin d'obtenir des états de dispersion des nanotubes importants

Mots clés : nanotubes de carbone, dispersion, rhéologie, microscopie, percolation

1. Introduction :

Les composites renforcés par des nanotubes de carbone (NTC) présentent un réel potentiel en terme de renforcement mécanique, d'amélioration de conductivités électrique et thermique des matériaux pour ne citer que ces propriétés qui sont les plus connues à ce jour. Le paramètre déterminant pour obtenir les meilleures performances est l'état de dispersion des nanotubes au sein de la matrice. On sait, en effet, que les nanotubes de carbone ont tendance à s'attirer mutuellement pour former des fagots de nanotubes. Cette attraction est due aux forces

de Van der Waals qui agissent au niveau des parois des nanotubes de carbone. S'il a été prouvé que des nanotubes de carbone correctement dispersés dans une matrice polymère en améliorent plusieurs propriétés, il a également été démontré qu'un mauvais état de dispersion peut dégrader ces mêmes propriétés (renfort mécanique notamment). Par conséquent, la maîtrise de ce paramètre est primordiale dans une optique de contrôle des propriétés du composite.

Pour contrôler l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans un système époxyde, la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (TEM)

est une caractérisation très fiable mais destructive (coupe et microtomie de l'échantillon). L'observation microscopique est de plus réalisée sur le système réticulé présentant un état de dispersion figé. La rhéologie apparaît comme une analyse non destructive et prometteuse pour caractériser l'état de dispersion des nanotubes au cours de l'élaboration des réseaux époxydes en suivant l'évolution des grandeurs conventionnelles comme les modules de cisaillement G' et G'' ou encore la viscosité en régime dynamique. Leur valeur est en effet, très dépendante de l'état de dispersion des nanotubes de carbone en suspension dans un des comonomères. La formation, par les nanotubes, d'un réseau percolant qui peut être atteint même à faible pourcentage [1] en cas de bonne dispersion, se caractérisera par l'apparition d'un plateau pour le module de conservation G' aux basses fréquences et une réponse élastique prépondérante au module de perte [1-4]. Dans cette étude, l'influence de l'outil dispersant (temps de mélangeage, intensité) ou des paramètres comme la température ou le taux de charges, sur la structuration des NTC dans l'un des comonomères du système réactif sera évaluée par l'analyse rhéologique. Autant de paramètres qui, si on a correctement étudié la façon et l'importance avec laquelle ils influent sur la dispersion des nanotubes de carbone, nous permettront d'obtenir un composite de qualité avec un état de dispersion contrôlé

2. Partie expérimentale :

Les suspensions étudiées sont constituées d'un prépolymère époxyde de type DGEBA (diglycidyl éther du Bisphénol-A, LY556, Huntsman) et de nanotubes de carbone (Nanotubes multiwall fournis par Arkema en mélange maître dans la DGEBA, à hauteur de 25% en masse) à différentes concentrations (de 0, système non modifié, à 2 % en poids obtenu par dilution du mélange maître avec le prépolymère). Toutes les suspensions sont réalisées à l'aide d'un appareil Rayneri. Il s'agit d'une pale de dispersion rotative ayant une géométrie optimisée. Les mesures rhéologiques sont réalisées sur un rhéomètre AR1000 TA Instruments en mode cône-plan à 25°C. Un temps de relaxation de 30 minutes est imposé à toute suspension placée sur le dispositif rhéologique avant l'analyse rhéologique. Puis un balayage en déformation à la fréquence fixe de 100 radians par seconde est réalisé afin de définir le domaine linéaire. L'analyse dynamique en fréquence des modules de conservation et de perte est ensuite menée [1-4]. Le comportement à l'écoulement des suspensions est également étudié sur un rhéomètre Anton Paar en mode cône-plan à 25°C en effectuant alors des balayages en contrainte [5]. La viscosité du mélange est ensuite mesurée en fonction de la contrainte appliquée.

Les réseaux époxyde-amine sont élaborés après réticulation par l'ajout d'un durcisseur un comonomère amine, le diaminodiphényl sulfone (DDS). Ce durcisseur est ajouté puis solubilisé à 140°C pendant 30 minutes dans le prémélange composé du comonomère DGEBA et des nanotubes de carbone. La polymérisation s'effectue durant un cycle de cuisson bien défini : 2 heures à 150°C puis 3 heures à 220°C. L'analyse de la dispersion des NTC dans le réseau à l'état solide se fera à l'aide des observations morphologiques par microscopie électronique à balayage (SEM) avec laquelle on atteindra des grossissements permettant d'observer les agrégats de nanotubes et d'en déterminer la taille (jusqu'au μm) et la microscopie électronique à transmission (TEM) qui permettra d'observer les nanotubes de façon individualisée et ainsi d'avoir des informations encore plus précises sur la densité des agrégats et sur la présence ou non de nanotubes individuels en dehors de ceux-ci [2].

On partira d'une suspension référence ayant pour paramètres caractéristiques d'être chargée à hauteur de 1% en masse en nanotubes de carbone et d'avoir été dispersée pendant 20 heures à 2000 tours par minute et à température ambiante.

L'état de dispersion des NTC sera ensuite modulé en fonction des paramètres suivants :

- Taux de charge en nanotubes de carbone (de 0,5 à 2%)
- Temps de dispersion avec le dispositif Rayneri (de 5 à 166 heures)
- Température à laquelle s'effectue le mélange (de -20°C à 80°C)
- Taux de cisaillement (de 500 à 3000 tours par minute)

Lorsque l'on modifie un paramètre, les autres restent alors fixes afin de s'assurer que ce sont seulement les effets du paramètre étudié qui sont observés

3. Résultats et discussion :

-Contrôle de l'état de dispersion des NTC dans une suspension d'époxyde type DGEBA

3.1 Effet du temps de dispersion

Le temps de dispersion est bien évidemment un paramètre ayant beaucoup d'influence sur l'état de dispersion des nanotubes au sein du mélange. De manière intuitive il apparaît logique qu'un temps de dispersion plus long donnera un mélange avec des nanotubes mieux dispersés. En revanche pour obtenir un état de dispersion satisfaisant, celui-ci devra être extrêmement grand et sera d'autant plus efficace que le taux de charge sera grand. Cependant une suspension de 1% de nanotubes de carbone à 25°C

dispersée sous une vitesse de rotation de 2000 tours par minutes pendant 166 heures ne donne toujours pas une dispersion optimale où les nanotubes seraient tous individuellement dispersés.

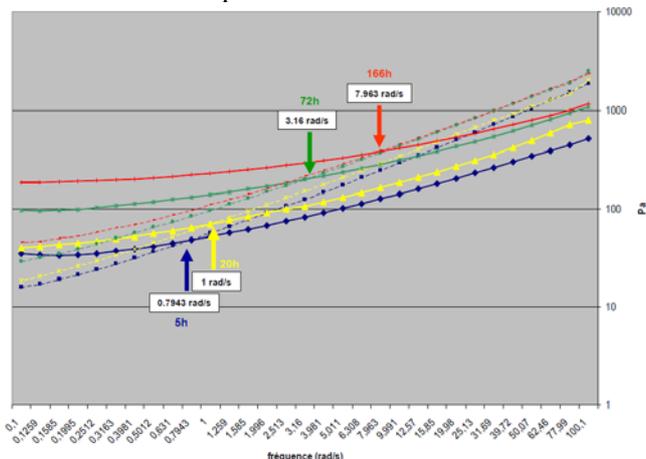


Figure 1. Influence du temps de dispersion sur les modules de conservation G' (en trait discontinu) et de perte G'' (en trait continu épais) lors de balayages en fréquence de 100 à 0.1 rads par seconde à 0.5% de déformation pour des mélanges DGEBA/MWNT (1% en masse). La fréquence à laquelle est atteint le seuil de percolation est indiquée pour chaque mélange. Temps de dispersion : 5 heures (bleu), 20 heures (jaune), 72 heures (vert) et 166 heures (rouge)

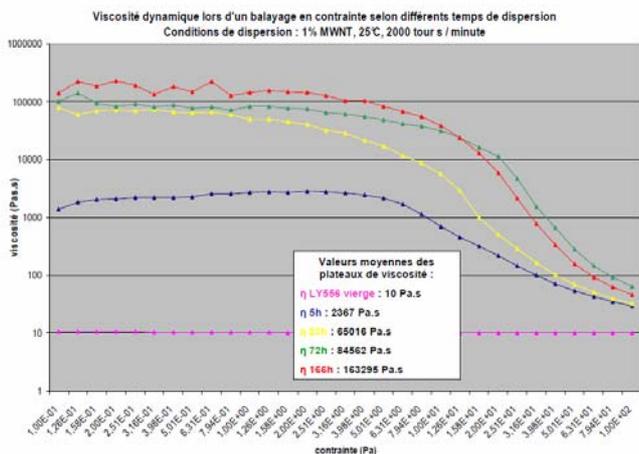


Figure 2. Influence du temps de dispersion sur la viscosité η (Pa.s) lors de balayages en contrainte de 0.1 à 100 Pascals en écoulement pour des mélanges DGEBA/MWNT (1% en masse). La valeur de la viscosité aux faibles contraintes (apparition d'un plateau) est reportée. Temps de dispersion : 5 heures (bleu), 20 heures (jaune), 72 heures (vert) et 166 heures (rouge)

On se rend bien compte en regardant la Figure 1 que si le seuil de percolation apparaît à des fréquences plus élevées (plus ces valeurs sont grandes plus les suspensions ont un caractère « percolant ») [1-4] lorsque l'on augmente le

temps de dispersion, il faut cependant passer de 5 heures à 166 heures pour passer d'une fréquence de percolation autour de 0.8 rads par seconde à 8 rads par seconde. La Figure 2 nous montre également que la viscosité au plateau aux faibles contraintes est de plus en plus élevée avec le temps de dispersion. Cette augmentation viscosité témoigne que les nanotubes de carbone sont mieux dispersés au sein de la suspension. [5]

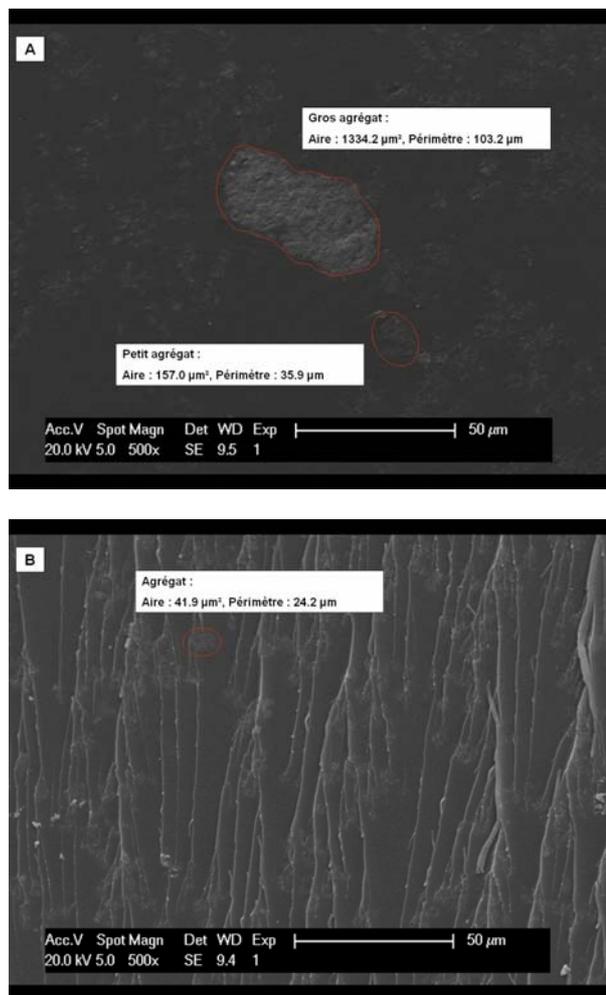


Figure 3. Clichés MEB réalisés sur les réseaux époxyde chargés en MWNT (1% en masse) : A) après un temps de dispersion de 5h ; et B) après un temps de dispersion de 166h. Ces 2 dispersions ont été réalisées à 2000 tours par minutes sur un appareil Rayneri à température ambiante.

Les données rhéologiques ont été corrélées par les clichés de microscopie. La Figure 3 révèle des agrégats de plus grande taille dans le composite ayant été dispersé moins longtemps avant l'ajout du durcisseur. Sur le cliché A, le plus gros agrégat présente une aire de 1334 μm^2 tandis que sur le cliché B (prédispersion pendant 166 heures) les agrégats ont, en moyenne, des aires d'une cinquantaine de μm^2 voire moins.

3.2 Effet du taux de charge

Tout en conservant de faibles taux, l'augmentation du taux de NTC augmente fortement la viscosité de la suspension et ainsi favorise la mise en place d'une plus grande contrainte de cisaillement locale au sein de la suspension durant l'étape de dispersion (avec tous les autres paramètres maintenus fixes). Si la contrainte de cisaillement est plus grande, on aura tendance à observer un phénomène de désagrégation des paquets de nanotubes. Inversement, il est beaucoup plus difficile d'observer ce phénomène dans les mélanges présentant un très faible pourcentage de charge (0,5% par exemple) car la viscosité sera proche de celle du comonomère pur. [4]

3.3 Effet de la température

La température à laquelle s'effectue la dispersion joue également un rôle prépondérant sur la qualité de la dispersion. S'il est indispensable d'avoir une contrainte de cisaillement maximum au sein de la suspension lors de l'étape de dispersion, une augmentation de la température fait fortement baisser la viscosité du mélange faisant par la même occasion diminuer la contrainte de cisaillement local. Des dispersions ont été réalisées à 80°C, 25°C, -5°C et -20°C et fort logiquement il apparaît que les meilleures dispersions sont obtenues à -20°C et les plus mauvaises à 80°C.

3.4 Effet de la vitesse de rotation

La vitesse de rotation de la pale de dispersion influe elle aussi sur l'état de dispersion des nanotubes mais de manière moins prononcée que les autres facteurs. Cependant une dispersion réalisée à 3000 tours par minutes donnera un bien meilleur état de dispersion qu'une dispersion réalisée à 500 tours par minute. Ici encore, l'influence de ce facteur augmentera avec les taux de charge les plus forts. Il faut de plus faire attention à ne pas prendre des vitesses de rotation trop grandes sous peine de dégrader (casser) les nanotubes de carbone.

4. Conclusion et perspectives :

Cette étude a montré que la rhéologie reste un excellent moyen pour caractériser l'état de dispersion de nanocharges au sein d'un nanocomposite. Cette méthode simple, rapide à mettre en œuvre et non destructive nous a permis de définir et de comprendre les paramètres clés influant sur la qualité de la dispersion et leur importance sur celle-ci.

Ainsi à partir des modules de cisaillement G' et G'' déterminés lors de balayages en fréquence et des mesures de viscosité obtenues lors de balayages en contrainte, des informations sur la formation d'un éventuel réseau

percolant par les nanotubes peuvent être obtenues, ce qui aux faibles pourcentages comme ceux utilisés ici, nous permet d'en déduire que les charges sont plutôt bien dispersées. Ces analyses étant par la suite corrélées par l'étude de clichés microscopiques. La percolation caractérisée par rhéologie sera également confirmée par des mesures de conductivité électrique et par cartographie Raman.

En étudiant et en faisant varier quatre paramètres clés séparément (taux de charge, temps de dispersion, température extérieure pendant le mélange, vitesse de rotation de la pale de dispersion), une hiérarchie au niveau de leur impact sur l'état de dispersion des charges dans la suspension peut être établie.

Ainsi les deux paramètres ayant le plus d'impact sont *le taux de charge* [1] et *la température extérieure* au mélange. En effet un taux de charge élevé ainsi qu'une faible température lors de l'étape de dispersion auront tout deux pour effet d'augmenter la viscosité du mélange et donc le taux de cisaillement s'y produisant lors de la rotation de la pale. Ce taux de cisaillement élevé aura quant à lui pour conséquence de désagréger les fagots de nanotubes et conduira donc à terme à un bon état de dispersion. *Le temps de dispersion* joue également un rôle important dans la mesure où lorsque tous les autres paramètres sont équivalents, un temps long de dispersion procurera une meilleure dispersion des nanotubes au sein du comonomère mais il faut attendre des temps de dispersion extrêmement longs afin d'obtenir des dispersions de qualité. *La vitesse de rotation de la pale* de dispersion reste un paramètre important car un mélange réalisé à grande vitesse donnera une dispersion de meilleure qualité mais celle-ci fera s'échauffer le mélange et par conséquent diminuera sa viscosité ce qui peut expliquer que cette vitesse n'influe pas de manière aussi significative que d'autres facteurs. Attention également aux vitesses élevées responsables de la fracture de certains nanotubes de carbone.

[1] Fangming, D. Nanotube networks in polymer nanocomposites : rheology and electrical conductivity, *Macrom.*, 37, 24, 9048-9055 (2004).

[2] Lu, J. *Development of intelligent textiles from conductive polymer composites (CPC) for vapour and temperature sensing*. Thèse de doctorat, University of south Brittany (2009).

[3] Zhou, Z. Preparation and rheological characterization of PMMA functionalized MWNT composites, *Composites science and technology*, 67, 9, 1861-1869 (2007).

[4] Abdel Goad, M. Rheological characterization of melt processed polycarbonate-MWNT composites, *J. of non-newtonian fluids mechanics*, 128, 1, 2-6 (2005).

[5] Le Pluart, L. *Nanocomposites Epoxyde / amine / montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. Thèse de doctorat, LMM, Ecole doctorale de Lyon (2002)

Influence des éthers de cellulose sur la viscosité de suspensions minérales concentrées

C. Brumaud¹, R. Baumann², M. Schmitz² et N. Roussel¹

¹ Université Paris-est, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
² Dow Chemicals.

Résumé : Les éthers de cellulose sont des polymères dérivés de la cellulose, appartenant à la famille des polysaccharides. Ils sont employés dans de nombreuses applications industrielles dans les secteurs de l'alimentation, de la médecine, de la cosmétique ou de la construction. Bien que la production de ces polysaccharides soit maîtrisée, le rôle qu'ils jouent dans des mélanges industriels complexes n'est pas encore maîtrisé. Leur utilisation reste ainsi majoritairement empirique. Dans ce travail, les conséquences de l'addition d'éthers de cellulose sur les propriétés rhéologiques de suspensions minérales concentrées sont étudiées. Nous montrons que ces polymères d'un rayon de giration de quelques dizaines de nanomètres s'adsorbent partiellement sur les particules minérales. La fraction de polymère restant en solution permet d'augmenter la viscosité du fluide interstitiel et d'améliorer la stabilité du mélange. L'augmentation de viscosité de la suspension qui devrait résulter de l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel est tempérée par l'apparition de forces répulsives de déplétion. Ces forces ont pour conséquences de diminuer les contacts frictionnels entre particules minérales. Ce travail met en valeur l'influence de la masse molaire et du degré de substitution de ce type de polymères sur ces phénomènes. Il est illustré par des mesures sur des suspensions cimentaires.

Mots-clé : Ethers de cellulose, viscosité, adsorption, déplétion répulsive

1. Introduction

Les éthers de cellulose font partie de la famille des polymères bio-sourcés [1]. Leurs applications industrielles sont très variées mais, de manière générale, ces molécules constituent une des méthodes les plus efficaces pour augmenter la viscosité d'une solution. Dans le cas d'une utilisation dans une suspension concentrée, ils permettent, en augmentant la viscosité du fluide interstitiel, une amélioration de la stabilité du mélange. Même si les phénomènes impliqués ont été peu étudiés dans la littérature, ces polymères affectent aussi de manière non triviale la viscosité macroscopique du mélange.

Nous montrons ici que ces polymères s'adsorbent partiellement sur les particules. Les polymères restant en solution permettent d'augmenter la viscosité du fluide interstitiel et d'améliorer la stabilité du mélange. L'augmentation de viscosité du mélange qui devrait résulter de l'augmentation de la viscosité interstitielle est tempérée par l'apparition de forces inter-particulaires répulsives de déplétion. Ces forces ont pour conséquence de diminuer les contacts frictionnels entre particules.

2. Constatation expérimentale

A titre d'illustration de la complexité du système formé par une suspension dense de grains minéraux dans une

solution d'éthers de cellulose, nous comparons, sur les figures 1 et 2, les effets de l'introduction de 0.4% (en masse) d'un éther de cellulose sur la viscosité d'eau distillé à 20°C et sur le comportement d'une pâte minérale concentrée.

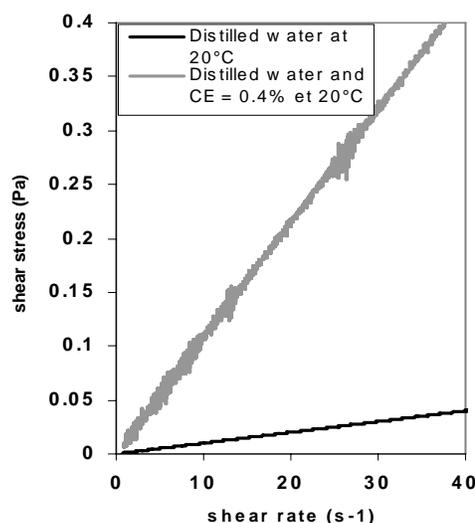


Fig. 1. Effet de l'introduction de 0.4% (en masse) d'un éther de cellulose sur la viscosité d'eau distillé à 20°C.

Nous nous focalisons ici sur la dissipation visqueuse dans chacun des deux systèmes. Elle correspond en première approximation à la viscosité Newtonienne de la solution d'éthers et à la viscosité plastique du matériau de Bingham que forme la pâte adjuvantée.

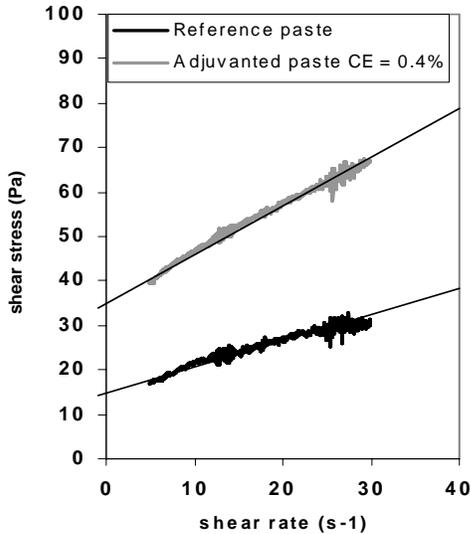


Fig. 2. Effet de l'introduction de 0.4% (en masse) d'un éther de cellulose sur le comportement rhéologique d'une pâte minérale.

Dans le cas d'une suspension de particules rigides non colloïdales dans un fluide visqueux Newtonien [2], la dissipation visqueuse se concentre dans des zones de fluide fortement cisailées entre les particules et il est possible d'écrire :

$$\mu = \mu_0 f(\phi) \quad (1)$$

où μ est la viscosité macroscopique du mélange, μ_0 est la viscosité du fluide interstitiel et $f(\phi)$ est une fonction croissante de la fraction volumique en particules ϕ .

Il semble donc naturel d'anticiper une augmentation similaire de la viscosité du mélange et de la viscosité du fluide interstitiel lors de l'ajout de polymère. Or, les résultats des Fig. 1 et 2 montrent que, lorsque la viscosité de la solution interstitielle est multipliée par un facteur 10, la viscosité plastique de la pâte n'est, elle, multipliée que par un facteur 2.

3. Analyse

Nous montrons dans ce travail que les parties hydrophobes du polymère engendre une adsorption non négligeable sur les grains minéraux (cf. Fig. 3). A cause de cette adsorption, la concentration en polymère dans le fluide interstitiel est inférieure à celle attendue et, en conséquence, l'augmentation effective de viscosité du fluide interstitiel est fortement inférieure à celle qui peut

être déduite du dosage initial en polymère dans le mélange.

Nous montrons, par ailleurs, que, dans ces systèmes très concentrés de particules non sphériques tout comme dans les milieux granulaires secs [3], la contribution des contacts entre grains à la viscosité macroscopique n'est pas négligeable. Cependant, les éthers de cellulose de la solution interstitielle génèrent entre les particules des forces répulsives de déplétion qui diminuent le nombre de contacts dans le mélange en écoulement réduisant ainsi leur contribution à la viscosité macroscopique (Cf. Fig. 3) [4]. D'un point de vue pratique, les conséquences de l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel permettant d'améliorer la stabilité des mélanges sur la viscosité du mélange sont ainsi tempérées par ces forces de déplétion.

Enfin, nous mettons en avant dans ce travail l'influence de paramètres moléculaires tels que masse molaire et degré de substitution sur ces phénomènes. L'ensemble de ces résultats est illustré par des mesures sur des pâtes cimentaires.

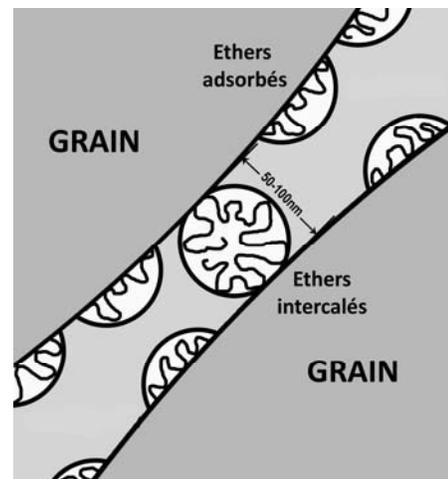


Fig. 3. Ethers de cellulose adsorbés et intercalés dans une suspension minérale concentrée.

4. Références

- [1] Clasen C., Kulicke W.-M., Prog. Polym. Sci., 26, 1839-1919 (2001).
- [2] Ovarlez, G., Bertrand, F., Rodts, S., J. Rheol., 50, 259-292, (2006).
- [3] Coussot, P., Rheometry of Pastes, Suspensions, and Granular Materials, John Wiley & Sons, 2005.
- [4] Lombois-Burger, H., Colombet, P., Halary, J.L., Van Damme, H., Cem. Concr. Res., 38, 1306-1314, (2008).

Analyses de texture de biscuits secs commerciaux

M. Raitière, G. Della Valle, L. Chaunier, H. Chiron, A-L. Réguerre

INRA, UR 1268 Biopolymères, Interactions & Assemblages (BIA), Nantes, France, Email: dellaval@nantes.inra.fr

Résumé : L'évaluation de la texture des aliments requiert des méthodes robustes susceptibles d'être utilisées comme Standard Operating Procedure, SOP. Dans le cadre du projet européen Design of REAListic Model foods (DREAM) qui a pour objectif de développer des modèles structuraux d'aliments susceptibles d'être utilisés pour des études nutritionnelles, toxicologiques ou sensorielles, les biscuits secs ont été choisis comme produit modèle. Différents essais rhéologiques sont sélectionnés afin d'évaluer leur texture.

Mots-clé : biscuits, texture, indentation, analyse en composantes principales

1. Introduction

Outre ses propriétés gustatives, la principale caractéristique d'un biscuit est sa texture, qui réunit l'ensemble des propriétés mécaniques et de structure d'un aliment, et fait appel aux récepteurs mécaniques, tactile, auditif et visuel. Comme de nombreux produits céréaliers (pains, céréales petit-déjeuner) les biscuits peuvent être modélisés comme des mousses solides dont la texture peut être prédite à partir de leur densité, propriétés mécaniques intrinsèques et structure alvéolaire.

Plusieurs méthodes et valeurs caractéristiques peuvent être utilisées pour mesurer les propriétés rhéologiques d'un biscuit. Les industriels utilisent comme Standard Operating Procedure (SOP) des tests mécaniques, basés sur la compression avec un indenteur à bout plat ou conique. Deux variables sont mesurées : l'aire sous la courbe force/déplacement $F(d)$, qui fournit une indication de la fermeté, et le nombre de pics correspondant à des fractures au cours de la compression, qui permet d'évaluer la croustillance. Les articles scientifiques font plutôt référence à la flexion 3 points qui permet de déterminer le module de flexion, la contrainte et la déformation à la rupture [1, 2, 3]. Cependant, ce test n'est pas adapté à des biscuits de formes variées. Pareyt et al. [4] déterminent le maximum de la force après 50 % de déformation à l'aide d'un système avec indenteur à bout plat de grand diamètre (25 mm), pour évaluer la dureté du biscuit. La mesure de la texture de biscuits résulte d'un compromis entre test rhéologique rigoureux et test robuste ayant un caractère prédictif des propriétés sensorielles. Afin de déterminer la méthode la plus adaptée pour définir une SOP, différents essais rhéologiques : compression plateau, indentation et multi-indentation, sont appliqués à une sélection de biscuits commerciaux ; la répétabilité et le pouvoir discriminant de chaque méthode sont ensuite comparés.

Au préalable, 9 types de biscuits commerciaux sont sélectionnés de façon à couvrir l'espace produit le plus large possible et à disposer des comportements rhéologiques les plus divers. Enfin les liens entre les propriétés mécaniques issues des différentes méthodes et les autres caractéristiques des biscuits sont étudiés afin de mettre en évidence des corrélations.

2. Matériels et méthodes

2.1 Sélections des échantillons

A partir des paramètres de composition (farine de blé, 44-70 %, matière grasse MG, 4-28 % et matière sucrante MS, 9-40 %), de la masse volumique évaluée à l'aide d'un pied à coulisse ($\rho = 0,26-0,67 \text{ g/cm}^3$) et de la couleur au centre du biscuit mesurée par un chromamètre ($L^*a^*b^*$), une analyse en composantes principales, ACP, est réalisée pour seize biscuits commerciaux et la carte de ressemblance représentée sur la figure 1. Cette carte permet de déterminer des groupes de biscuits aux caractéristiques proches, au sein duquel seul un type de biscuit sera sélectionné.

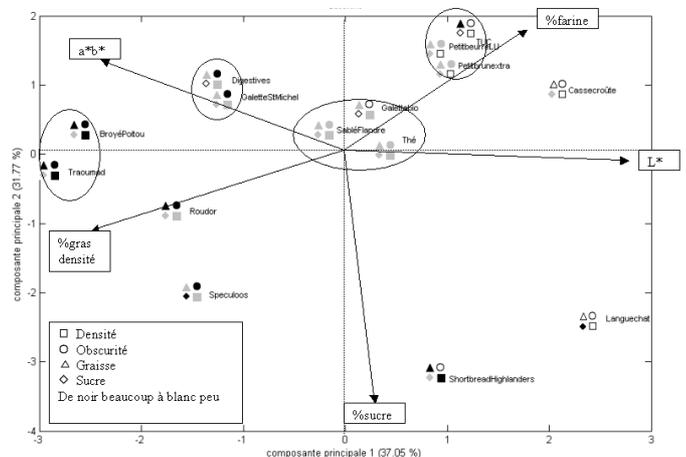


Figure 1 : classement des échantillons par l'ACP

Tout en gardant la diversité des produits, cette démarche conduit à ne garder que neuf biscuits dont les éléments de composition et masse volumique sont indiquées au Tableau 1.

Biscuits	M. grasses (%)	Farine (%)	MS (%)	Masse vol. g/cm ³
Broyé du P.	24	55	20	0,67
Shortbread	28	48	24	0,64
Speculoos	19	44	37	0,49
Petit Beurre	11	68	20	0,38
Galette bio	19	64	17	0,58
Digestive	20	65	15	0,52
Casse-croûte	4	69	27	0,26
Roudor	27	50	24	0,53
Langue de chat	9	50	40	0,36

Tableau 1 : Composition et masse volumique des biscuits étudiés.

Dans ce qui suit, les échantillons seront désignés par leur nom commercial.

2.2 Mesure des propriétés rhéologiques

Les essais ont été réalisés avec le capteur de force 2511-317 de marque Instron. Pour tous les essais, la vitesse de la traverse est de 20 mm/min, les données sont collectées pour chaque pas de 0,02 mm, et la mesure est répétée 6 fois sur 6 biscuits différents. Avant de commencer toute expérience, la machine est préchauffée au moins 30 min. Trois types de cellules de compression sont utilisés. Elles sont représentées sur la figure 2.



Figure 2 : Les trois types de cellules de compression utilisées : plateau, indenteur ou poinçon, multi-indentation.

Le plateau de compression a un diamètre de 11,8 cm et le capteur fonctionne dans la gamme [0 ; 500N] ; la compression est stoppée quand la force dépasse 500 N. L'indenteur à bout plat a un diamètre de 2 mm et le capteur est utilisé dans la gamme [0 ; 100 N]; l'indentation est réalisée au centre du biscuit et les essais sont stoppés à 1 mm de la base. Enfin, le multi-indenteur est muni de quatre indents à bout plat de 3 mm de diamètre formant un rectangle de 10 mm sur 18 mm, et le capteur est utilisé dans la gamme [0 ; 100 N]. La multi-indentation est réalisée au centre des biscuits, et l'essai est stoppé après 4 mm de pénétration dans le biscuit.

Les résultats en indentation sont exprimés en fonction de la force et du déplacement $F(d)$; en compression, la contrainte

remplace la force pour prendre en compte les différences de surface d'application de la force. Chaque résultat est représenté comme la moyenne des 6 mesures réalisées, et l'erreur indiquée est égale à l'écart type. Plusieurs variables sont calculées pour chaque méthode: la pente initiale P_i (N/mm), la force maximale F_m et l'aire sous la courbe pour un déplacement constant, A_d . P_i représente la rigidité du biscuit, elle est calculée entre 0 et 0,3 mm de déplacement. Ces bornes sont choisies de façon à avoir un nombre raisonnable de points tout en évitant au maximum les premiers décrochages dus aux fractures dans le biscuit. F_m , qui représente la dureté du biscuit, force nécessaire pour atteindre une déformation donnée [5], est relevée entre 0 et 3 mm de déplacement. Enfin, A_d (J), représente l'énergie nécessaire pour progresser dans le biscuit. Elle est calculée avec la méthode des trapèzes de 0 à 2 mm de déplacement. Les bornes sont choisies de façon à avoir un compromis entre le nombre de points et le moment où certains biscuits se fendent sous la contrainte. La figure 3 récapitule les paramètres calculés.

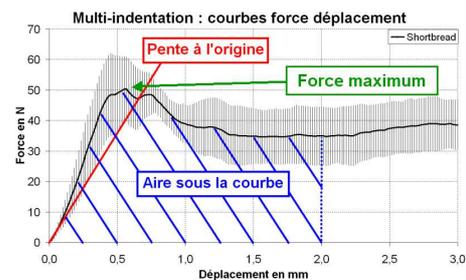


Figure 3 : Exemple de courbe d'indentation et variables caractéristiques extraites (P_i , F_m , A_d).

La répétabilité est évaluée par le calcul de la moyenne des écarts types relatifs de chaque mesure, ec . Le pouvoir discriminant dépend des écarts types et de la dispersion des données, il est évalué par la valeur de l'écart type relatif moyen et par le coefficient de variation, C_v , qui est choisi comme critère de dispersion (rapport de l'écart type des données sur la moyenne).

3. Résultats

3.1 Essais rhéologiques

Les courbes en compression plateau sont caractérisées par une augmentation constante de la contrainte pendant le déplacement. Plus la pente est importante plus le biscuit est rigide. Pour les deux types d'indentation, les courbes comportent deux phases : augmentation linéaire de la force, et stagnation ou effondrement, ce qui conduit à trois types de textures caractéristiques qualifiées de craquante, dure et friable (figure 4). En termes sensoriels, les professionnels qualifient de « craquant » les biscuits ayant un P_i élevé, de

« dur » ceux ayant un Fm et Ad élevés, inversement un biscuit ayant des faibles valeurs de Fm et Ad sera « friable » [6].

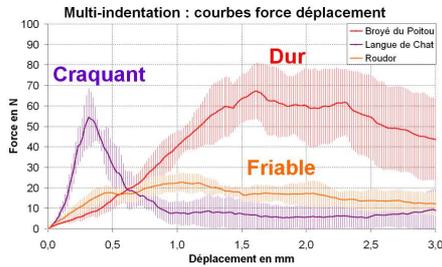


Figure 4 : les 3 types de texture observés en indentation (multiple ici).

Les valeurs des Pi pour les essais avec les différentes cellules sont représentées sur la figure 5.

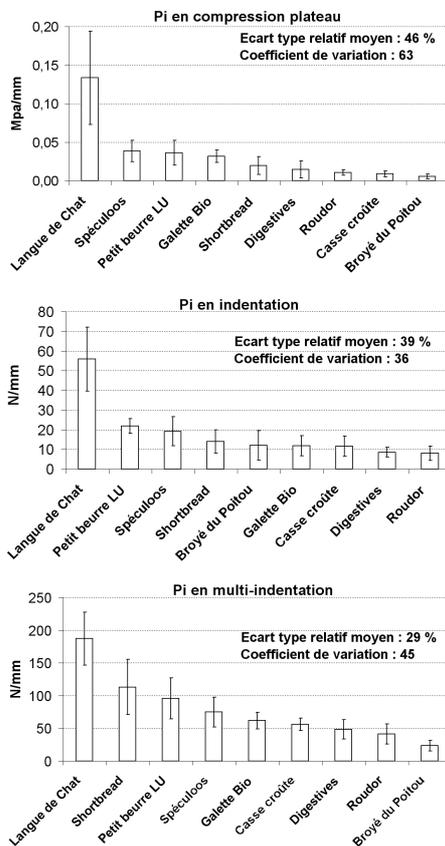


Figure 5 : Valeurs de Pi pour les 3 types de cellule d'essai

Le classement des échantillons en fonction de cette variable Pi est semblable pour les trois types de cellule de compression, les corrélations linéaires entre les Pi sont toutes supérieures à $R^2=0,80$. Les écarts types sont les plus faibles en multi-indentation (29 %) et les plus importants en compression plateau (46 %). Pour le calcul du coefficient de variation le langue de chat n'a pas été pris en compte, la valeur très élevée de Pi en comparaison aux autres fausse

l'évaluation de la dispersion. Le meilleur coefficient de variation est obtenu avec la compression plateau (63), puis la multi-indentation (45). En compression plateau, seul Pi permet de caractériser les courbes des échantillons ; en revanche, en indentation simple et multiple les valeurs de Fm sont déterminées sur la figure 6.

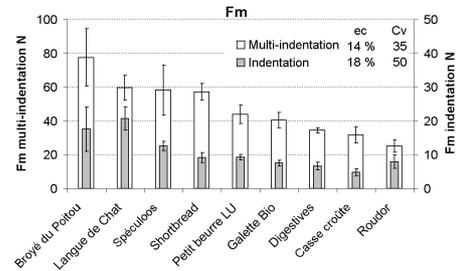


Figure 6 : valeurs de Fm en indentation et multi-indentation

Cette variable conduit à des classements très proches entre indentation simple et multiple, avec des écarts types plus faibles en multi-indentation (14% contre 18%) et un meilleur coefficient de variation en indentation simple (50 contre 35). La figure 7 représente les résultats obtenus pour Ad.

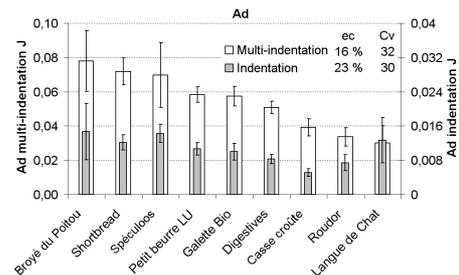


Figure 7 : Valeurs de Ad en indentation et multi-indentation

Les classement des échantillons établis par les deux méthodes, pour la variable Ad sont très proches, sauf pour le Langue de chat qui fait partie des biscuits les plus forts en indentation simple et des plus faibles en multi-indentation. Les écart types et le coefficient de variation sont meilleurs en multi-indentation (16 % et 32 contre 23 % et 30).

La compression apporte moins d'information sur les échantillons, mais elle permet de mettre en évidence la rigidité des biscuits grâce à la pente, de la façon la plus discriminante (coefficient de variation le plus important). Les deux méthodes d'indentation permettent d'avoir les mêmes informations que la compression dans la première partie de la courbe tout en fournissant des informations sur la fermeté du biscuit dans la deuxième partie. La multi-indentation offre les plus faibles écart types et donc la meilleure répétabilité. Les coefficients de variations sont aussi meilleurs ou très proche par rapport à l'indentation

simple, combiné avec les plus faibles valeurs des écarts types, la méthode offre le meilleur pouvoir discriminant. La multi-indentation est la plus adaptée pour mettre en évidence les différentes propriétés rhéologiques des biscuits et définir une SOP.

3.2. Etude des corrélations

Une ACP a été réalisée avec les variables : masse volumique, % MG, % MS, % farine et les valeurs de Pi Ad et Fm issue des 3 types de compressions. Le cercle de corrélation sur la figure 8 a été obtenu.

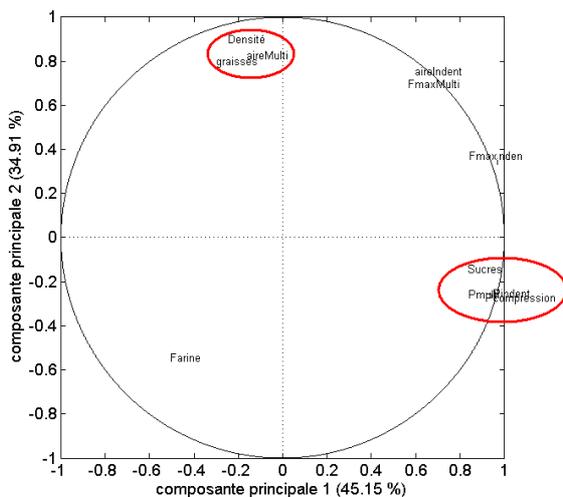


Figure 8 : cercle de corrélation de l'ACP.

Les deux composantes principales expriment 80 % des variations entre individus. Toutes les variables ont leurs propriétés très bien prises en compte par les composantes, seul le % farine est moins bien représenté ; ce paramètre ne doit donc pas être prépondérant pour décrire la variabilité des comportements obtenus. La composante 1 est corrélée à plus de 80 % avec les pentes, le % MS et la force max en indentation. La composante 2 est corrélée avec la masse volumique, les aires et le % MG. Plusieurs corrélations sont observées : les masses volumiques, % MG et l'aire en multi-indentation sont bien corrélées d'une part, ainsi que le % MS et les trois variables pente, d'autre part. Toutefois, aucune corrélation satisfaisante n'est obtenue entre la masse volumique et les propriétés mécaniques ce qui suggère un rôle important des propriétés mécaniques intrinsèques, en raison de la variation de composition, et un rôle important de la structure alvéolaire en raison de la diversité des procédés de fabrication.

L'accroissement de masse volumique avec la teneur en MG est relié au phénomène d'étalement du biscuit observé lors de la cuisson, phénomène exacerbé pour les produits de type « cookie ». Les matières grasses semblent apporter de

la fermeté. En revanche, les MS apportent de la rigidité par leur caractère vitreux et leur rôle structurant dans les biscuits, dont elles occupent la phase continue [7]. Pente et aires sous la courbe en multi-indentation sont fortement décorrélées, ce qui confirme que ces deux variables apportent des informations complémentaires.

4. Conclusion

La comparaison des résultats obtenus avec les 3 cellules de compression sur des biscuits commerciaux a permis de choisir la méthode la plus adaptée pour rendre compte des trois principales caractéristiques de texture des biscuits : craquant, dur et friable. La multi-indentation donne les meilleurs résultats avec une meilleure répétabilité et un bon pouvoir discriminant. L'ACP réalisée entre les variables rhéologiques, issue des essais de compression, et la composition et la densité des biscuits montrent que le test de multi-indentation semble bien adapté pour relier les propriétés rhéologiques à des aspects sensoriels tout en limitant les inconvénients liés à la variabilité des produits. En outre, ces résultats ouvrent la voie à des relations avec la structure alvéolaire, qui pourraient ensuite être déterminée par tomographie RX. Le test de multi-indentation pourra donc être utilisé dans la suite du projet pour évaluer les textures de biscuits dont la composition aura été modifiée par l'addition de fibres, la diminution des matières sucrantes et des matières grasses.

5. Références bibliographiques

[1] Baltasvias, A., A. Baltasvias, A. Jurgens, T. van Vliet. "Fracture Properties of Short-Dough Biscuits: Effect of Composition" *Journal of Cereal Science* 29 : 235-244 (1999)

[2] Baltasvias, A., A. Baltasvias, A. Jurgens, T. van Vliet. "Properties of Short-Dough Biscuits in Relation to Structure" *Journal of Cereal Science* 29 : 245-255 (1999)

[3] Saleem, Q., R.D. Wildman, J.M. Huntley, M.B. Whitworth. "Material properties of semi-sweet biscuits for finite element modelling of biscuit cracking" *Journal of Food Engineering* 68 : 19-32 (2005)

[4] Pareyt B., F. Talhaoui, G. Kerckhofs, K. Brijs, H. Goesaert, M. Wevers, Jan A. Delcour. "The role of sugar and fat in sugar-snap cookies: Structural and textural properties" *Journal of Food Engineering* 90 : 400-408. (2009).

[5] Steffe, J.F. "Rheological Methods in Food Process Engineering (Freeman press, USA, 1996).

[6] P. Brunet. Alliance 7. Communication personnelle. Juillet 2010.

[7] Chevallier, S. "Modifications structurales des pâtes biscuitières au cours de la cuisson interactions physico-chimiques des constituants" Thèse doctorat. ENSIAA, France. 131p. (1998)

GFR 2010 - RHEOLOGIE DES MATERIAUX NANOSTRUCTURES**Liste des Participants**

Nom	Prénom	Adresse E-mail	Organisation
AGATHON	Cécile	cecile.agathon@veolia.com	Veolia
ALLAL	Ahmed	ahmed.allal@univ-pau.fr	Université de Pau
ANDRIOLA SILVA BRUN	Amanda	andriola@genethon.fr	Genethon
AUBRY	Thierry	thierry.aubry@univ-brest.fr	Université de Bretagne Occidentale
AUTIN	Laura	laura.autin@hotmail.fr	Université Lyon 1-IMP
AVENDANO	Jorge	jorge-antonio.avendano-benavides@ifp.fr	CNRS/LCPC/ENPC
AVRIL	Florence	florence.avril@gmail.com	Université Lyon 1 -IMP
BABAU	Maud	babau@insa-toulouse.fr	LISBP
BAHLOULI	Mohamed ilies	mbahlouli@unistra.fr	IMFS
BARAVIAN	Christophe	christophe.baravian@ensem.inpl-nancy.fr	Université de Lorraine
BARRAT	Jean-louis	jean-louis.barrat@univ-lyon1.fr	Université Lyon 1- LPMCN
BARRES	Claire	claire.barres@insa-lyon.fr	INSA de LYON
BAUDIER	Fabien	fabien.baudier@adm.univ-lyon1.fr	Focal
BECU	Lydiane	becu@univ-metz.fr	Université de Metz-LPMD
BLANCKAERT	Julien	julien.blancaert@etu.univ-lyon1.fr	Université Lyon 1-IMP
BOSSARD	Frédéric	frederic.bossard@ujf-grenoble.fr	Université de Grenoble
BOSSIS	Georges	Bossis@unice.fr	CNRS
BOUCENNA	Imane	imane.boucenna@univ-paris-diderot.fr	Université Paris Diderot-Paris 7
BOUDISSA	Nassima	cherfnassim@yahoo.fr	Université de Boumerdes
BOUFARGUINE	Majdi	majdi.boufarguine.etu@univ-lemans.fr	Université du mans
BOUHAROUN	Samir	sbouharoun@yahoo.fr	LGCGE
BOUJLEL	Jalila	boujlel@lcpc.fr	LMSGC, UR Navier
BOURAS	Rachid	bouras-rachid@mail.umt.dz	UMMTO
BOUSTINGORRY	Pascal	pascal.boustingorry@chryso.com	CHRYSO
BROBOANA	Diana	diana_broboana@yahoo.fr	University Politehnica Bucharest
BRUMAUD	Coralie	coralie.brumaud@lcpc.fr	Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
CALLE	Samuel	samuel.calle@univ-tours.fr	INSERM U930 - CNRS ERL 3106
CARROT	Christian	Carrot@univ-st-etienne.fr	Université de Saint Etienne-IMP
CASSAGNAU	Philippe	philippe.cassagnau@univ-lyon1.fr	Université Lyon 1-IMP
CASTELLANI	Romain	romain.castellani@cea.fr	CEA
CHARMAN	Maxime	m.charman@emac.fr	IPREM-EPCP
CHATEAU	Xavier	Chateau@lcpc.fr	LCPC / Laboratoire Navier
CHAUDEMANCHE	Cyril	cyril.chaudemanche@yoplait.fr	Yoplait

CHAUNIER	Laurent	chaunier@nantes.inra.fr	INRA
CHEVALIER	Thibaud	thibaud.chevalier2@lcpc.fr	LCPC
CHOPLIN	Lionel	lionel.choplin@ensic.inpl-nancy.fr	Nancy Université
CLOITRE	Michel	michel.cloitre@espci.fr	ESPCI-CNRS
COBLAS	Daniela	daniela.coblas@yahoo.com	Politehnica University Bucharest
COUSSOT	Philippe	lise.adela@laposte.net	LCPC / Laboratoire Navier
CRIE	Alice	alice.crie@mines-paristech.fr	CEMEF MINES-Paristech
CRUZ	Camilo	camilo.cruz@ensam.eu	Arts et Métiers ParisTech
CUER	Frederic	frederic.cuer@cea.fr	CEA
DARGERÉ	Nicolas	nicolas.dargere@wanadoo.fr	Université Lyon 1-IMP
DAUX	Virgile	virgile.daux@univ-st-etienne.fr	Université de St Etienne-IMP
DE VIGUERIE	Laurence	laurence.deviguerie@gmail.com	IESL-FORTH
DECRUPPE	Jean-paul	decruppe@univ-metz.fr	Université de Metz-LPMD
DEFONTAINE	Marielle	marielle.defontaine@univ-tours.fr	Université de Tours - INSERM U930
DELACOURT	Julie	julie.delacourt@chanel-corp.com	Chanel Parfums Beauté
DELLA VALLE	Guy	Guy.Della-valle@nantes.inra.fr	INRA
DEPIEDS	Michel	michel.depieds@rheoservice.com	Trilogica Service GMBH
DERAIL	Christophe	christophe.derail@univ-pau.fr	Université de PAU - IPREM
DIB JAWHAR	Marie-claire	marie-claire.dib@hotmail.fr	Université Lyon 1-IMP
DOMENECH	Trystan	trystan.domenech@mines-paristech.fr	Mines ParisTech - CEMEF
DUCOURET	Guylaine	guylaine.ducouret@espci.fr	CNRS-ESPCI
DUNCAN	John	johnd@triton-technology.co.uk	Triton Technology Limited
DUPUIS	Dominique	d.dupuis@uha.fr	ENSISA
EL KISSI	Nadia	nadia@ujf-grenoble.fr	CNRS
FABRE	Alexandra	alexandra.fabre-exterieur@eu.rhodia.com	RHODIA/UMR CNRS
FAMELART	Marie-Hélène	marie-helene.famelart@rennes.inra.fr	INRA
FIORENTINO	Brice	brice.fiorentino@gmail.com	Université Lyon 1-IMP
FRAISSE	Frederic	frederic.fraisse@malvern.com	Malvern
FULCHIRON	René	rene.fulchiron@univ-lyon1.fr	Université Lyon 1-IMP
GALINDO-GONZALEZ	Cecilia	cecilia.galindo-gonzalez@univ-paris-diderot.fr	Universite Paris Diderot-Paris 7
GERARD	Jean-François	jfgerard@insa-lyon.fr	INSA Lyon-IMP
GIRARD	Vincent	vincent.girard@ensic.inpl-nancy.fr	ENSIC
GOLDSCHMIDT	Benoît	bgoldschmidt@groupe-bel.com	Fromagerie Bel
GRAMPEIX	Guillaume	guillaume.grampeix@lcpc.fr	LCPC
GUAZZELLI	Elisabeth	elisabeth.Guazzelli@polytech.univ-mrs.fr	CNRS
GUEYE	Abdoulaye	abdoulaye.gueye@insa-lyon.fr	INSA de Lyon
GUIBILLON	Sylvain	sylvain.guibillon@anton-paar.com	Anton

GUILEMIN	Jean-philippe	Jean-Philippe.Guillemin@ensic.inpl-nancy.fr	CEA
GUIMONT	Aline	aline.guimont@gmail.com	Université Lyon 1-IMP
HABOUZIT	Damien	habouzit@crpp-bordeaux.cnrs.fr	CRPP/CNRS
HAMDI	Khalil	khalil.hamdi@ifpenergiesnouvelles.fr	IFP Energies Nouvelles
HENAUT	Isabelle	isabelle.henaut@ifpenergiesnouvelles.fr	IFP Energies Nouvelles
HOT	Julie	julie.hot@lcpc.fr	LCPC
INOUBLI	Raber	raber.inoubli@arkema.com	ARKEMA - GRL
ISRAEL	David	disrael@tainstruments.com	TA Instruments
JEGO	Florent	florent.jego@thermofisher.com	Thermofisher
KACI	Salah	Kaci_salah@yahoo.fr	Université de Tiziouzou
KERMAREC	Andie	kermarec@crpp-bordeaux.cnrs.fr	CNRS
KESTELOOT	Régis	r.kesteloot@mac.com	Régis Kesteloot Conseil
KUZHIR	Pavel	kuzhir@unice.fr	Universite de Nice
LABAUME	Isabelle	isabelle.labaume@univ-brest.fr	Université de Brest - LIMATB
LAMNAWAR	Khalid	khalid.lamnawar@insa-lyon.fr	INSA de LYON
LANOS	Christophe	christophe.lanos@univ-rennes1.fr	Université de Rennes-GCGM
LE NY	Yann	yann.leny@anton-paar.com	Anton
LEONARDI	Frederic	frederic.leonardi@univ-pau.fr	Université de Pau-IPREM
MAAZOUZ	Abderrahim	Abderrahim.maazouz@insa-lyon.fr	INSA de LYON-IMP
MAGNET	Cécilia	cecilia.mag@wanadoo.fr	Université de Nice Sophia Antipolis
MAJESTE	Jean-charles	majeste@univ-st-etienne.fr	Université de Saint Etienne-IMP
MANSOUR	Sabria- malika	mansabri2002@yahoo.fr	Université Boumerdes
MARCHAL	Philippe	Philippe.Marchal@ensic.inpl-nancy.fr	CNRS
MARTIN	Gregory	gregory.martin@hutchinson.fr	Hutchinson SA
MARTINO	Eric	eric.martino@lamy-rheometres.fr	Lamy Rheometres
MARTINOTY	Philippe	philippe.martinoty@ldfc.u-strasbg.fr	CNRS
MAVELIL SAM	Rubie	rubie.mavelilsam@agroparistech.fr	AgroParisTech
MELIS	Flavien	flavien.melis@univ-lyon1.fr	Université Lyon 1-IMP
MEUNIER	Gérard	meunier@formulaction.com	Formulaction
MEYER	Claire	claire.meyer@u-picardie.fr	Université de Picardie
MICHON	Camille	camille.michon@agroparistech.fr	AgroParisTech
MILLECAMPS	Danielle	dmillecamps@rd.loreal.com	L'Oréal
MORANCAIS	Jean-luc	jlmorancais@rd.loreal.com	L'Oréal Recherche et Innovation
MORINI	Romain	morini@unice.fr	Université de Nice-LPMC
MOUAZEN	Mouhamad	mouhamad.mouazen@cea.fr	CEA Marcoule
MOURCHID	Ahmed	ahmed.mourchid@univ-paris-diderot.fr	CNRS
MULLER	René	rene.muller@unistra.fr	Université de Strasbourg

NARITA	Tetsuharu	tetsuharu.narita@espci.fr	ESPCI-PPMD
OVARLEZ	Guillaume	Heldi@hotmail.fr	LCPC / Laboratoire Navier
PEITI	Christian	christian.peiti@mines-paristech.fr	CEMEF Mines ParisTech
PELISSIER	Vincent	vincent.pelissier@fr.michelin.com	Michelin
PHILIPPE	Adrian-marie	adrian-marie.philippe@ensem.inpl-nancy.fr	ENSEM
PIERRE	Alexandre	alexandre.pierre@kandco.eu	INSA Rennes
PONTON	Alain	alain.ponton@univ-paris-diderot.fr	Université Paris Diderot-Paris 7 & CNRS
PORTAIL	Philippe	philippe.portail@lamy-rheometres.fr	Lamy Rheometres
PRAS	Maxime	maxime.pras@insa-lyon.fr	INSA de Lyon-IMP
RICHARD	Cecile	c.richard@fr.urgo.com	Laboratoires Uργο
RIGAL	Claire	claire.rigal@ensem.inpl-nancy.fr	LEMTA
ROGEZ	Daniel	daniel.rogez@ldfc.u-strasbg.fr	CNRS
RONDIN	Jérôme	jerome.rondin@etu.unistra.fr	Université de Strasbourg-LIPHT
ROUSSEL	Nicolas	nicolas.rousseau@lcpc.fr	LCPC
ROUSSEL	Etienne	etienne.rousseau@thermofisher.com	Thermofisher
SAMUEL	Cedric	samuel.cedric@gmail.com	Université Lyon 1-IMP
SANDRI	Dominique	dsandri@math.univ-lyon1.fr	Université Lyon 1
SERIER	Aicha	lrme_umbb@yahoo.fr	Université
SOUILEM	Inès	ines.souilem@gmail.com	Université de Strasbourg-LIPHT
TALANSIER	Emeline	emeline.talansier@yoplait.fr	YOPLAIT CYD
TASSIN	Jean-François	tassin@univ-lemans.fr	Université du Mans
TAVERNIER	Thibault	ttavernier@tainstruments.com	TA Instruments
TERRAY	Michel	michel.terray@malvern.com	Malvern
TEYSSANDIER	Fabien	fabien.teyssandier@insa-lyon.fr	Université Lyon1-IMP
THEVENON	Anthony	tony.thevenon@hotmail.fr	Université Lyon 1-IMP
TISSERAND	Christelle	tisserand@formulation.com	Formulation
TURBIN	Arnaud	arnaud.turbin@nantes.inra.fr	INRA
VADILLO	Damien	dv244@cam.ac.uk	University of Cambridge
VALETTE	Rudy	rudy.valette@mines-paristech.fr	CEMEF - Mines ParisTech
VERGNES	Bruno	bruno.vergnés@mines-paristech.fr	CEMEF-Mines Paris Tech.
VERSAVAUD	Sophie	sophie.versavaud@paris.ensam.fr	PIMM
VILLE	Julien	julien.ville@mines-paristech.fr	CEMEF-Mines Paris Tech.
VINCENT	Frederic	frederic.vincent@univ-st-etienne.fr	Université St Etienne-IMP
VOLKOVA	Olga	olga.volkova@unice.fr	Université de Nice
WAGNER	Magali	mwagner@nantes.inra.fr	INRA
WANG	Biran	bwang@unice.fr	CNRS-LPMC

Nos Partenaires académiques et/ou locaux



Université Claude Bernard Lyon 1

<http://www.univ-lyon1.fr>



Institut de Chimie, CNRS

<http://www.cnrs.fr/inc>



INSA de Lyon

<http://www.insa-lyon.fr>



Université Jean Monnet, St Etienne

<http://portail.univ-st-etienne.fr>



Nos Partenaires Exposants



ANTON PAAR France

<http://www.anton-paar.com>

Contact : Yann Le Ny Tél : +33 (0)1.69.18.11.88

yann.leny@anton-paar.com



LAMY RHEOLOGY

<http://www.lamy-rheometres.fr>

Contact : Eric Martino, Tél: +33 (0) 4 78 08 54 06

eric.martino@lamy-rheometres.fr



MALVERN Instruments

<http://www.malvern.com>

Contact : Michel Terray, Tél: +33 (0) 1 69 35 11 65

Michel.Terray@malvern.com



TRILOGICA Service GmbH et TRITON Technology

www.trilogica-service.com

Contact : Michel Dépieds, Tél : +33 (0) 4 71 77 43 44

Michel.depieds@rheoservice.com; web@triton-technology.co.uk



TA INSTRUMENTS

<http://www.tainstruments.com>

Contact : David Israel, Tél : +33 (0) 1 30 48 94 60

disrael@tainstruments.com



THERMO FISHER Scientific

<http://www.thermoscientific.fr>

Contact : Florent Jégo, Tél. : +33 (0) 1 60 92 48 00

florent.jego@thermofisher.com

Nos partenaires Industriels

