

Dispersion de charges agglomérées dans une matrice polymère : approche rhéo-optique et apport de la modélisation

I. Boudimbou, P. Laure, R. Valette, E. Peuvrel-Disdier

MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635

BP 207, 06904 Sophia Antipolis

Email : edith.disdier@mines-paristech.fr

Résumé : Bien disperser une charge introduite sous la forme d'agglomérats dans une matrice polymère est un enjeu important dans un certain nombre d'applications industrielles. Les propriétés d'usage dépendent de la qualité de la dispersion (réduction de la taille de la charge au cours du procédé) et de la distribution spatiale des charges. Si la rhéométrie permet de suivre l'évolution de l'état de dispersion au cours du procédé, seule une observation directe des mécanismes élémentaires de dispersion en écoulement (approche rhéo-optique) permet d'appréhender les premières étapes de la dispersion de la charge.

Nous avons utilisé une cellule de cisaillement contra-rotative couplée à un microscope optique pour observer et caractériser les mécanismes de macro-dispersion (jusqu'à la taille du micron) sur des charges de noir de carbone ou de silice dans une matrice polymère (copolymère styrène-butadiène). Nous avons ainsi déterminé des critères de dispersion donnant la contrainte de cisaillement à imposer pour rompre la charge en fonction de la taille initiale de celle-ci, ou des lois de cinétiques de dispersion reliant l'évolution de la taille de l'agglomérat à la contrainte de cisaillement appliquée et la quantité de déformation.

Si la connaissance de ces critères ou lois exprimés en fonction de la contrainte macroscopique (générée par l'écoulement de la matrice) constitue une information intéressante, la méconnaissance des contraintes locales autour de l'agglomérat constitue un obstacle pour remonter aux lois physiques décrivant les mécanismes de dispersion. Nous avons utilisé la modélisation et la simulation numérique pour apporter un éclairage sur ces conditions locales. Nous nous sommes en particulier intéressés à l'effet de la proximité des parois et à la prise en compte du caractère visco-élastique de la matrice pour mieux définir les critères de dispersion.

Mots-clé : Charges, dispersion, rhéo-optique, visco-élasticité, modélisation

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

JC Majesté, C Carrot, F. Vincent

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 élastomère chargé de particules de silice.

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:

$$\xi + \theta_p \frac{d\xi}{dt} = \gamma Z_c \quad (1)$$

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 :

$$\psi(\varphi) = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_M}\right)^{-[\eta]\varphi_M} \quad (6)$$

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 θ_j/ξ_j où ξ_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. La contrainte totale reste toujours :

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_m \quad (11)$$

où σ_p est la contrainte générée par les particules, décrite par une équation de relaxation associée aux sauts coopératifs et rupture des agglomérats :

$$\sigma_p + \frac{\theta_p}{\xi_j + \xi_p} \frac{d\sigma_p}{dt} = \dot{\gamma} \frac{\theta_p}{\xi_j + \xi_p} G_p \quad (12)$$

où le nombre de sauts possibles est soumis à l'équation cinétique :

$$N\xi_j + \theta_p \frac{d(N\xi_j)}{dt} = \dot{\gamma} \theta_p = \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_0} \theta_p \quad (13)$$

Sous déformation oscillatoire, cette équation à la solution :

$$\xi_j(t) = \frac{\omega \theta_p}{N} \quad (14)$$

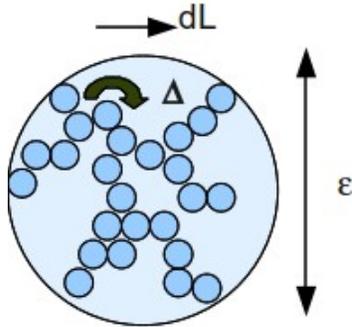


Figure 1: Evènement élémentaire de la réorganisation.

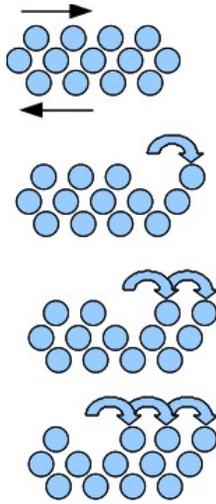


Figure 2: Evénements coordonnés pouvant aboutir à la rupture.

Le spectre de temps de relaxation et le continuum de relaxations associées à ces modes est composé de deux contributions pour les faibles déformations :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\xi_p + \xi_j}\right) = G_p \quad (15)$$

la contribution dominante étant celle associée aux sauts :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\xi_j}\right) = G_p \text{ pour } (Z_c/\gamma_0) \gg 1 \quad (16a)$$

et seule la rupture subsiste à fortes déformations:

$$H\left(\frac{\theta_p}{\xi_p}\right) = G_p \text{ pour } (Z_c/\gamma_0) \ll 1 \quad (16b)$$

Ceci donne les solutions suivantes en cisaillement oscillatoire dans le domaine de basses fréquences où la contribution de la matrice devient insignifiante :

$$G' = G'_p = G_p \frac{1}{1 + \left(\frac{\gamma_0}{Z_c} + \frac{1}{N}\right)^2} \quad (17a)$$

et

$$G'' = G''_p = G_p \frac{\left(\frac{\gamma_0}{Z_c} + \frac{1}{N}\right)}{1 + \left(\frac{\gamma_0}{Z_c} + \frac{1}{N}\right)^2} \quad (17b)$$

Dans les limites des déformations infiniment petites, $(Z_c/\gamma_0) \gg 1$, les modules sont ceux liés à la réorganisation des agglomérats:

$$G' = G_p \left(\frac{N^2}{1 + N^2}\right) \quad (18a)$$

et

$$G'' = G_p \frac{N}{1 + N^2} \quad (18b)$$

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

La matrice élastomérique utilisée est du styrène-butadiène-rubber (SBR) à 25.6% massique de styrène. L'étude est réalisée sur une silice (ZEOSIL Z1165MP) amorphes de précipitation de surface spécifique 158 m²/g. La concentration en silice est fixée à 17.5% volumique. Le mélangeage est réalisé en mélangeur interne Rhéomix HAAKE 600. Les mélanges sont effectués à 130°C et une vitesse de rotation des rotors de 50 rpm. Le SBR est pré-malaxé durant 1 minute, la durée d'introduction de la silice est ensuite de 30 secondes. Le temps zéro du mélangeage est fixé en fin d'introduction de la silice, c'est-à-dire à la fermeture définitive de la chambre de malaxage. La chambre de 70 cm³ a un taux de remplissage de 70% et la température de mélangeage est contrôlée.

La fraction d'agglomérats dans le mélange et leur rayon ont été mesurés par analyse d'image de clichés TEM à faible grossissement (X 5000).

Les mesures de rhéométrie dynamique sont réalisées à 100°C avec un rhéomètre Anton Paar MCR301 .

4. Résultats et discussion

4.1 Différences des modèles

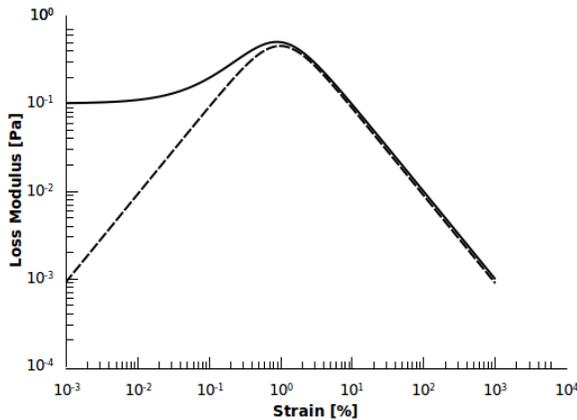


Figure 3: Module de perte (---:Leonov, —: avec réorganisations).

La figure 3 montre les différences sur $G''(\gamma)$ des prédictions des modèles de Leonov et du modèle intégrant la réorganisation à des déformations inférieures à Z_c .

4.2 Résultats sur l'élastomère chargé.

La figure 4 montre les résultats de prédiction pour des balayages en déformation sur le système chargé à fraction volumique 0.175. Les valeurs utilisées dans l'équation 17 sont regroupées dans le tableau 1.

Tours de rotor	N	G_p (MPa)	Z_c (%)	σ (KPa)	Φ_{agg} (%vol)	R_{agg} (μm)
100	12	8	1,4	112	11	0,7
200	11	8	2,3	184	4	0,65
500	10	8	8	640	2	0,35
1500	0	-	-	-	~ 0	0,3

Tableau 1: évolution des paramètres du modèle avec la dispersion des particules dans le système

L'amplitude du maximum observé sur G'' est reliée à la fraction volumique d'agglomérats dans le système. La quantité d'agglomérats diminue au fur et à mesure de la dispersion. Après 1500 tours de rotor on retrouve uniquement la contribution hydrodynamique des charges.

Le modèle proposé rend bien compte de l'évolution du module de perte G'' et permet d'accéder à des paramètres caractéristiques des agglomérats. On observe ainsi une augmentation de l'énergie élastique nécessaire à la rupture avec la diminution de la complexité N des agglomérats. De la même manière, la

contrainte associée à la rupture ($\sigma = Z_c * G_p$) augmente aussi avec la diminution de la taille des agglomérats. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales obtenues à une échelle supérieure [3]. Seul le module de l'agglomérat semble indépendant de la taille et uniquement lié à la nature et la force des interactions constitutive de la cohésion de la charge.

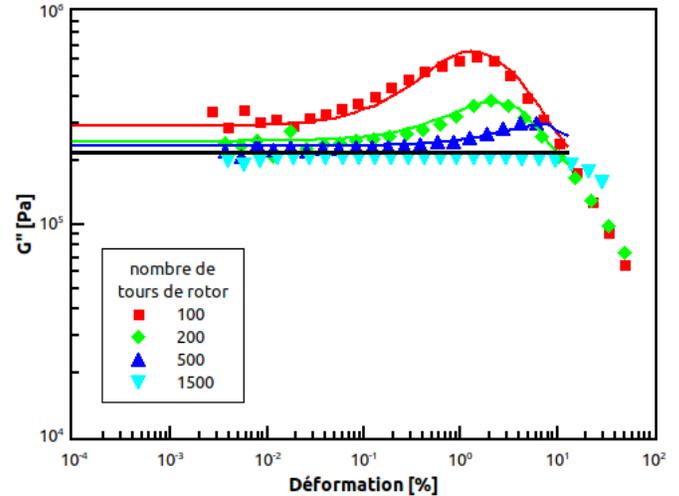


Figure 4: Balayage en déformation à 1 rad/s pour différentes valeur du nombre de tour des rotors dans le mélangeur interne. Les courbes en trait plein représentent le modèle avec réorganisations.

5. Conclusion

Les modèles du type Leonov couplant une équation viscoélastique et une équation cinétique permettent de prédire la présence de dissipation d'énergie par 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. *J. Rheol.*, 34, 1039-1068 (1990).
- [2] Carrot, C., Majesté, J.C., Olalla, B., Fulchiron, R. *Rheol. Acta*, 49, 513-527 (2010).
- [3] Boudimbou, I., Roux, C., Collin, V., Peiti, C., Navard, P., Peuvrel-Disdier, E., *Rhéologie*, 18,33-40 (2010)

Elaboration et étude rhéologique en présence d'un champ magnétique de biopolymères nanocomposites

A. Ponton¹, S. Ammar-Merah², F. Mammeri², L. Ourry², M. Habrioux¹, C. Galindo-Gonzalez¹

¹Laboratoire Matière et Systèmes Complexes, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité & CNRS

²Laboratoire Itodys, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité & CNRS UMR 7086

Résumé : Nous proposons l'élaboration et une étude des propriétés rhéologiques sous champ magnétique de réseaux de biopolymères nanocomposites magnéto-stimulables. Les nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer (maghémite), sont élaborées par le procédé polyol et sont fonctionnalisées par greffage de ligands organiques bifonctionnels permettant l'établissement de liaisons électrostatiques entre les chaînes de biopolymères et la surface des nanoparticules soit par complexation d'ions Fe^{3+} soit par une réaction d'hydrolyse des groupes hydroxyle de surface avec un organosilane (chimie sol-gel).

Les propriétés rhéologiques en écoulement et en oscillation des matériaux nanocomposites biopolymères/nanoparticules élaborés pour la première fois sont ensuite étudiées. Nous montrons clairement que les propriétés viscoélastiques sont renforcées par l'application du champ magnétique conférant ainsi de nouvelles fonctionnalités aux matériaux nanocomposites..

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

C'est la raison pour laquelle nous proposons d'étudier de nouveaux matériaux nanocomposites à base de biopolymères magnéto-stimulables obtenus 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) dans lesquelles sont introduites des nanoparticules magnétiques de maghémite fonctionnalisées (de charge de surface positives à pH neutre).

Lors de travaux précédents [8], l'utilisation de nanoparticules de maghémite citratées, portant des charges de surface négatives ne permettait pas d'interactions spécifiques avec les groupements carboxylates (COO^-) des chaînes d'alginate. Dans ce travail, nous avons synthétisé, par le procédé polyol, des nanoparticules d'oxyde de fer (maghémite), qui sont ensuite fonctionnalisées par greffage de ligands organiques bifonctionnels porteurs du groupement amine protonée (NH_3^+) permettant de créer des liaisons électrostatiques entre les chaînes de polyélectrolytes et la surface des nanoparticules soit par complexation d'ions Fe^{3+} soit par une réaction d'hydrolyse des groupes hydroxyles de surface avec un organosilane (chimie sol-gel). Nous pouvons ainsi contrôler la nature des interactions entre les nanoparticules fonctionnalisées et les chaînes de polyélectrolytes et moduler leur intensité par application d'un champ magnétique variable.

2. Matériel et méthodes expérimentales

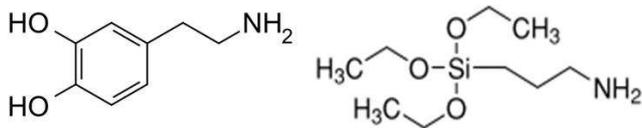
2.1 Alginate de sodium

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-guluronate (G) en 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 Nanoparticules magnétiques

Les nanoparticules d'oxyde de fer, d'une taille moyenne avoisinant les 10 nm, ont été synthétisées selon deux méthodes. La première [8] est une co-précipitation de mélanges de chlorures ferreux et ferriques dans des conditions stœchiométriques qui conduit à la formation de nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dispersées en solution aqueuse de pH neutre et stabilisées par adsorption en surface d'ions citrates et des contre-ions sodium en solution (nanoparticules citratées, notées NP-Cit par la suite). La seconde méthode utilise le procédé polyol qui est basé sur des réactions d'hydrolyse et de condensation inorganiques d'acétate de fer dans un polyol (diéthylèneglycol et tétraéthylèneglycol) en présence d'eau. Les nanoparticules de maghémite sont ensuite fonctionnalisées par deux ligands bifonctionnels (hydrochlorure de 3-hydroxytyramine DOPA et 3-aminopropyltriéthoxysilane, APTES). Ces deux ligands portent une fonction amine terminale (NH_2) dont la protonation en NH_3^+ permet la création de liaisons électrostatiques avec les groupements carboxylates (COO^-) des chaînes d'alginate mais le greffage sur les nanoparticules est différent. La DOPA, grâce à son groupement catechol, complexe les ions Fe^{3+} présents à la surface des nanoparticules alors que les groupes hydroxyles de surface des nanoparticules réagissent avec les groupes éthoxy de l'APTES pour former une liaison Si-O-Fe.



Molécule de dopamine

Molécule d'APTES

Figure 1: Formules semi-développées des deux ligands bifonctionnels.

2.3 Préparation des échantillons

Une solution mère d'alginate de concentration 50 g.L^{-1} 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^{-1} pendant 18 heures. La solution d'alginate de concentration 18 g.L^{-1} est obtenue par dilution avec de l'eau distillée. La dispersion de nanoparticules magnétiques 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 [8]. 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 avec une direction du champ magnétique parallèle à l'axe de rotation et un système de refroidissement externe par une deuxième circulation d'eau.

2.5 Mesures rhéologiques

Nous avons effectué des mesures en écoulement stationnaire des mélanges de solution aqueuse d'alginate de sodium ($C_{\text{alg}} = 18 \text{ g.L}^{-1}$) et de nanoparticules magnétiques (fractions volumiques $\Phi_{\text{NP}} = 0,5\%$ et $\Phi_{\text{NP}} = 1\%$) par paliers croissants successifs de vitesse de cisaillement entre 10^{-1} s^{-1} et 2000 s^{-1} . Le temps maximum d'attente sur chaque palier varie selon la valeur de la vitesse de cisaillement de façon à obtenir des valeurs de contraintes (viscosité) 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 1000.

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 effectuées à $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Résultats

3.1 Mesures en écoulement

La variation de la viscosité de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour la solution d'alginate ($C_{\text{alg}} = 18 \text{ g.L}^{-1}$) avec nanoparticules magnétiques-NP-APTES (fraction volumique $\Phi_{\text{FF}} = 0,5\%$) montre clairement une augmentation de la viscosité à faibles vitesses de cisaillement (valeurs comprises entre $0,1 \text{ s}^{-1}$ et 10 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} (figure 2).

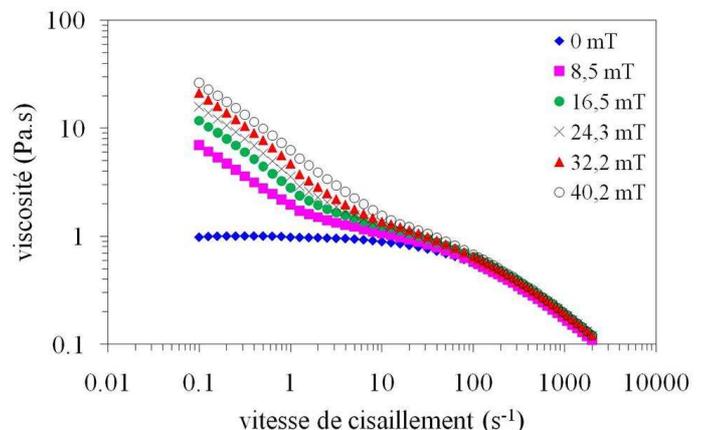


Figure 2: Viscosité de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour la solution d'alginate ($C_{\text{alg}} = 18 \text{ g.L}^{-1}$) avec nanoparticules magnétiques NP-APTES ($\Phi_{\text{NP}} = 0,5\%$) pour différentes valeurs du champ magnétique.

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 ferrofluides commerciaux [9], des mélanges aqueux de ferrofluides et de particules sphériques de latex [10], des particules nanocomposites superparamagnétiques constituées d'une matrice de silice amorphe contenant des nanoparticules d'oxyde de fer [11]. 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 [12].

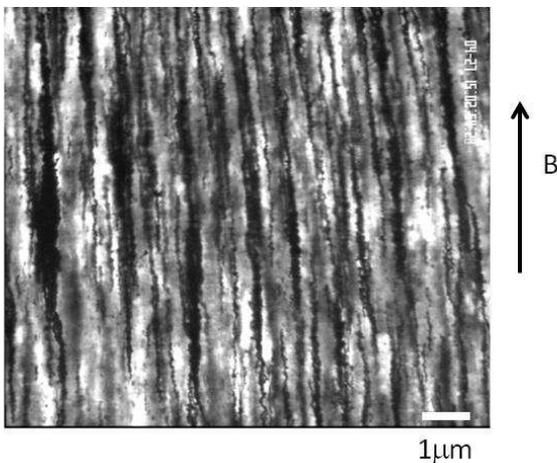


Figure 3: Observation au microscope optique (grossissement $\times 10$) de la solution d'alginate ($C_{\text{alg}} = 18 \text{ g.L}^{-1}$) avec nanoparticules magnétiques NP-APTRES ($\Phi_{\text{NP}} = 0,5\%$) pour une valeur de champ magnétique de 43mT.

Une observation microscopique sous champ magnétique de l'échantillon (figure 3) met en évidence la formation de structures de nanoparticules orientées dans la direction du champ magnétique. Ces structures pourraient résulter d'interactions spécifiques entre les chaînes d'alginate et les nanoparticules et être à l'origine de l'augmentation de viscosité à faible vitesse de cisaillement.

L'effet de la nature des nanoparticules sur la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une valeur de champ magnétique de 40,2 mT est illustré sur la figure 4. L'augmentation de viscosité à faible vitesse de cisaillement est plus importante pour les nanoparticules de charge opposée (NP-APTRES et NP-DA) à celle de l'alginate que pour les nanoparticules citratées (NP-Cit). On peut donc supposer l'établissement d'interactions électrostatiques entre les chaînes de polyélectrolyte et les nanoparticules.

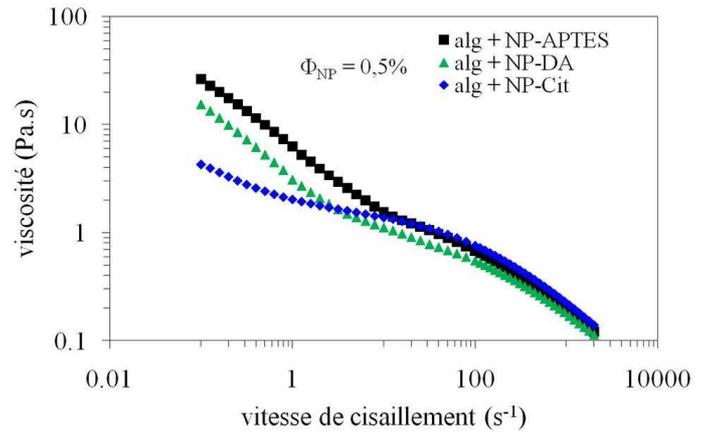


Figure 4: Viscosité de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour la solution d'alginate ($C_{\text{alg}} = 18 \text{ g.L}^{-1}$) avec les 3 types de nanoparticules magnétiques étudiées NP-APTRES, NP-DA et NP-Cit ($\Phi_{\text{FF}} = 0,5\%$) pour une valeur de champ magnétique de 40,2 mT.

3.2 Mesures en oscillation

Comme l'illustre la figure 5, on observe aussi un effet magnéto-viscoélastique dans le domaine viscoélastique linéaire plus important pour les nanoparticules NP-APTRES et NP-DA en cohérence avec les résultats en écoulement précédents. Un comportement analogue est obtenu pour le module visqueux (résultats non présentés).

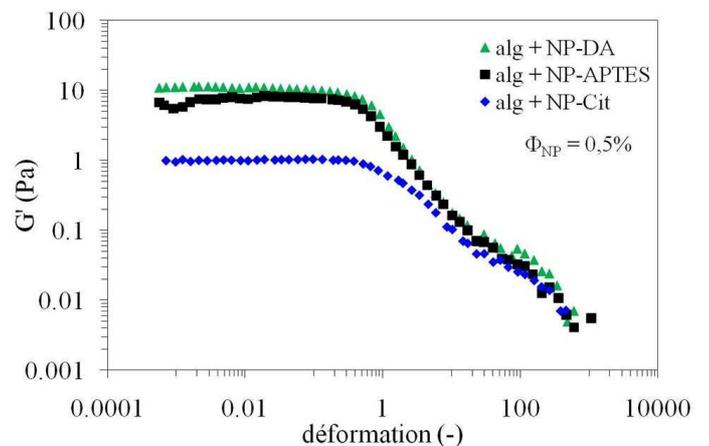


Figure 5: Module élastique en fonction de l'amplitude de déformation à une fréquence fixe de 1 Hz pour la solution d'alginate ($C_{\text{alg}} = 18 \text{ g.L}^{-1}$) avec les 3 types de nanoparticules magnétiques étudiées NP-APTRES, NP-DA et NP-Cit ($\Phi_{\text{NP}} = 0,5\%$).

La variation des valeurs moyennes des modules élastique et visqueux dans le domaine viscoélastique linéaire met clairement en évidence le passage d'un comportement visqueux ($G'' > G'$) en l'absence de champ magnétique à un comportement élastique ($G' > G''$) pour la valeur de champ magnétique 40,2 mT (figure 6) en cohérence avec les résultats obtenus en écoulement.

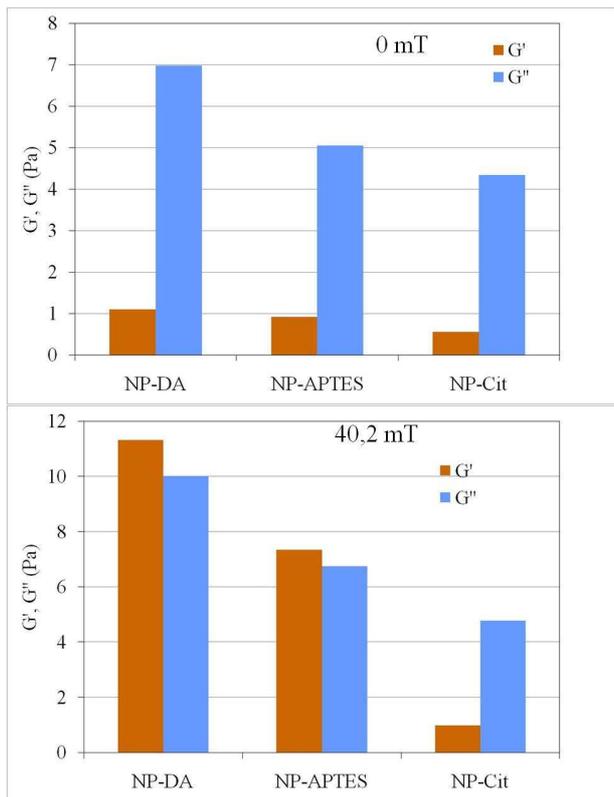


Figure 6: Variation des valeurs moyennes des modules élastique et visqueux dans le domaine viscoélastique linéaire sans et avec champ magnétique pour la solution d'alginate ($C_{alg} = 18 \text{ g.L}^{-1}$) avec les 3 types de nanoparticules magnétiques étudiées NP-APTÉS, NP-DA et NP-Cit ($\Phi_{NP} = 1\%$).

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 (polyélectrolyte de charge négative) dans lesquelles sont introduites des nanoparticules magnétiques de maghémite fonctionnalisées soit par adsorption d'ions citrate (nanoparticules de charges de surface négatives) soit par greffage de ligands organiques bifonctionnels (nanoparticules de charges de surface positives).

Nous avons clairement mis en évidence un effet magnéto-viscoélastique dans les réseaux de biopolymères qui se manifeste par une augmentation de la viscosité à faible cisaillement et une augmentation des modules viscoélastiques linéaires. Cet effet est plus important dans le cas des nanoparticules de charges de surface positives et pourrait s'expliquer par l'établissement d'interactions électrostatiques spécifiques entre les chaînes de polyélectrolytes et les nanoparticules.

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] Ponton A., Galindo-Gonzalez C. Magnéto-rhéologie de matériaux nanocomposites à base de biopolymères. *Actes de Colloque GFR* (2010)
- [9] 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)
- [10] 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)
- [11] 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)
- [12] 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)

7. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Laboratoire Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques (PECSA, UMR 7195 CNRS et Université Pierre et Marie Curie) pour la synthèse des nanoparticules de maghémite citratées et la participation au développement de la cellule de magnéto-rhéologie.

Etude expérimentale des phénomènes de migration de nanoparticules d'argile dans les mélanges de polymères immiscibles

I. El Younsi, J. Ville, P. Médéric, J. Huitric 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 : Un des objectifs de ce travail exploratoire est de mieux comprendre les phénomènes de migration des nanoparticules d'argile dans les mélanges de polymères immiscibles PE/PA chargés, lors de leur phase d'élaboration à l'état fondu. Des échantillons multicouches constitués d'un film nanocomposite PA/argile intercalé entre deux films de PE ou bien d'un film de PE intercalé entre deux films de PA/C30B ont été préparés. L'épaisseur de chaque film est de 500 μm . Les films PA/argile ont été malaxés au mélangeur interne, soit à 32tr/min pendant 6 min, soit à 100 tr/min pendant 12 min, afin d'obtenir deux états de structuration de l'argile différents, caractérisés en microscopie électronique en transmission. La faisabilité des essais rhéologiques sur de tels systèmes multicouches a été vérifiée. La caractérisation en cisaillement permanent met en évidence un taux de cisaillement au-delà duquel l'organisation en couches de l'échantillon est détruite. L'échantillon présente alors une morphologie complexe, constituée de nodules et de fibres PA/argile dans une matrice PE. Les tout premiers résultats relatifs aux phénomènes de migration des nanoparticules d'argile dans les systèmes multicouches sont présentés.

Mots-clé : rhéologie, multicouches, migration, nanoparticules d'argile, mélanges de polymères.

1. Introduction

Depuis le début des années 2000, les mélanges de polymères immiscibles chargés de nanoparticules d'argile font l'objet d'un nombre important d'études. L'ajout d'argile permet notamment d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des mélanges. Le bénéfice de l'association de nanocharges argileuses aux mélanges de polymères immiscibles est conditionné principalement à la localisation de l'argile dans les mélanges : l'argile, localisée à l'interface matrice/inclusion, peut jouer un rôle de compatibilisant c'est-à-dire qu'elle favorise la miscibilité des phases du mélange en abaissant la tension interfaciale [1] ; lorsqu'elles sont dispersées dans la matrice, les nanocharges argileuses ont essentiellement un rôle de renfort, améliorant la résistance aux chocs et l'élongation à la rupture [2].

Récemment, les caractérisations structurale et morphologique des systèmes ternaires polyéthylène/polyamide/argile (PE/PA/argile) ont révélé que la localisation de l'argile à l'interface matrice/nodule, dans la matrice ou dans la phase dispersée PA, dépendait du mode d'élaboration, du taux de cisaillement généré durant le malaxage et du taux de charges [3, 4]. Le comportement rhéologique induit par l'ajout de nanoargiles a été discuté en relation avec les caractéristiques structurales et morphologiques des systèmes étudiés. Quand l'argile est exclusivement localisée à l'interface, formant une interphase, le comportement rhéologique du système ternaire est comparable à celui d'un mélange compatibilisé [3]. En revanche, la dispersion d'une partie de l'argile dans la matrice PA favorise la formation d'un

réseau nanostructuré à l'origine d'un comportement pseudo-solide, identique à celui observé pour des nanocomposites PA/argile [3].

La maîtrise de la phase délicate de mise en œuvre des systèmes ternaires PE/PA/argile nécessite de mieux comprendre les mécanismes responsables de la migration des entités argileuses au cours des opérations de malaxage à l'état fondu. Elias *et al.* ont évoqué quatre mécanismes pouvant être à l'origine de la migration de nanoparticules de silice au sein d'un mélange en considérant que celles-ci étaient initialement « proches » de l'interface matrice/nodule : i) le mouvement Brownien des particules ; ii) les collisions nodules – particules ; iii) les interactions hydrodynamiques à l'intérieur des nodules et iv) la coalescence des nodules [5]. En outre, plusieurs travaux ont montré que soumettre à un cisaillement oscillatoire ou permanent un empilement de plusieurs couches de polymères chargés ou non était la méthode la plus « simple » pour contribuer à la compréhension des phénomènes de migration des nanoparticules d'argile dans les mélanges de polymères immiscibles [5, 6].

Dans cette étude, nous préparons des échantillons multicouches résultant de l'empilement de plusieurs films de polymères purs ou chargés qui sont ensuite soumis à différents types de cisaillement. L'objectif consiste en premier lieu à établir la faisabilité de la caractérisation rhéologique, puis dans un deuxième temps, à localiser les entités argileuses afin de mieux comprendre les mécanismes de migration de ces dernières.

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 commercialisés respectivement 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 C30B.

2.2 Elaboration des échantillons

Des échantillons constitués d'un film nanocomposite PA/C30B intercalé entre deux films de PE ou bien d'un film PA intercalé entre deux films PE/C30B ont été préparés au mélangeur interne. Les films PE/C30B et PA/C30B sont préparés à une fraction massique d'argile de 4% ; pour chaque film, les composants sont malaxés simultanément à 32 tr.min⁻¹ pendant 6 minutes ou 100 tr.min⁻¹ pendant 12 minutes, ce qui équivaut à un cisaillement moyen de 16 s⁻¹ ou 50 s⁻¹ respectivement [7], l'objectif étant d'obtenir deux états de structuration de l'argile différents. Tous les films sont préparés à une température de 200°C, valeur au-delà de laquelle la dégradation thermique des ions alkylammonium peut devenir importante. Au final, l'épaisseur de chaque film est de 500 µm.

2.3 Techniques de caractérisation

L'organisation multicouches des échantillons est observée en microscopie électronique à balayage (MEB). La localisation des entités argileuses est caractérisée par microscopie électronique en transmission (MET). Les essais rhéométriques en viscoélasticité linéaire et/ou en cisaillement permanent sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre (Rheometrics Scientific RDAII) à déformation imposée à 200°C. La pulsation du cisaillement oscillatoire varie sur une gamme comprise entre 0,01 et 100 rad.s⁻¹. Une géométrie plan/plan avec un diamètre de 25 mm a été utilisée. 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 rhéologique des films PA/C30B et PE/C30B

Les Figures 1 et 2 représentent le module élastique G' en fonction de la pulsation, mesuré à 200°C, pour les films PA/C30B et PE/C30B respectivement.

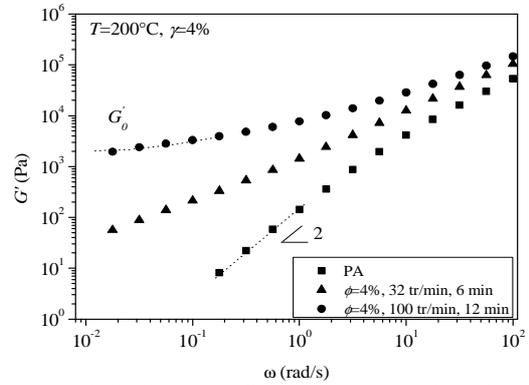


Figure 1. Module élastique G' en fonction de la pulsation pour la matrice PA (■) et les films PA/C30B chargés à 4% d'argile préparés à 32 tr.min⁻¹ pendant 6 minutes (▲) ou 100 tr.min⁻¹ pendant 12 minutes (●).

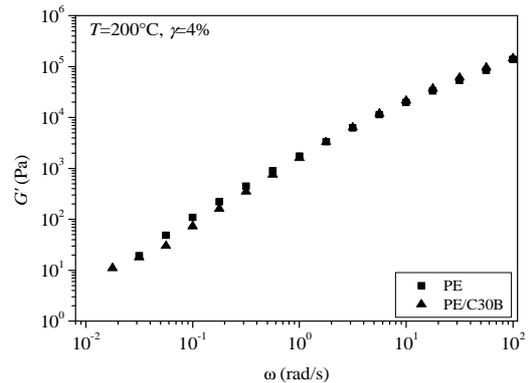


Figure 2. Module élastique G' en fonction de la pulsation pour la matrice PE (■) et le film PE/C30B chargé à 4% d'argile préparé à 32 tr.min⁻¹ pendant 6 minutes (▲).

Le module élastique G' de la matrice PA est une fonction quadratique, caractéristique de l'existence d'une zone terminale de relaxation (Figure 1). Les nanocomposites PA/C30B chargés avec 4% d'argile ne présentent pas de zone terminale de relaxation sur la gamme de pulsations de l'étude, ce qui est très classique pour les nanocomposites polymère/argile [8]. Aux basses pulsations, le module élastique est de moins en moins dépendant de la pulsation lorsque le taux de charge augmente. À une fraction massique d'argile de 4%, cet effet conduit à l'existence d'un module élastique plateau G'_0 , particulièrement visible lorsque la durée de malaxage est 12 minutes et la vitesse de rotation des pales est de 100 tr.min⁻¹ (Figure 1). Ce comportement est moins marqué pour le nanocomposite malaxé à 32 tr.min⁻¹ pendant 6 minutes pour lequel le degré d'exfoliation de l'argile est plus faible. Le comportement de type solide associé à l'existence de modules élastiques plateau a été

observé sur un grand nombre de systèmes nanocomposites et attribué à la formation d'un réseau de percolation [8]. Aux hautes pulsations, le comportement des nanocomposites PA/C30B converge vers celui de la matrice (Figure 1). Néanmoins, selon les travaux de Lim *et al.* [9], les écarts observés aux hautes pulsations entre la courbe de la matrice et celle des nanocomposites, sont attribués à l'exfoliation partielle de l'argile dans la matrice PA. Ces écarts, plus importants aux hautes pulsations, pour les nanocomposites malaxés pendant 12 min à 100 tr.min^{-1} que pour ceux préparés à 32 tr.min^{-1} durant 6 min, confirment un meilleur degré d'exfoliation avec l'augmentation de la durée de malaxage et du taux de cisaillement généré au mélangeur.

La Figure 2 montre que l'ajout d'une fraction d'argile de 4% n'a aucun effet sur le comportement viscoélastique linéaire de la matrice PE. Le caractère apolaire du PE ne permet pas d'élaborer, à l'état fondu, des nanocomposites PE/C30B. D'ailleurs, plusieurs travaux ont montré que l'argile, dispersée dans une matrice PE, se présente sous forme d'agrégats de dimension micrométrique [10].

3.2 Etude de la faisabilité de la caractérisation rhéologique en multicouches

La validation de la faisabilité des essais rhéométriques menés sur des multicouches consiste à vérifier l'absence de glissement entre chaque couche durant une sollicitation en cisaillement oscillatoire ou en cisaillement permanent et à identifier les éventuels phénomènes d'instabilités générés par les discontinuités des propriétés rhéologiques. Deux procédures sont mises en place :

- Les systèmes multicouches, constitués de 3 films, sont préparés à une température de 200°C , à une pression de 250 bars, pendant 5 minutes, à l'aide d'une presse manuelle hydraulique. Au préalable, tous les films de PA ainsi que les films PA/C30B et PE/C30B sont placés sous vide, à 80°C , pendant 4h.
- La couche du milieu, de diamètre 23 mm, est encapsulée lors de la fusion sous presse de chacune des 2 couches externes, de diamètre 25 mm.

Au final, les échantillons se présentent sous forme de pastilles circulaires, de 25 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur.

Les différents états d'organisation des systèmes multicouches ont été observés au MEB, à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} , pour différentes durées de cisaillement (20 s, 100 s et 500 s) (Figure 3).

A faible durée de cisaillement, l'organisation multicouches de l'échantillon est intacte : les couches restent bien empilées les unes sur les autres et l'interface entre les couches n'évolue pas car les phases PE et PA sont thermodynamiquement immiscibles (Figure 3.a). Lorsque la durée de cisaillement augmente, l'organisation multicouches de l'échantillon est rompue : l'interface entre chaque film prend un aspect ondulé (Figure 3.b) [6]. Pour une durée de 500 s, les interfaces deviennent chaotiques. La déformation est suffisamment élevée pour

conduire à la disparition de l'organisation en multicouches des échantillons et à l'apparition d'une morphologie fibrillaire (Figure 3.c).

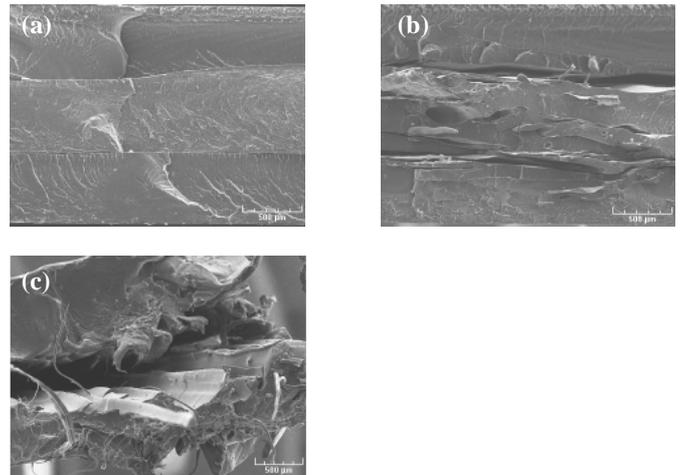


Figure 3 : Clichés MEB des échantillons PE/[PA/C30B]/PE à différentes durées de cisaillement : 20 s (a), 100 s (b) et 500 s (c).

La Figure 4 présente les différents états d'organisation des systèmes multicouches observés, au MEB, pour une durée de cisaillement de 500 s et pour différents taux de cisaillement ($0,01 \text{ s}^{-1}$; $0,1 \text{ s}^{-1}$ et 1 s^{-1}).

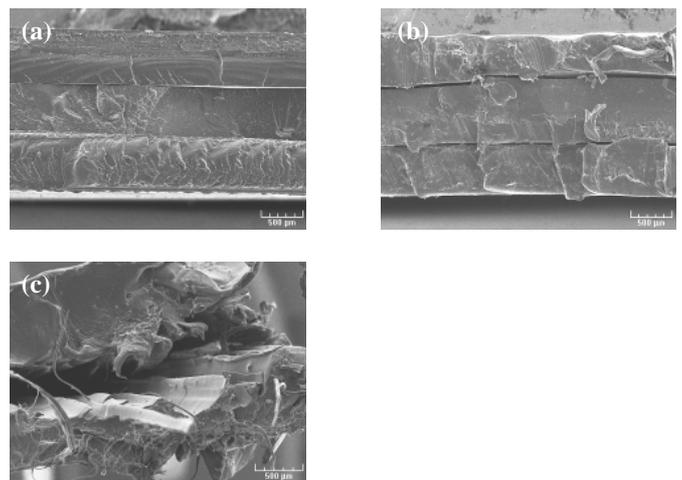


Figure 4 : Clichés MEB des échantillons PE/[PA/C30B]/PE à différents taux de cisaillement : $0,01 \text{ s}^{-1}$ (a), $0,1 \text{ s}^{-1}$ (b) et 1 s^{-1} (c).

La Figure 4 met en évidence la disparition de l'organisation multicouches des échantillons pour un taux de cisaillement de l'ordre de 1 s^{-1} . D'un point de vue général, ces premiers essais ont montré que les phénomènes responsables de la migration des nanoparticules d'argile peuvent être étudiés jusqu'à un taux ou une durée de cisaillement limites. En effet, cette

étude met en évidence une déformation γ , $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}t$ ($\dot{\gamma}$ et t étant respectivement le taux et la durée de cisaillement), au-delà de laquelle l'organisation multicouches des échantillons est détruite. Cette déformation est de l'ordre 5% quelque soit la localisation de l'argile (dans la phase PE ou PA), que l'argile soit plus ou moins exfoliée.

La Figure 5 présente le module élastique G' en fonction de la pulsation, à 200°C, pour des échantillons multicouches PE/[PA/C30B]/PE.

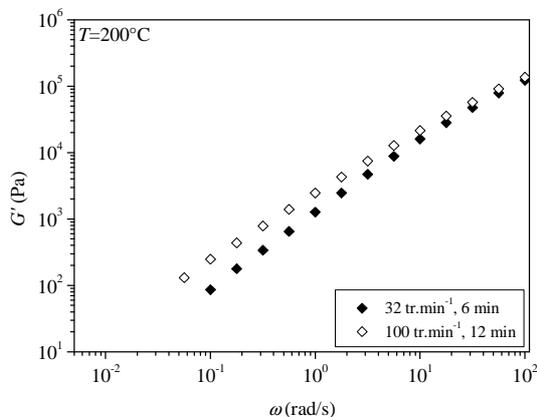


Figure 5. Module élastique G' en fonction de la pulsation pour les échantillons PE/[PA/C30B]/PE où le film PA/C30B, chargé à 4% d'argile, est préparé à 32 tr.min⁻¹ pendant 6 minutes (◆) ou 100 tr.min⁻¹ pendant 12 minutes (◇).

La Figure 5 met en évidence la sensibilité de la réponse du système multicouches à l'état de structuration de l'argile : l'augmentation du module G' aux basses pulsations avec la durée de malaxage et le taux de cisaillement est attribuée à une meilleure exfoliation de l'argile.

L'utilisation d'un modèle de couches tel que celui de Tsakalos [11] ainsi qu'une investigation de la structure des échantillons en microscopie électronique en transmission ont permis d'obtenir les tout premiers résultats relatifs à la migration des nanoparticules d'argile dans les systèmes ternaires étudiés.

4. Conclusion

Les travaux effectués à titre exploratoire ont consisté à valider la faisabilité de la caractérisation rhéologique de systèmes multicouches en vérifiant l'absence de glissement entre chaque couche lors d'une sollicitation en cisaillement oscillatoire ou permanent. Les instabilités dues aux discontinuités des propriétés rhéologiques d'une couche à l'autre ont également été visualisées ce qui a permis de déterminer une déformation critique au-delà de laquelle l'organisation multicouches des échantillons est rompue.

Les premiers résultats obtenus en viscoélasticité linéaire tendent à montrer que la réponse des échantillons

multicouches est sensible à l'état de structuration de l'argile.

La confrontation du comportement rhéologique des systèmes multicouches aux prédictions d'un modèle de couches ainsi que l'investigation structurale des échantillons au microscope électronique en transmission permettront vraisemblablement de localiser les entités argileuses et *in fine* de quantifier les phénomènes de migration des nanoparticules d'argile.

[1] Hong, J. S., Kim, J. K., Ahn, Y. H., Lee, S. J., Kim, C., Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite, *Rheologica Acta*, 46, 469-478 (2007).

[2] Sinha Ray, S., Bousmina, M. Maazouz, A., Morphology and Properties of Organoclay Modified Polycarbonate/Poly(methyl methacrylate) Blend, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1121-1129 (2006).

[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] Médéric, P., Ville J., Huitric, H., Moan, M., Aubry, T., Effect of processing procedures and conditions on structural, morphological and rheological properties of PE/PA/nanoclay blends, *Polymer Engineering and Science*, 51(5), 969-978 (2011).

[5] Elias, L., Fenouillot, F., Majesté, J. C., Martin, G., Cassagnau, P., Migration of Nanosilica Particles in Polymer Blends, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, 1976-1983, (2008).

[6] Hong, J. S., Kim, Y. K., Ahn, K. H., Lee, S. J., Shear induced Migration of Nanoclay During Morphology Evolution of PBT/PS Blend, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 565-575, (2008).

[7] Bousmina, M., Ait-Kadi, A., Faisant, J.B. Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer Data. *Journal of Rheology*, 43, 415-434 (1999).

[8] Krishnamoorti R., Yurekli, K., Rheology of polymer layered silicate nanocomposites, *Current Opinion in Colloid Interface and Science*, 6, 464-470 (2001).

[9] Lim Y. T., Park, O. O., Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites, *Rheologica Acta*, 40, 220-229 (2001).

[10] Waché, R., Formulation et caractérisation de polyéthylènes charges avec des argiles. Propriétés barrière des nanocomposites obtenus, Thèse, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France, (2004).

[11] Tsakalos, V., T., Mécanismes d'établissement des morphologies dans les mélanges de polymères en cisaillement simple – relation avec le comportement rhéologique, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France (1995).

Structure and properties of model nanocomposites based on laponite and poly (ethylene oxide)

Omar ABAKAR ADAM; Jean-François TASSIN, Jesmy JOSE, Guillaume BROTONS

Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI, UMR CNRS 6120)
Université du Maine, 1 Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France
Omar.Abakar.Adam.etu@univ-lemans.fr

Abstract : In the present study model nanocomposites based on a geometrically well defined nanoparticles (Laponite) and on a hydrophilic polymer (polyethylene oxide – PEO) were considered. Laponite particles were protected by adsorbing PEO10k or end grafting of shorter chains (Alkyle-Ammonium PEO5k, 2k and 1k) and two methods of preparation; melt dispersion² and solution mixing³ were used. Many grades of PEO matrix were investigated to study the influence of PEO matrix molecular weight. Storage modulus (G') for samples prepared by solution mixing is independent of the route of protecting the particles on the contrary to melt dispersion samples.

Nanocomposites based on higher molar mass of polymer matrix yielded superior composite properties, having higher degree of clay exfoliation, as compared to nanocomposites based on low molar mass of polymer matrix.

Keywords: nanocomposite, Laponite, PEO, rheology

1. Introduction

The field of polymer nanocomposites, especially involving layered clay silicate as fillers, has recently received considerable attention from both academia and industry as an effective way to overcome the shortcomings of conventional mineral-filled nanocomposites¹. Dispersion of few percent of nanoscale clay platelets can lead to improved polymer properties, especially mechanical, thermal, and barrier properties²⁻⁴. There are various kinds of clay dispersion state that depend on preparation method⁵, compatibility between particles and polymers⁶, concentration of the particles², and molar mass of the polymer matrix⁷.

Poly (ethylene oxide) (PEO)/clay nanocomposites are promising materials showing great potential for various applications^{2,8}. Despite the recent progress in polymer nanocomposites in general, there are many fundamental questions that have not been answered. For example, how do preparation method and route of protecting the particles affect the rheological behavior? How do the properties of nanocomposites change by changing the molar mass of the polymer matrix?

In a previous work², it has been demonstrated that the modulus increases with the content of laponite particles, and that samples prepared by solution mixing^{3,9} achieved higher modulus compared to that prepared by melt dispersion^{6,10}.

This report is concerned with the effect of matrix molar mass parameters and route of protecting the particles on properties of polymer nanocomposites. There are strong relationships between these two parameters and state of clay dispersion, as shown by many authors^{1,7,11-12}, which attributed to the intercalation of the polymer matrix between particles either by diffusion controlled¹² or mechanical peeling mechanism⁷.

2. Experimental

2.1 Materials

Poly(ethylene oxide) with different molecular weights (2.000, 5.000, 10.000, 20.000, 35000 and 130.000g/mole) were purchased from Fluka and used as received. Poly(ethylene glycol) average molecular weight 1.000, 2000 and 5000g/mole were chemically modified to bear a quaternary ammonium salt end group at one end of the chain¹³, to use as modifier for protecting the particles using electrostatic interactions. Laponite RD as supplied by Rockwood additive Ltd. (U.K) with density 2570 kg/m³ was used. The cation exchange capacity is 0.95mequiv/g, and specific surface is 750m²/g.

The nanocomposites can be prepared using two different routes. In the solution preparation method, Laponite is dispersed in water and protected using either adsorbed chains (PEO 10000) or end grafting through electrostatic interaction with quaternary

ammonium terminated PEG. The polymer matrix is added at the desired concentration, mixed in water with the protected Laponite particles and further freeze dried to get the nanocomposite.

In the melt preparation method a concentrated master match prepared using the solution method is diluted in the molten state into the PEO matrix using a Haake Minilab.

2.2 Rheological characterization

Samples for rheological characterization were molded under pressure at 90°C and cooled at room temperature as disks of 25 mm diameter and 1mm thickness. The storage or elastic modulus (G') and loss modulus (G'') were measured using ARG2 Rheometer from TA Instruments as function of angular frequency (ω) from 100 to 0,01rad/sec. The Rheometer was operated at 80 ± 0.1 °C with parallel plates geometry at a gap of 1 mm. Strain sweep and time sweep were performed to check that measurements were within the linear viscoelastic regime and after mechanical equilibration of the sample respectively.

3. Results and discussion

3.1 Effect of matrix molar mass

The solution prepared samples with varying PEO molecular weight exhibited a low frequency plateau behavior with a storage modulus (G') greater than loss modulus (G'') even for samples with Laponite concentrations as low as 0.1 wt%. The percolation threshold is thus lower than 0.1 wt%.

As shown in figure 1, the scaling exponent of the plateau modulus decreases with the molecular weight of PEO, but at high loadings the low frequency modulus is almost independent on the molecular weight.

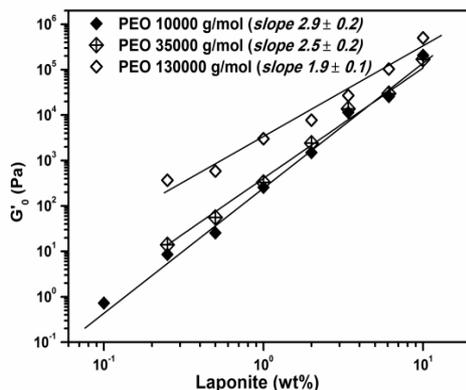


Figure 1: Scaling of plateau modulus with concentration for samples with varying PEO molecular weights.

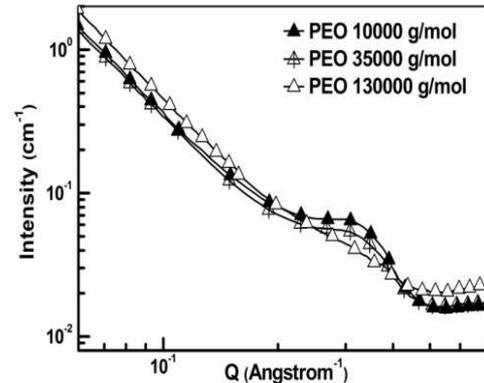


Figure 2: Comparison of the scattering curves for samples at 3.5 % with varying PEO molecular weights.

The scattering analysis of samples with varying PEO molecular weight shows a higher extent of exfoliation at larger PEO molecular weights. For example, figure 2 compares the laponite X-ray peak intensity for 3.5 % Laponite/PEO samples. The aggregated particles peak intensity decreases with increasing matrix molecular weight. Moreover, an almost complete exfoliation is obtained for PEO at 130,000 g/mol. High molecular weight polymer chains facilitates exfoliation through a higher size of the macromolecular coils or possible interparticle bridging. Therefore, the fraction of interconnected particle assemblies increases, leading to an enhanced plateau modulus. This further substantiates our previous work that linked the increase of modulus and the reduction of the correlation peak².

3.2 Effect of the route of protecting the particles

The effect of the type of steric protection of the particles, whether adsorbed or grafted, and in case of grafted ones; the effect of molar mass of grafted chains on the rheological behaviour of the nanocomposites has been characterized in a POE 10000 matrix.

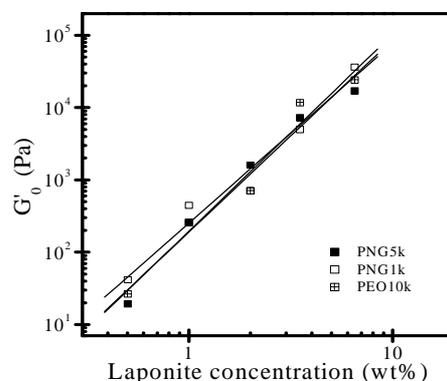


Figure 3: Scaling of plateau modulus with concentration for samples with the Grafted PNG 5k and 1k, and adsorbed PEO 10k, for samples prepared by solution mixing.

From fig 3 it is clear that, for samples prepared by solution mixing, the storage modulus is independent on the type of protection of the particles, whether adsorbed or grafted, and also independent of molar mass of grafted chains,. This method of preparation might achieve full exfoliation regardless of the route of protecting the particles.

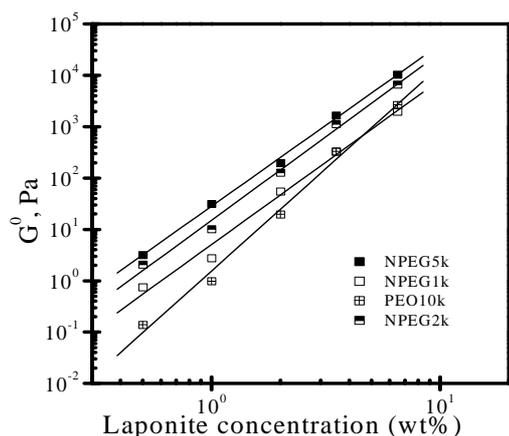


Figure 4: Scaling of plateau modulus with concentration for samples with the Grafted PNG 5k, 2k and 1k, and adsorbed PEO 10k, for samples prepared by melt dispersion

In the case of samples prepared by melt dispersion^{6,10}, the type of protection of the Laponite particles has an effect on the rheological properties, as shown in figure 4. Samples with grafted chains achieved a somewhat higher modulus compared to that with adsorbed ones, especially at low concentrations of particles, in agreement with our previous work². An increase of the molecular weight of the grafted chains leads to a slight increase of the plateau modulus. This observation goes in the same direction as that of Loiseau¹⁴ where different grades of PEO (2k, 5k, 10k, and 35k) as adsorbed chains were used to protect the laponite particles. He has shown that the modulus increases with the increase of molar mass of adsorbed chains.

3. Conclusion and forthcoming studies

This study shows that nanocomposites based on higher molecular weight polymer matrix yield materials with an higher zero frequency modulus in the molten state. We can deduced, as confirmed by Small Angle X Ray Scattering measurements, that a somewhat higher degree of clay exfoliation is obtained. This effect is

pronounced at low concentrations and levels off around 10% of particles.

Storage Modulus (G') for samples prepared by solution mixing is independent of the route of protecting the particles, whereas melt dispersion samples show higher moduli at low frequency when the particles are protected using end grafted chains rather than adsorbed ones. The effect is enhanced by increasing the molecular weight of the chain. This is attributed to the intercalation of the polymer matrix between particles either by diffusion or a mechanical peeling mechanism in melt dispersion method.

Forthcoming studies include complementary small angle X-Ray scattering data on selected samples containing grafted chains.

The knowledge acquired on the present system will be used to produce a new type of nanocomposites, based on matrix which is compatible, at the molecular level, with the nature of the polymer protecting the particles. PMMA is a compatible which is compatible with PEO over a large composition range. Blends of PEO containing Laponite particles and PMMA as a matrix will be elaborated and analyzed in terms of molten state rheological properties. Confocal microcopies and optical microcopies will be used to study the dispersion state of laponite particles in polymer blends nanocomposites (PMMA, PEO and Laponite) after labeling the laponite particles by Auramine O. It might also be possible that a direct observation of Laponite particles by TEM will become possible in the PMMA matrix.

References

- (1) Ko, M. B.; Jho, J. Y.; Jo, W. H.; Lee, M. S. *Fiber. Polym.* **2002**, *3*, 103.
- (2) Loiseau, A.; Tassin, J. F. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9185.
- (3) Zhang, Q.; Archer, L. A. *Langmuir* **2002**, *18*, 10435.
- (4) Krishnamoorti R; Vaia, R. A. *ACS book deperment* **2002**, *7*
- (5) Alexandre, M.; Dubois, P. *Materials Science and Engineering* **2000**, *1*.
- (6) R.A. Vaia, E. P. G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7990.
- (7) Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer* **2002**, *43*, 2121.
- (8) loyens, W.; Jannasch, P.; Maurer, F. H. J. *Polymer* **2004**, *46*, 915.
- (9) LeBaron PC; Wang Z; TJ, P. In *Applied Clay Science* 1995, p 11.
- (10) Loyens, W.; Maurer, F. H. J.; Jannasch, P. *Polymer* **2005**, *46*, 7334.
- (11) Loyens, W.; Jannasch, P.; Maurer, F. H. J. *Polymer* **2004**, *46*, 903.
- (12) Tanoue, S.; Utracki, L. A.; Garcia-Rejon, A.; Sammut, P.; Ton-That, M. T.; Pesneau, I.; Kamal, M. R.; Lyngaae-Jorgensen, J. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 1061.
- (13) Mongondry, P.; Bonnans-Plaisance, C.; Jean, M.; Tassin, J. F. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 681.
- (14) Loiseau, A. Ph.D, Université du maine, 2006.
- (15) Mongondry, P.; Nicolai, T.; Tassin, J. F. *Colloid and Interface Science* **2004**, *275* 191.

Comportement thermo-rhéologie de systèmes nanocomposites « copolymère tribloc –laponite »

Imane Boucenna, Souleymane Samake, Pierre Colinart, Marie-Alice Guedeau Boudeville,
Laurent Royon et Ahmed Mourchid

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

Email : imane.boucenna@univ-paris-diderot.fr

Résumé : Le Pluronic P123 est un copolymère tribloc thermosensible présentant des transitions de phase en fonction de la concentration et de la température qui peuvent varier de la transition fluide - gel mou ou bien fluide - gel cubique - gel mou ou bien fluide - gel cubique - gel hexagonal. Dans notre cas nous avons choisi d'étudier le régime concentré, où le copolymère existe sous forme de micelles sphériques et dans lequel la température provoque la transition fluide - gel cubique - gel mou. L'analyse du pic endothermique (calorimétrie) montre que l'ajout de particules de laponite conduit à une réduction du nombre de micelles libres en solution par le biais de l'adsorption du copolymère sur l'argile comme cela a été montré dans un précédent travail pour le Pluronic F127. La réduction du nombre de micelles permet donc de donner du volume libre au système entier et provoque la diminution de la température de transition gel cubique – gel mou, sans affecter la transition fluide – gel cubique ni les modules viscoélastiques. Ce résultat est tout à fait compatible avec le diagramme de phase du P123.

Mots-clé : Pluronic F127, Pluronic P123, Laponite RDS, Rhéologie, DSC

1. Introduction

Les nanoparticules 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 est de produire de nouveaux systèmes nanocomposites intéressants ou de modifier le comportement rhéologique en solution. Un nombre important d'études a été consacré à l'étude des interactions complexes entre polymères et particules colloïdales telles que les latex, la silice ou le noir de carbone [1-4], et des particules anisotropes, telles que les argiles [5-18]. Dans beaucoup de ces systèmes, il a été observé que le polymère pourrait s'adsorber physiquement sur les nanoparticules. Nelson et Cosgrove [14] 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 de laponite. Ils ont montré que les différents Pluronic étudiés s'adsorbent sur les particules 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. Cette étude a porté sur des solutions diluées de Pluronic.

Dans une étude précédente [19] nous avons étudié l'effet de l'addition de particules de Laponite sur les propriétés structurales et rhéologiques de solutions concentrées de Pluronic F127, en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS), la calorimétrie différentielle (DSC) et la rhéologie. Nous avons montré que l'adsorption des unimères de Pluronic F127 sur la laponite est plus favorable que la micellisation. Cette adsorption conduit à une réduction du nombre de micelles libres en solution. Elle permet donc de donner plus de volume libre au système entier. Ce qui se traduit par l'observation d'une transition inverse ordre-désordre et l'augmentation de la température de transition sol-gel.

De plus, l'analyse du pic endothermique (micro-DSC) a confirmé également cette hypothèse. L'aire sous le pic endothermique a permis de calculer l'enthalpie des micelles qui est fortement corrélée avec la quantité de micelles formées. La diminution

de cette enthalpie, en présence de la laponite, a donc confirmé la réduction du nombre de micelles libres en solution.

La poursuite de ce travail a porté sur un autre copolymère, le Pluronic P123, ayant le même bloc hydrophobe que le Pluronic F127 mais un bloc hydrophile plus court. L'effet de l'ajout de la laponite sur le comportement thermorhéologique des mélanges est étudié à travers les mesures des modules viscoélastiques et des mesures de calorimétrie différentielle.

2. Etude expérimentale

2.1. Matériels et méthodes

Le copolymère étudié est le Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) fourni par BASF. La dispersion de ce copolymère s'effectue dans de l'eau distillée, à $\text{pH} = 10$, sous agitation magnétique pendant 36h dans un système thermostaté à 0°C . La concentration massique de la solution est de 30%.

L'argile étudiée est la laponite RDS, argile synthétique fournie par Laporte (Laporte Inorganics). Les particules de laponite se présentent sous forme discoïde de diamètre $\sim 25\text{nm}$ et d'une épaisseur $\sim 0.9\text{nm}$. La laponite est dispersée sous forme de poudre dans la solution de P123 sous agitation mécanique jusqu'à la dissolution totale.

Nous avons préparé 4 solutions de Pluronic P123-laponite RDS pour lesquelles nous avons fixé la concentration en copolymère, $W_{\text{P123}} = 30\%$, et fait varier la concentration en laponite, $W_{\text{RDS}} = 0, 1, 2$ et 3% . Les échantillons ainsi préparés sont ensuite conservés à 5°C et restent stables sur plusieurs semaines.

2.2. Mesures rhéologiques

Afin de quantifier les changements induits par l'augmentation de la température sur les propriétés rhéologiques des mélanges Pluronic -laponite, nous avons utilisé la rhéologie dynamique. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Physica MCR500 (Anton Paar) équipé d'une cellule à effet Peltier permettant de contrôler la température de l'échantillon. Pour minimiser les effets d'évaporation un système anti évaporation a été placé autour de la géométrie.

Les mesures ont été effectuées en utilisant une géométrie cône-plan (diamètre 5cm, angle 1°).

Les mesures rhéologiques sont effectuées en mode oscillation. Nous avons préalablement déterminé le régime viscoélastique linéaire en effectuant un test de balayage en déformation à la fréquence de 1 Hz pour chaque échantillon. Nous avons ensuite réalisé le balayage en température ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) à déformation et fréquence fixes ($0,4\%$ et 1Hz).

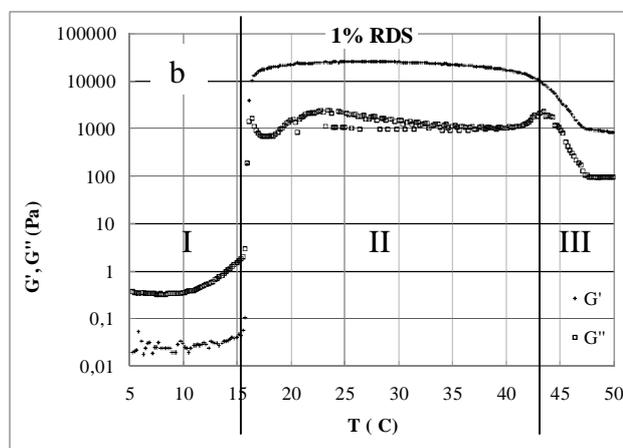
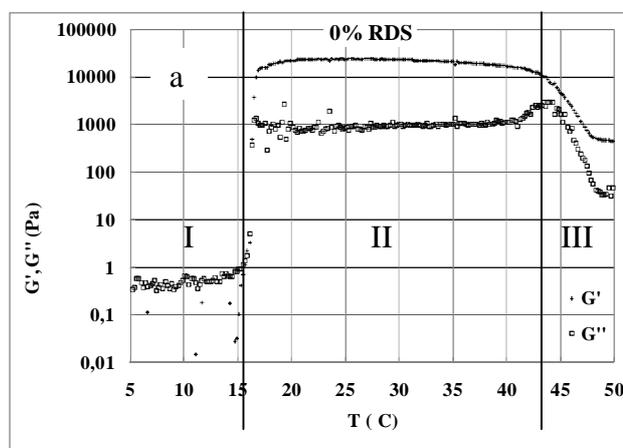
2.2. Mesures Calorimétriques

La technique de calorimétrie différentielle (DSC) a été utilisée pour déterminer l'enthalpie de micellisation des solutions étudiées et par la même occasion conforter les résultats obtenus en rhéométrie. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre Mettler Toledo DSC dans la gamme de température de 10°C à 40°C . Initialement, un échantillon de solution (quelques mg) est placé dans la cellule de mesure et maintenu à la température initiale jusqu'à l'obtention de l'équilibre. L'échantillon est ensuite soumis à une rampe linéaire en température à la vitesse de montée de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Plusieurs mesures ont été effectuées et ont permis de voir l'excellente reproductibilité des mesures.

3. Résultats

3.1. Résultats rhéologiques

Pour mettre en évidence l'effet de l'ajout des particules de laponite, nous avons, dans un premier temps, représenté la variation des modules élastique et visqueux pour la solution pure de Pluronic P123 (figure 1a), et pour les mélanges P123+laponite (figures 1 b, c et d).



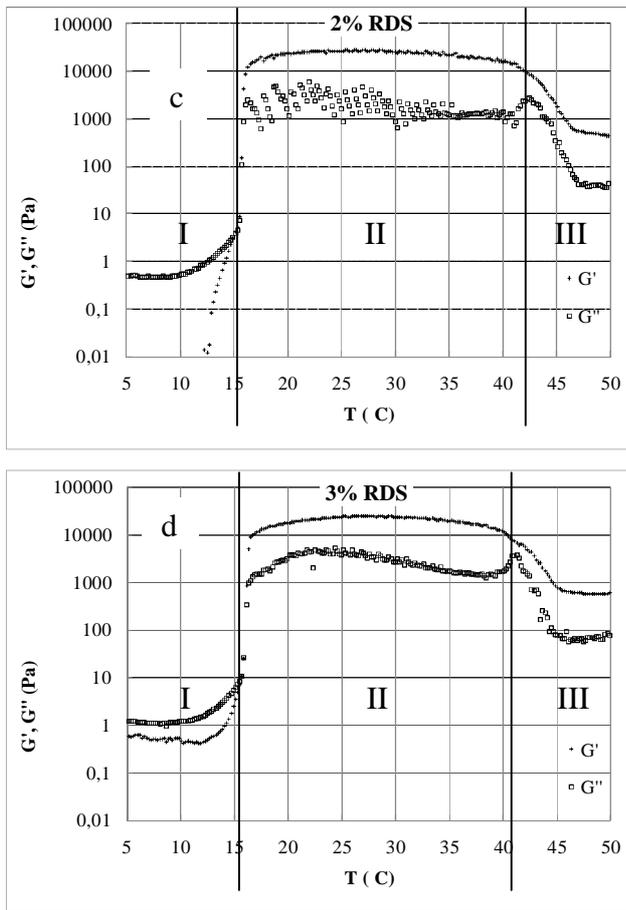


Fig.1 : Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de la température pour les solutions P123 ($W_{P123} = 30\%$) + RDS (a) $W_{RDS} = 0\%$, (b) $W_{RDS} = 1\%$, (c) $W_{RDS} = 2\%$ et (d) $W_{RDS} = 3\%$ respectivement.

Les courbes de la figure 1 nous permettent d'observer l'existence de 3 domaines de température:

● **Le domaine (I)** correspond aux températures inférieures à 16°C , pour lesquelles les modules viscoélastiques traduisent le comportement d'un fluide ($G' < G''$). Autour de 16°C nous observons une augmentation abrupte des modules viscoélastiques de l'ordre de 4 décades, cela traduit une transition sol - gel cubique qui se produit à la température $T_g = 16^\circ\text{C}$ est qui est tout à fait cohérente avec le diagramme de phase du P123 récemment publié par Krekhova et al. [20]. L'ajout de laponite ne semble pas affecter de manière significative cette température de transition.

● **Le domaine (II)** définit la zone gel cubique pour laquelle le module élastique est supérieur au module visqueux. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 1 et montrent que l'ajout de laponite n'induit pas une variation significative de G' et G'' . La température de transition gel cubique - gel mou a été définie par Krekhova et al. [20] comme la valeur correspondant au pic du module visqueux, G'' , souvent accompagné par une inflexion de la courbe du module élastique, G' . Les valeurs de cette

température, notée T_{CG-SG} , sont reportées sur le tableau 1 et montrent un déplacement du pic vers les faibles températures lorsque la concentration en laponite augmente.

	0%	1%	2%	3%
G' (k Pa)	24	25.6	26.7	24.6
G'' (k Pa)	1	2	2	4
T_{CG-SG} ($^\circ\text{C}$)	44	43.5	42.5	41.3

Tableau1

● **Le domaine (III)** définit la zone « gel mou » pour laquelle le module élastique reste supérieur au module visqueux. Cependant les valeurs obtenues sont inférieures (environ une décade) aux valeurs mesurées dans la phase « gel cubique »

3.2. Résultats Calorimétriques

La formation de micelles au sein de solution aqueuse de P123 se traduit en calorimétrie par la manifestation d'un pic endothermique. Plus précisément, l'apparition du pic est attribuée à un phénomène de déshydratation des groupes hydrophobes POP [21] qui provoque la formation de micelles, où le cœur est composé de blocs de poly-oxyde de propylène POP et la couronne est composée de blocs de poly-oxyde d'éthylène POE. L'aire sous la courbe du pic calorimétrique est proportionnelle à l'énergie de micellisation. L'étude faite sur des solutions aqueuses de P123 à différentes concentrations comprises entre 20% et 30% montre que l'énergie massique de micellisation ΔH est égale à $59,1 \text{ J/g}$ de molécule de P123.

Pour les solutions à 30% en P123 en présence de laponite, on peut observer, sur les thermogrammes (Figure 2) l'apparition d'un pic endothermique autour de 10°C pour les concentrations étudiées. La présence de laponite n'affecte donc pas la température de micellisation.

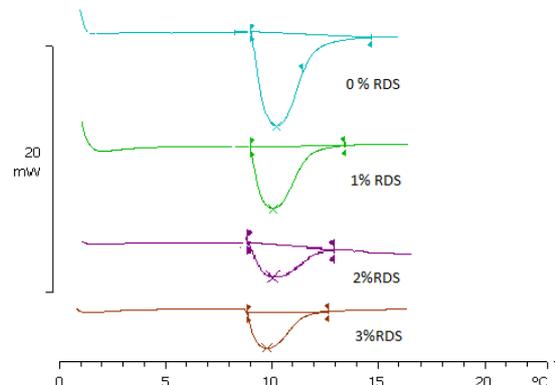


Fig.2 : Thermogrammes des différentes solutions ($W_{RDS} = 0\%$, 1% , 2% et 3% RDS; $W_{P123} = 30\%$)

La largeur du pic des différents thermogrammes s'explique par la polydispersité du copolymère P123; $M_w/M_n = 1.15$ [22]. Le calcul de la chaleur échangée, obtenue en évaluant l'aire du thermogramme (figure 3), montre une diminution de

l'enthalpie massique de micellisation (exprimée en J/g de solution) avec la quantité de laponite incorporée. Ce résultat corrobore le phénomène d'adsorption des unimères de Pluronic sur la laponite, déjà observé par Boucenna et al. [19] sur le F127. Ce phénomène d'adsorption du Pluronic sur la particule de RDS réduit le nombre d'unimères participant à la formation de micelles, ce qui se traduit sur le plan calorimétrique par une diminution de l'enthalpie massique de micellisation. On peut noter par ailleurs que l'enthalpie massique du P123 avant ajout de laponite est en parfait accord avec le résultat d'Alexandridis et al. [23].

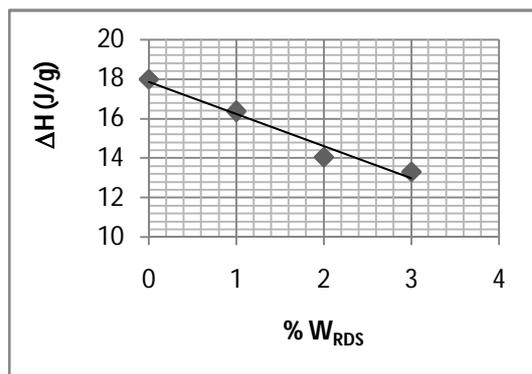


Fig.3 Enthalpie massique de micellisation en fonction du pourcentage massique de RDS pour $W_{P123} = 30\%$.

Si on se réfère au diagramme de phase du P123 [20], les températures de transition T_{CG-SG} déterminées en rhéologie sur les solutions P123-laponite (Table 1) correspondent à des concentrations de P123 non adsorbée comprises dans l'intervalle [30%- 28%]. On peut donc évaluer le taux de copolymère adsorbé à environ 0,75g de P123 par gramme de laponite, ce qui reste en parfait accord avec les résultats obtenus en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles sur le copolymère F127 [19].

4. Conclusion

Des mesures de calorimétrie différentielle et de rhéologie ont été réalisées sur le Pluronic P123 en présence de particules de laponite RDS.

L'analyse du pic endothermique (calorimétrie) montre une diminution de l'enthalpie de micellisation en fonction de l'ajout progressif de particules de laponite. Cette diminution est cohérente avec le modèle proposé pour l'adsorption favorable du copolymère F127 sur la laponite et devrait être confirmée par les mesures de neutrons à venir. Elle consiste en une diminution de la fraction volumique de micelles suite à l'adsorption progressive du copolymère sur les particules.

À plus haute température, nous avons mis en évidence l'influence des particules de laponite sur la transition gel cubique – gel mou du copolymère. Les résultats obtenus montrent une diminution de la

température de transition T_{CG-SG} lorsque la concentration en laponite augmente. Ils sont compatibles avec le contour du diagramme de phase du P123 publié récemment et s'expliquent aisément par une diminution progressive de la fraction volumique de micelles suite à l'ajout de particules de laponite, en accord avec la diminution de l'enthalpie de micellisation.

5. Références

- [1] Azzam, T.; Bronstein, L.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2008**, *24*, 6521-6529.
- [2] Shar, J.A.; Obey, T.M.; Cosgrove, T. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, *136*, 21-33.
- [3] Shar, J.A.; Obey, T.M.; Cosgrove, T. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, *150*, 15-23.
- [4] Lin, Y.; Alexandridis, P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 42, 10834-10844.
- [5] Zebrowski, J.; Prasad, V.; Zangh, L. M.; Weitz, W. D. A. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2003**, *213*, 189-197.
- [6] Cosgrove, T.; Griffiths, P.C.; Lloyd, P.M. *Langmuir* **1995**, *11*, 1457-1463.
- [7] Lal, J.; Auvray, L. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 673-676.
- [8] Aubry, T.; Bossard, F.; Moan, M. *Langmuir* **2002**, *18*, 155-159.
- [9] Baghdadi, H. A.; Sardinha, H.; Bhatia, S. R. *J. Polym. Sci. B* **2005**, *43*, 233-240.
- [10] Castelletto, V.; Ansari, I. A. Hamley, I. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1694-1700.
- [11] Stefanescu, E.A.; Schexnailder, P.J.; Dundigalla, A.; Negulescu, J.; Schmidt, G. *Polymer* **2006**, *47*, 7339-7348.
- [12] Hecht, E.; Hoffmann, H. *Tenside Surf. Deterg.* **1998**, *35*, 185-199.
- [13] de Lisi, R.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Muratore, N. *J. Therm. Anal. Cal.* **2007**, *87*, 61-67.
- [14] Nelson, A.; Cosgrove, T. *Langmuir* **2005**, *21*, 9176-9182.
- [15] Pozzo, D. C.; Walker, L. M. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *240*, 187-198.
- [16] Schmidt, G.; Nakatani, A. I.; Butler, P. D.; Karim, A. and Han, C. C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7219-7222.
- [17] Lazzara, G.; Milioto, S.; Gradzielski, M. and Prevost, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12213-12219.
- [18] Sun, K.; Raghavan, S. R. *Langmuir* **2010**, *26*, 8015-8020.
- [19] Boucenna, I.; Royon, L.; Colinart, P.; Guedeau-Bouville, M. A.; Mourchid, A. *Langmuir*, *26*, 18, 14430-14436, 2010
- [20] Krekhova, M.; Lang, T.; Richter, R.; and Schmalz, H. *Langmuir*, 2010, *26* (24), pp 19181-19190.
- [21] Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *Colloid Polym. Sci.* **1990**, *268*, 101-117.
- [22] Chaibundit, C.; Ricardo, N.M. P. S.; Ricardo, N.M. P. S.; O'Driscoll, B. M. D.; Hamley, I. W.; Yeates, S. G. and Booth, C. *Langmuir*, **2009**, *25* (24), pp 13776-13783
- [23] Alexandridis, P.; Holwarth, J. F.; Hatton, T. A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2414-2425.

New techniques for extending the capabilities of rotational rheometers

Joerg Laeuger

Anton Paar Germany

Abstract: The main components of a rotational rheometer are the motor with its supporting bearings systems and the force measurement. In one design, commonly referred as CR (controlled rate or controlled strain), a displacement or speed is applied to the sample by a motor and the resulting torque is measured separately by the use of an additional measuring sensor. In a so-called CS (controlled stress) rheometer, an electrical current is applied and builds up a magnetic field, which produces an electrical torque. In such a design there is no separate torque sensor needed, since the torque signal is calculated from the motor current. The movement of the motor shaft is measured by an angular displacement sensor. Most CS instruments still employ a drag-cup motor like in the first CS instrument, the Deer Rheometer build in 1968. In 1995 Anton Paar introduced a rheometer equipped with an electronically commutated synchronous Motor (EC-Motor) and Digital Signal Processor (DSP) technology. In the meantime the EC-motor technology is now for 16 years in various generations of instruments commercially available, making the technology with more than thousands of installations world wide well established. Since its first introduction significant improvements, due to the use of enhanced electronics, improved materials, and more sophisticated control mechanisms, have been implemented. Furthermore, based on the EC-motor technology a new technique is now introduced which represents a large step in rheometer development and extends the capabilities of a rotational rheometer dramatically. The aim of the paper is to describe the principle, the properties and the unique features of an EC-Motor and its differences to other rheometer drive systems. The new technologies involved as well as numerous application examples relevant for modern research on rheological topics are presented.

Dynamiques d'hydrogels mesurées par macro- et micro-rhéologie

Tetsuharu Narita et Guylaine Ducouret

PPMD-SIMM Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, UMR 7615

UPMC-CNRS-ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris cedex 05

Contact : tetsuharu.narita@espci.fr, guylaine.ducouret@espci.fr

Résumé : Nous avons étudié les propriétés rhéologiques de gels chimiques, physiques et hybrides (simultanément chimique et physique) en couplant deux techniques : la rhéologie et la diffusion multiple de la lumière. L'objectif de cette étude est de comparer les modules viscoélastiques de différents gels mesurés par la rhéologie classique macroscopique aux modules calculés par la relation de Stokes Einstein généralisée à partir de l'intensité diffusée mesurée par Diffusing-Wave Spectroscopy (DWS). Nous nous sommes intéressés à différents hydrogels physiques (κ -carraghénane, alcool polyvinylique/borax) ou chimiques (alcool polyvinylique/glutaraldéhyde), ainsi qu'à des solutions de polymères enchevêtrés (oxyde de polyéthylène). Nous avons mis en évidence un domaine de fréquence où les deux techniques sont en bon accord. Compte tenu de la très large gamme de fréquence accessible par la DWS, nous avons aisément caractérisé le comportement mixte de gels hybrides de PVA.

Mots-clé : hydrogel, macrorhéologie, microrhéologie, diffusing-wave spectroscopy

1. Introduction

Les hydrogels sont composés d'un réseau de polymères gonflés dans une grande quantité d'eau. Grâce à leurs propriétés solides et liquides, les hydrogels présentent des applications industrielles très variées: alimentaire, cosmétique, médicale, etc. Les hydrogels qui peuvent être classés par leur mode/type de réticulation (chimique, physique ou enchevêtrement) ou par leur origine (naturelles ou synthétiques), présentent des propriétés rhéologiques très différentes selon leurs structures et leurs dynamiques. La connaissance du comportement rhéologique des gels sur une gamme très large de fréquences est très utile pour les applications industrielles, notamment aux hautes fréquences où la dynamique de ces systèmes serait liée à la flexibilité et la nature des réticulations chimiques ou physiques entre les chaînes macromoléculaires.

Les techniques de micro-rhéologie sont très prometteuses pour l'étude des propriétés viscoélastiques de fluides complexes dans des domaines de fréquences inaccessibles par la rhéologie classique^[1]. La diffusion multiple de la lumière (Diffusing-Wave Spectroscopy, DWS) que nous utilisons dans cette étude permet de mesurer le mouvement dû aux fluctuations thermiques de particules dispersées dans le milieu viscoélastique à étudier. Cette technique est très complémentaire de la macrorhéologie. L'objet de cette étude est de caractériser trois types d'hydrogels par la DWS et la rhéologie classique macroscopique. Nous

montrons la faisabilité, les avantages et les limites de cette technique optique.

2. Expériences

2.1 Méthodes

Microrhéologie par diffusion de la lumière

Des particules de polystyrène sont dispersées dans les échantillons et utilisées comme sondes qui se déplacent spontanément sous l'effet de l'agitation thermique. Le mouvement Brownien de ces particules est directement gouverné par la viscoélasticité du milieu dans lequel elles sont dispersées.

La microrhéologie par la diffusion dynamique de la lumière consiste à mesurer les variations d'intensité lumineuse diffusée par les particules et d'en déduire la fonction d'autocorrélation $g_2(t)$ représentant la dynamique de l'ensemble des particules diffusantes :

$$g_2(t) = \frac{\langle I(t') \cdot I(t'+t) \rangle}{\langle I(t') \rangle^2} = 1 + \beta [g_1(t)]^2, \quad (1)$$

où I est l'intensité diffusée, t le temps, $g_1(t)$ la fonction d'autocorrélation du champs électromagnétique de la lumière diffusée, β le facteur de correction.

L'analyse de cette fonction d'autocorrélation permet de calculer l'évolution temporelle du déplacement quadratique moyen $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ des particules,

directement relié aux modules élastique et visqueux du milieu par la relation généralisée de Stokes Einstein ^[2,3] :

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a \omega \Im \left[\left\langle \Delta r^2(t) \right\rangle \right]}, \quad (2)$$

où $\Im \left[\left\langle \Delta r^2(t) \right\rangle \right]$ est la transformée de Fourier de $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, k_B la constante de Boltzmann, T la température, a le rayon des particules, ω la fréquence angulaire. On déduit donc :

$$G'(\omega) = G(\omega) \cos[\pi \alpha(\omega)/2], \quad (3)$$

$$G''(\omega) = G(\omega) \sin[\pi \alpha(\omega)/2], \quad (4)$$

avec

$$G(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a \cdot \Gamma \left[1 + \alpha(\omega) \right] \left\langle \Delta r^2(1/\omega) \right\rangle}, \quad (5)$$

$$\text{où } \alpha = \left. \frac{\partial \ln \left\langle \Delta r^2(t) \right\rangle}{\partial \ln t} \right|_{t=1/\omega}. \quad (6)$$

$\langle \Delta r^2(t) \rangle$ est calculé à partir de la fonction d'autocorrélation du champs électromagnétique de la lumière diffusée $g_1(t)$ par la diffusion *multiple* dynamique de la lumière (DWS) :

$$g_1(t) = \frac{\frac{L/l^* + 4/3}{5/3} \sinh(\sqrt{x}) + \frac{2}{3} \sqrt{x} \cosh(\sqrt{x})}{\left(1 + \frac{4}{9} x^2 \right) \sinh\left(\frac{L}{l^*} \sqrt{x}\right) + \frac{4}{3} \sqrt{x} \cosh\left(\frac{L}{l^*} \sqrt{x}\right)} \quad (7)$$

où $x = k_0^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle$, L l'épaisseur de l'échantillon, l^* le libre parcours moyen de transport.

Les mesures de DWS ont été réalisées sur un montage expérimental construit au laboratoire. Ce montage permet de réaliser simultanément la DWS classique avec un compteur de photon de type avalanche connecté à un corrélateur, et la MultiSpeckle DWS (MSDWS), qui permet de mesurer en temps réel la moyenne d'ensemble de $g_2(t)$ sans faire la moyenne temporelle, avec une caméra CCD pilotée par un logiciel d'acquisition/corrélation développé au laboratoire. Les échantillons contiennent des nanoparticules de polystyrène (500 nm en diamètre, 1 %) de Polysciences Inc. Toutes les mesures ont été effectuées à 25 °C.

Macrorhéologie par rhéomètre classique

Les gels ont été étudiés sur un rhéomètre Haake RS600 équipé d'une géométrie cône/plan sablée

(diamètre 35 mm, angle 2°, gap 103 μm). Les échantillons sont protégés du séchage grâce à un système anti-évaporation fabriqué au laboratoire. Les gels ont été soumis à une contrainte oscillante, d'amplitude fixe située dans le domaine linéaire, et à des fréquences variables comprises entre 0.01 et 100 rad/s. Toutes les mesures sont effectuées à 25°C.

2.2 Préparation des gels

Les hydrogels ont été gélifiés dans une cuve pour fluorescence dont l'épaisseur de 4 mm. Tous les échantillons testés pour la rhéologie macroscopique sont sans particules : nous avons vérifié que la présence de 1 % des particules ne modifie pas les valeurs de modules pour les systèmes étudiés.

Solutions de polymères enchevêtrés

Les solutions aqueuses de poly(éthylène oxide) (PEO, Mw : 8x10⁶ g/mol), ont été préparées à la température ambiante, à des concentrations comprises entre 0.75 et 2 %.

Gels physiques

Les hydrogels physiques de κ-carraghénane (de 0.8 à 1.4 %) ont été préparés en présence d'iodure de sodium (0.1 mol/L). Le polysaccharide a été dissous à 70 °C sous agitation. Les nanoparticules ont été ajoutées à 60 °C. Les gels physiques ont été obtenus après le refroidissement à 25°C.

Gels chimiques, physiques et hybrides

Les gels chimiques d'alcool polyvinylique (PVA, Mw : 89 kg/mol) ont été préparés en réticulant chimiquement le PVA (4.4 %) par le glutaraldéhyde en milieu acide ^[4]. Pour la microrhéologie par DWS, les particules de polystyrène ont été dispersées avant la gélification. Pour la macrorhéologie, la gélification a été réalisée directement dans la géométrie du rhéomètre.

Les gels physiques de PVA ont été obtenus en mélangeant le PVA et le tétraborate de sodium (borax) qui complexe les chaînes de PVA par les liaisons hydrogène.

Les gels hybrides PVA (chimique/physique) ont été préparés tout d'abord par réticulation chimique puis par diffusion lente du borax dans le réseau chimique préalablement formé.

3. Résultats et Discussion

3.1 Solutions de polymères enchevêtrés (PEO)

La figure 1(a) représente la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée des

particules dans l'eau et des solutions aqueuses de PEO en fonction du temps, à des concentrations supérieures à la concentration critique de recouvrement, ($C^* = 0.04\%$). Le déplacement quadratique moyen $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ des particules a été calculé par l'équation (7) et représenté dans la figure 1(b). Dans le cas de l'eau qui est purement visqueuse, $\langle \Delta r^2 \rangle$ varie comme $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^1$. Pour les solutions de PEO, $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^\alpha$ avec $\alpha < 1$, indiquant que les solutions sont viscoélastiques.

La figure 1(c) compare les modules G' et G'' que nous avons calculés à partir du déplacement quadratique moyen $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ aux modules directement mesurés par macro-rhéologie. Dans la gamme de fréquence commune aux deux techniques, une bonne corrélation est observée. Aux fréquences basses, les mesures de micro-rhéologie sont relativement imprécises pour des raisons techniques : la durée d'acquisition n'est pas suffisamment longue pour obtenir une bonne corrélation temporelle.

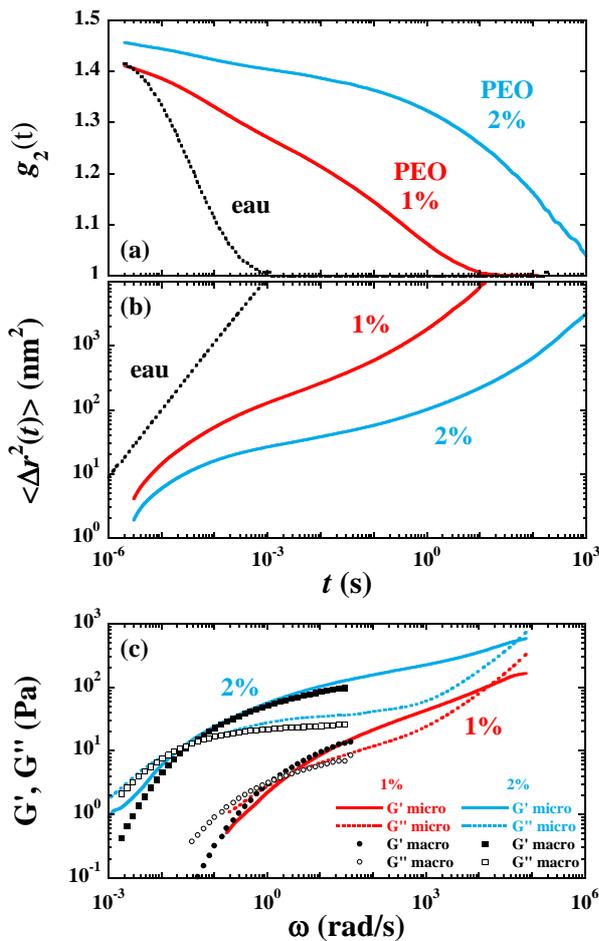


Fig.1 (a) La fonction d'autocorrélation $g_2(t)$ de particules de polystyrène dans l'eau et des solutions de PEO (1 et 2 %) mesurés par la DWS. (b) Déplacements quadratiques moyens. (c) Les modules G' et G'' en fonctions de fréquence mesurés par micro- et macro-rhéologie.

3.2 Gels physiques (carraghénane)

La figure 2(a) représente les modules G' et G'' de gels de κ -carraghénane (1 %) mesurés par les DWS, MSDWS, et rhéométrie classique. Dans le domaine de fréquences inférieures à 10^3 rad/s, les deux modules ($G' > G''$) sont parallèles et varient selon une loi de puissance d'exposant 0.28 (DWS et MSDWS) ou 0.21 (macro-rhéologie). Au-delà de 10^5 rad/s, les modules se croisent. Les modules calculés par la diffusion multiple de la lumière sont légèrement supérieurs à ceux mesurés par rhéométrie macroscopique.

La figure 2(b) représente G' à 3.5 rad/s en fonction de la concentration en carraghénane. Pour les deux techniques le module augmente avec la concentration comme $G' \sim C^5$. En revanche, un écart de 1.8 est observé entre les valeurs absolues. La figure 2(b) en encart montre la valeur de $\tan \delta$ en fonction de la concentration en carraghénane. Les mesures microscopiques et macroscopiques sont en très bon accord.

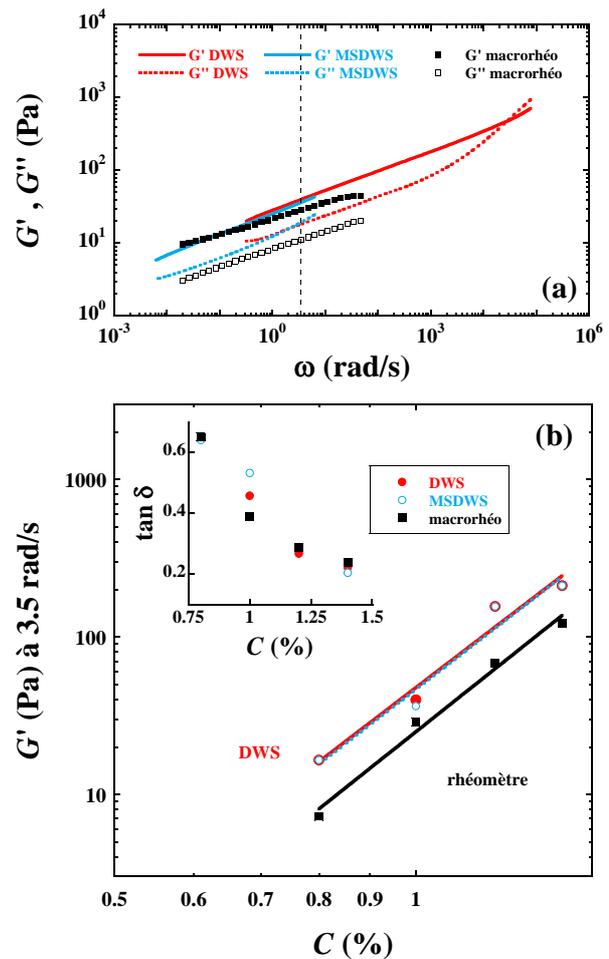


Fig.2 (a) Les modules G' et G'' des gels de κ -carraghénane à 1 %. (b) Le module G' à 3.5 rad/s en fonction de la concentration en carraghénane. En encart : $\tan \delta$ à rad/s en fonction de la concentration en carraghénane.

3.3 PVA (gel chimique, physique, et hybrides)

La figure 3 représente les modules G' et G'' de trois gels de PVA (chimique, physique, et hybride) en fonction des fréquences mesurées par la DWS (et MSDWS). Nous cherchons à caractériser la dynamique complexe des gels sur une très large gamme de fréquence difficilement accessible par la rhéométrie classique à cause du caractère hétérogène de ces gels mous.

Pour le gel chimique (0.2 mol% de glutaraldéhyde, réticulant chimique), on remarque que $G' > G''$ sur toute la gamme de fréquence étudiée. G' tend vers un plateau aux fréquences basses alors que G'' varie comme $G'' \sim \omega^{0.5}$ au-delà de 1 rad/s.

Le gel physique (0.25 mol% de borax, réticulant physique) se comporte comme un fluide Maxwellien en dessous de la fréquence de croisement de 11 rad/s ($G' < G''$ et $G'' \sim \omega^1$). Aux hautes fréquences une augmentation de G' et G'' est observée.

Le gel hybride, simultanément chimique et physique ayant les mêmes taux de réticulation que les deux gels précédents, montre une augmentation continue de G' avec ω . Aux hautes fréquences la valeur se rapproche de celle du gel physique, alors qu'aux basses fréquences elle se rapproche de celle du gel chimique. G'' varie comme $G'' \sim \omega^{0.5}$ en dessous de 1 rad/s, et au-delà de 10^3 rad/s, on remarque un maximum de G'' à 9 rad/s. Dans ce domaine de fréquences intermédiaire, la réticulation physique qui gouverne les propriétés rhéologiques est responsable du caractère dissipative du matériau.

4. Conclusions

La diffusant-wave spectroscopy (DWS) a été appliquée avec succès pour la caractérisation microrhéologique des trois types de gels, (1) solution de polymères enchevêtrés, (2) gel physique, et (3) gels chimique.

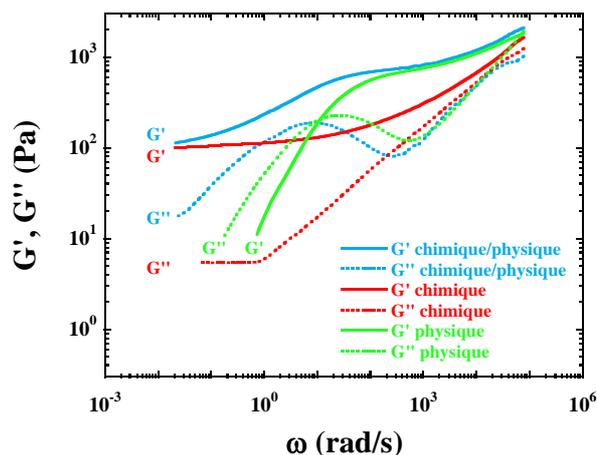


Fig.3 Les modules G' et G'' des gels chimique, physique et hybride de PVA mesurés par la DWS.

Pour les solutions de PEO et les gels physiques de κ -carraghénane, les modules mesurés par la DWS sont en bon accord avec ceux mesurés par la rhéologie macroscopique classique.

Nous avons comparé les gels de PVA chimique, physique et chimique/physique par la DWS, sur une très large gamme de fréquence. Le gel chimique/physique se caractérise par des valeurs de G'' plus importantes que celles du gel chimique, du fait des interactions réversibles (réticulation physique) qui entrent en jeu dans le phénomène de dissipation.

5. Références

- [1] Dasgupta, B.R., Weitz, D.A. *Phys. Rev. E*, 71, 021504 (2005).
- [2] Mason, T.G., Weitz, D.A. *Phys. Rev. Lett*, 74, 1250 (1995).
- [3] Mason, T.G., Ganesan, K., van Zanten, J.H., Wirtz, D., Kuo, S.C. *Phys. Rev. Lett*, 79, 3282 (1997).
- [4] Narita, T., Knaebel, A., Munch, J.-P., Candau, S.J. *Macromolecules*, 34, 8224 (2001).

Contribution à l'étude du comportement thermomécanique de systèmes divisés alimentaires – Relations entre propriétés rhéologiques et structures microscopiques sous contraintes

J.B. Boitte^{1,2}, C. Vizcaïno³, L. Benyahia⁴, J.M. Herry⁵, C. Michon^{1,2} et M. Hayert^{1,2}

¹ AgroParisTech, UMR N°1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 avenue des Olympiades, F-91300 Massy

² INRA, UMR N°1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 avenue des Olympiades, F-91300 Massy

³ CAD Instruments, 10 rue de la Haie aux Vaches, F-78690 Les Essarts Le Roi

⁴ Université du Maine, UMR CNRS N° 6120, Avenue Olivier Messiaen, F-72085 Le Mans

⁵ INRA, UMR N°1319 MICALIS, équipe B2HM, 25 avenue de la République, F-91300 Massy

Résumé : Les gels, systèmes pâteux, mousses, ou encore émulsions sont omniprésents dans notre vie quotidienne. Pour relier les propriétés rhéologiques à la structure micro / mésoscopique de systèmes alimentaires, nous avons conçu une cellule d'observation sous cisaillement en mode contra-translation permettant de figer les objets sous observation. Le cahier des charges du dispositif intègre 3 fonctionnalités principales : a) un cisaillement contrôlé (entrefer 0,5 - 2 mm, déformation 0,01 - 10, vitesse de cisaillement 0,1 - 100 s⁻¹, fréquence 10⁻³ - 20 Hz) sous différents champs d'écoulement (continu, relaxation, oscillation) entre lame et lamelle, b) un traitement thermique (10 à 80 °C, système Peltier) et c) une observation par microscopie confocale laser à balayage. Le positionnement de la cellule sur un microscope inversé entraîne des contraintes de taille et de masse, sachant qu'il faut que le système présente une rigidité suffisante pour que le cisaillement plan puisse être réalisé dans toutes les gammes de déformation et de vitesse visées. Les solutions techniques adoptées sont présentées ainsi que le résultat des essais de validation des gammes de déformation, vitesse et température réellement accessibles avec l'outil ainsi que les premières observations de microstructure sous cisaillement.

Mots-clé : instrumentation, rhéologie, microscopie confocale, rhéo-optique, émulsions, systèmes divisés

1. Introduction

Les fluides complexes comme les gels, les pâtes, les mousses ou encore les émulsions présentent une échelle de taille caractéristique dite « mésoscopique » intermédiaire entre la taille des molécules et celle du récipient. Cette mésostructure, qui peut être présentée par des gouttelettes dans une émulsion, ou par un réseau tridimensionnel structuré comme dans le cas des gels ou des pâtes, confère au fluide des propriétés viscoélastiques et fortement non-newtoniennes. Comprendre le comportement d'un fluide complexe hors d'équilibre revêt donc à la fois un intérêt fondamental évident et une importance industrielle considérable.

La rhéo-optique repose sur le principe que les propriétés rhéologiques, résultant de la déformation d'un matériau, présente une signature optique. Un rhéologue peut donc utiliser des méthodes optiques pour interpréter qualitativement le comportement rhéologique en termes de microstructure, et dans certains cas, tendre vers une corrélation quantitative entre les changements optiques de la structure d'un

matériau sous déformation et ses propriétés rhéologiques.

Le développement de multiples techniques d'observation sous contrainte jusqu'à 2003 sont résumés par Van der Linden [1] aussi bien dans le domaine alimentaire que non-alimentaire.

La plupart des dispositifs développés sont complexes avec une observation limitée à l'échelle macroscopique. La cellule Linkam® [2,3] est la première cellule d'observation sous cisaillement rotationnel commercialisée. Elle permet de chauffer l'échantillon mais son unique plateau mobile empêche de fixer un élément dans la zone d'observation. Wu et al. [4] ont présenté une cellule de cisaillement en translation adaptée à un microscope confocal. Les caractéristiques mécaniques sont relativement pointues, mais son utilisation demeure très délicate, due à une mise en place d'échantillon longue et peu reproductible. De plus, la température n'est pas contrôlée. Besseling et al. [5] ont récemment développé, ce qu'ils ont baptisé un « rhéoscope confocal », qui se veut comme une combinaison entre un rhéomètre et une observation confocale. Par contre,

le poids et la taille de ces cellules sont des facteurs limitants ainsi que le coût de leur développement qui se révèle très élevé et donc difficilement commercialisable. .

L'objectif de ce travail est de concevoir un système de cisaillement compact et léger, adaptable à un microscope confocal avec des exigences en termes de paramètres de cisaillement et de régulation de température qui peuvent s'adapter à un large panel de matériaux.

Nous présentons ici le cahier des charges et les solutions techniques mises en œuvre pour ce développement puis quelques essais permettant de valider les caractéristiques du système.

2. Conception de la cellule d'observation sous cisaillement

2.1 Cahier des charges

Trois fonctions principales ont été répertoriées pour cette cellule dans le cadre de la caractérisation de systèmes divisés alimentaires ou non :

- déformer par cisaillement contrôlé,
- observer à l'échelle mésoscopique (1 à 100 μm),
- contrôler la température.

Les moyens envisagés pour obtenir ces trois fonctions sont détaillés dans la suite. Les objectifs chiffrés de ces paramètres sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques souhaitées pour le dispositif de cisaillement développé

Entrefer (e, mm)	0,5 - 2 \pm 0,01
Déformation (γ)	0,01 - 10
Taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$, s^{-1})	0,1 - 100
Force de traction (F, N)	\leq 20
Fréquence (f, Hz)	0,01 - 10
Température (T, $^{\circ}\text{C}$)	10 - 80 \pm 0,1
Rampe de température ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	0 - 10

2.2 Solutions techniques choisies

2.2.1 Déformer par cisaillement

La déformation imposée s'effectue entre 2 plans parallèles, chacun entraîné en translation par un moteur.

Les niveaux de déformation et de taux de cisaillement souhaités correspondent à ceux fréquemment rencontrés et utilisés lors de la caractérisation rhéologique de systèmes colloïdaux alimentaires ou cosmétiques à l'aide d'outils tels que les rhéomètres, viscosimètres ou texturomètres.

Les systèmes colloïdaux étudiés doivent pouvoir être très variés du point de vue de leur consistance. La plupart des matrices que nous étudierons développent

une contrainte maximale de 100 Pa au cours d'un cisaillement correspondant à une force maximale nécessaire à la translation de l'ordre de 200 mN, en considérant une surface de 50 x 25 mm. Dans le cas extrême d'une pâte à pain, la contrainte représente 10^4 Pa, et donc la force maximale est de l'ordre de 20 N.

L'entrefer entre les 2 plans doit être ajustable et contrôlé de façon automatisée dans la gamme donnée dans le Tableau 1.

Le choix s'est porté sur une platine linéaire couplée à un moteur piezo-électrique (NanoMotion, Israël). Pour affiner le déplacement des plateaux et la précision de la déformation, un encodeur à résolution de 10 nm a été choisi. Le Tableau 2 résume les caractéristiques souhaitées et celles de la platine motorisée sélectionnée.

Tableau 2. Comparaison entre valeurs souhaitées et effectives des platines motorisées

	<i>Cahier des charges</i>	<i>Caractéristiques réelles</i>
Course (mm)	0 - 20	0 - 40
Résolution (μm)	5	0,01
Vitesse ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	0 - 200	0 - 250
Force (N)	20	16

Trois platines motorisées de ce type ont été acquises. Deux sont dédiées à la translation des plateaux et une autre permet d'ajuster l'entrefer.

2.2.2 Observer un système divisé alimentaire

L'observation dynamique de la structure d'un système alimentaire placé dans la cellule de cisaillement s'effectue à l'aide d'un microscope confocal à balayage laser inversé (MCBL) TCS SP2 (Leica, Allemagne). La cellule a été conçue pour venir s'adapter sur le bâti du microscope. Des contraintes géométriques (encombrement, poids, système de sécurité des lasers) ont été évaluées et soigneusement prises en compte.

2.2.3 Contrôler la température

De façon à pouvoir se rapprocher des conditions réelles d'un procédé, un module Peltier couplé à un régulateur permet le contrôle d'une gamme de température maîtrisée entre 10 $^{\circ}\text{C}$ et 80 $^{\circ}\text{C}$. La précision sur la température est de l'ordre de 0,1 $^{\circ}\text{C}$. Un système d'évacuation de la chaleur (radiateur + ventilateur) est disposé sur le module Peltier. Les rampes de chauffe et refroidissement doivent être contrôlées et être de l'ordre de 5 - 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3 Conception mécanique

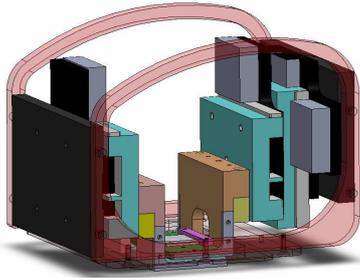


Figure 1. Schéma 3D de la cellule d'observation sous cisaillement

Une fois les moteurs achetés, la société CAD Instruments a démarré la conception de la cellule. A partir du cahier des charges et des solutions techniques sélectionnées. CAD Instruments a réalisé un schéma 3D (Figure 1), les plans associés, l'usinage et l'assemblage des pièces ainsi que le boîtier de contrôle électronique.

2.4 Pilotage

Lors de l'utilisation de la cellule, les plateaux doivent pouvoir être pilotés selon différents modes de fonctionnement.

- Cisaillement continu : 2 plateaux en mouvement opposé et déformation constante ou linéaire au cours du temps.
- Saut-Relaxation : 2 plateaux imposant un brusque saut de déformation en sens opposé par l'intermédiaire d'une amplitude et d'une vitesse définies pour chaque plateau.
- Oscillation : déformation suivant une loi sinusoïdale, avec contrôle de l'amplitude et de la fréquence du signal.

Dans le cas où les 2 plateaux sont mobiles, il est indispensable de s'assurer du démarrage simultané des moteurs.

Une interface homme-machine a ensuite été développée pour piloter les moteurs ainsi que le contrôle et la régulation de la température. L'acquisition des images s'effectue avec le logiciel standard du microscope confocal.

3. Validation : premières expériences

3.1 Matériel et méthodes

Pour valider les différents mouvements de cisaillement que la cellule peut effectuer, nous avons utilisé une solution de polymère contenant des microgels indéformable d'un micron de diamètre, marqués de fluorescine [6,7]. Ces particules ont une longueur d'onde d'excitation de 494 nm. La cellule est montée sur le microscope confocal, les lamelles sont aspirées par dépression et les plateaux bridés à l'aide d'une vis. On dépose l'échantillon au centre et on définit un entrefer de 600 μm .

Les conditions opératoires de l'observation sont : taux de rafraîchissement de l'image égal à 800 Hz, taille des images égale à 512 x 64 pixels, zoom égal à 1,70 ou 2 selon les clichés. Dans ces conditions, le taux d'acquisition du microscope est de l'ordre de 11 ips (images par secondes).

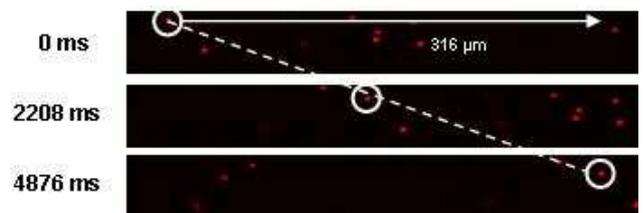
3.2 Résultats

Nous avons tout d'abord vérifié la taille de l'entrefer de façon optique. Pour cela, on recherche les maximums d'éclairage (réflexion du laser sur la lamelle) pour chacune des lamelles. La différence de position nous fournit l'entrefer de travail. Dans notre cas, on trouve 586 μm .

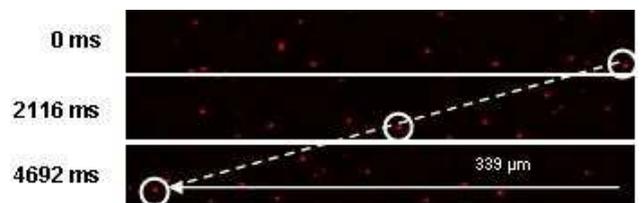
On cherche ensuite à vérifier le bon mouvement des plateaux ainsi que leur réponse à la consigne donnée. On se place successivement au contact du plateau inférieur puis supérieur et on effectue un cisaillement continu. Dans les 2 cas, chaque plateau se déplace de 300 μm pendant 5 s, ce qui correspond à une vitesse constante de 60 $\mu\text{m/s}$. Le suivi d'une particule permet de remonter à la vitesse de chaque plateau (Figures 2). On obtient respectivement 64 $\mu\text{m/s}$ et 72 $\mu\text{m/s}$ pour le plateau inférieur et supérieur.

Les objets observés restent toujours dans la fenêtre d'observation. Ils n'en sortent pas selon la verticale à l'image. Par ailleurs, au cours du mouvement, le plan focal n'est jamais perdu. Ces constatations nous permettent de conclure à la planéité et au parallélisme du système.

a.



b.



Figures 2. Suivi d'une particule en contact avec le plateau inférieur (a) ou avec le plateau supérieur (b) au cours d'un cisaillement continu ($a=300 \mu\text{m}$, $t=5 \text{ s}$)

Le mouvement oscillatoire imposé correspond à une fréquence de 0,5 Hz et une amplitude crête-à-crête de 300 μm . Les images ci-dessous (Figure 3) confirment bien un mouvement sinusoïdal possédant les caractéristiques imposées.

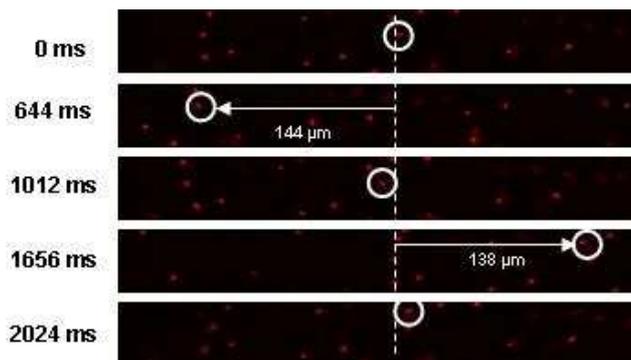


Figure 3. Suivi d'une particule au cours d'une oscillation du plateau supérieur (0,5 Hz, $a=300 \mu\text{m}$)

4. Conclusion

Nous avons décrit la conception et la validation d'une cellule d'observation sous cisaillement développée pour microscopie confocale. Elle intègre des fonctionnalités thermiques et mécaniques tout en restant compacte, géométriquement et financièrement. L'utilisation de système simple nous a permis de valider les différents mouvements de cisaillement ainsi. Son utilisation pour observer des systèmes plus complexes semblent donc pertinente pour obtenir des informations dynamiques à différentes échelles et en particulier, à l'échelle mésoscopique.

5. Remerciements

Nous tenons tout particulièrement à remercier Michel CLOITRE pour sa collaboration en nous fournissant la

solution de polymères ayant servi à effectuer les essais de validation.

6. Références

- [1] E. Van der Linden, L. Sagis, and P. Venema, "Rheo-optics and food systems," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 8, no. 4-5, pp. 349-358, Nov. 2003.
- [2] Y. Deyrail and P. Cassagnau, "Phase deformation under shear in an immiscible polymer blend: Influence of strong permanent elastic properties," *Journal of Rheology*, vol. 48, no. 3, p. 505, 2004.
- [3] S. Wannaborworn, M. R. Mackley, and Y. Renardy, "Experimental observation and matching numerical simulation for the deformation and breakup of immiscible drops in oscillatory shear," *Journal of Rheology*, vol. 46, no. 5, p. 1279, 2002.
- [4] Y. L. Wu et al., "A new parallel plate shear cell for in situ real-space measurements of complex fluids under shear flow.," *The Review of scientific instruments*, vol. 78, no. 10, p. 103902, Oct. 2007.
- [5] R. Besseling, L. Isa, E. R. Weeks, and W. C. K. Poon, "Quantitative imaging of colloidal flows.," *Advances in colloid and interface science*, vol. 146, no. 1-2, pp. 1-17, Feb. 2009.
- [6] M. Cloitre, R. Borrega, F. Monti, and L. Leibler, "Structure and flow of polyelectrolyte microgels: from suspensions to glasses." Elsevier Masson.
- [7] R. Borrega, M. Cloitre, I. Betremieux, B. Ernst, and L. Leibler, "Concentration dependence of the low-shear viscosity of polyelectrolyte micro-networks: From hard spheres to soft microgels," *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 47, no. 6, pp. 729-735, Sep. 1999.

Suivi de l'évolution des structures moléculaires en fonction du temps, de la température ou encore du cisaillement par analyses simultanées de spectrométrie FT-IR et rhéologique.

Manfred Feustel, Resultec, Gartenstr. 23, 89171 Illerkirchberg, Germany.

Jan Philip Plog, Cornelia Küchenmeister, ThermoFisher Scientific, Dieselstr. 4, 76227 Karlsruhe, Germany.

Florent Jégo, ThermoFisher Scientific, 16 avenue du Québec, Silic 765, 91963 Courtaboeuf cedex, France,

florent.jego@thermo.com

Résumé : La compréhension du comportement d'un matériau dans un procédé donné, nécessite généralement une étude avec différentes techniques analytiques. Dans de nombreuses applications industrielles, la spectroscopie FT-IR et la technique qui complète le mieux la rhéologie. La combinaison simultanée de ces analyses dans un seul instrument, plutôt que des analyses disjointes, permet de relier le comportement macroscopique rhéologique d'un matériau à sa structure à l'échelle atomique, c'est-à-dire à ses groupements fonctionnels. Cette contribution présentera des applications concrètes obtenues avec le nouveau module breveté RHEONAUT, qui se combine aux instruments Thermo Scientific Haake MARS III et Nicolet IS10. Ce module est constitué d'une unité optique (diamant mono réflexion) intégrée à un chauffage par effet Peltier ou électrique, permettant des essais jusqu'à 400 °C. Les données infrarouge in situ sont collectées en ATR (attenuated total reflection). Pour le suivi de polymérisations, l'évolution de groupements fonctionnels des différents réactifs peut être suivie aussi bien que l'apparition ou la disparition de liaisons hydrogène. En outre, on peut aussi valider la stabilité à long terme de structures chimiques (interruptions enzymatiques ou hydrolytiques) de bio polymères. La présentation avec cet unique dispositif présentera aussi des analyses de transitions sol-gel de réseau de gélatine, ainsi que des résultats obtenus lors de réticulation de mousses et d'adhésifs.

Etude du comportement rhéologique des boues de STEP au cours du séchage

C. Agathon, B. Herbreteau, J-M Brossard, D. Crétenot

VERI (Veolia Environnement Recherche et Innovation-

Résumé : Il existe très peu de travaux concernant la rhéologie des boues de STEP à un taux de matière sèche (% MS) supérieur à 20%. Dans cette étude, des mesures ont été effectuées sur des échantillons de boue mixte déshydratée avec un rhéomètre, des séquences de mesure et des conditions opératoires adaptées à de forts taux de matière sèche. Cela a permis de caractériser les module élastique (G') et visqueux (G''), et la rigidité de la boue ($G^* = G' + iG''$) en fonction du pourcentage de matière sèche et de déterminer la gamme de matière sèche correspondant à la phase collante et l'état élastique décrit par ailleurs [1].

Mots-clé : boues de STEP, rhéologie, viscoélasticité, taux de matière sèche

1. Introduction

Le séchage thermique est couramment utilisé dans les stations d'épuration (STEP) de capacité > 50000 Equivalent Habitant de façon à produire de la boue sèche et hygiénisée ayant de bonnes aptitudes à la valorisation matière et énergétique.

L'expérience industrielle montre que les caractéristiques rhéologiques de la boue peuvent avoir un impact significatif sur les performances de ce procédé, particulièrement dans le cas d'un séchage conductif pour lequel l'agitation de la boue est nécessaire [2].

Dans le procédé de séchage des boues, la boue passe par différents états (liquide, pâteux, solide) décrits par Ferrasse [1] et Spinosa et al.[3]. Les performances de l'étape de séchage (consommation énergétique, %MS atteint, casse matériel) sont liées aux caractéristiques rhéologiques de la boue [4]. Aussi afin d'améliorer les performances de séchage et de limiter les coûts de maintenance et d'indisponibilité, il est nécessaire de caractériser les propriétés viscoélastiques des boues en fonction des paramètres du procédé et des caractéristiques de la boue. Notre étude met donc l'accent sur une transition entre l'état pâteux et l'état solide, à savoir la phase viscoélastique critique.

Dans le cadre de cette étude, un protocole d'essai laboratoire a été développé pour étudier le comportement rhéologique des boues au cours du séchage. Cette méthode permet de comparer le l'apparition du pic de viscoélasticité pour différentes boues ou différentes conditions de séchage.

2. Matériel et Méthodes

L'ensemble de l'étude a été réalisé sur de la boue activée issue d'une STEP exploitée par Veolia Eau. La teneur initiale en matière sèche est de l'ordre de 26%.

2.1 Le rhéomètre

Les essais sont effectués sur le rhéomètre Kinexus (MALVERN Instruments), utilisé pour mesurer le module élastique (G') et le module visqueux (G'') d'un échantillon. Cet équipement permet de travailler sur les états liquides et pâteux de la boue.

Des plans à géométrie striée en acier inoxydable sont utilisés pour éviter le glissement de la boue.

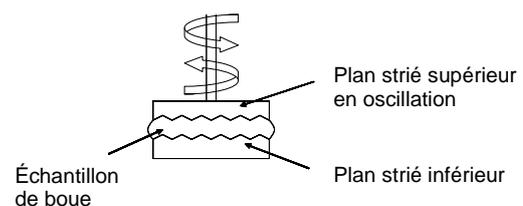


Figure 1-Rhéomètre Kinexus

Le mode oscillatoire est choisi pour obtenir une analyse fine des caractéristiques viscoélastiques de la boue. La fréquence d'oscillation de la géométrie est fixée à 1Hz. Au cours de l'essai G' et G'' sont mesurés pendant que l'amplitude de la contrainte varie. G' et G'' sont déterminés dans le domaine linéaire commun aux deux courbes ($G', G'' = f(\text{contrainte})$) (figure 2). Dans cette zone de linéarité commune la rigidité G^* correspond à la somme de G' et G'' (de 7 Pa à 100Pa sur la figure 2) [5]. Cette zone correspond à un domaine où la contrainte et la vitesse de cisaillement sont

Rhéologie, XXXXXX

proportionnelles et qui donne le meilleur aperçu des caractéristiques rhéologiques de la matrice [6]. La zone où la contrainte est inférieure à 7 Pa correspond à une zone où les mesures sont bruitées. La zone de déstructuration des échantillons apparaît après la zone linéaire.

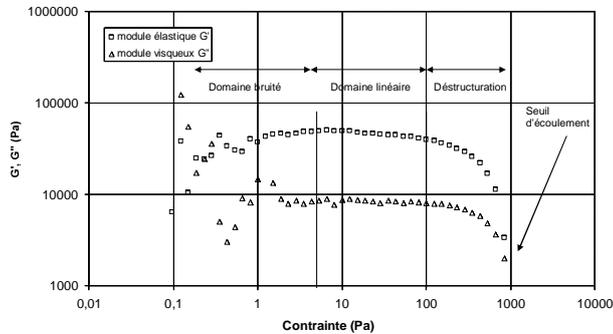


Figure 2-Exemple de mesures de G' and G'' sur une boue à 50% MS en fonction de la contrainte à 1Hz

2.2 Protocole initial et investigations

Le % initial de MS est mesuré selon la norme européenne NF EN12880 [7]. Ensuite les échantillons sont séchés dans une étuve jusqu'à atteindre le % MS souhaité. Lors des premières séries d'essais, la boue est séchée sans mise en forme particulière dans une étuve thermostatée à 105°C. Entre la dernière pesée et la mesure de rhéologie, l'échantillon est laissé au repos 30 min à température ambiante. Cette étape de relaxation permet essentiellement de réduire le gradient d'humidité de la boue. Ensuite, l'échantillon est déposé sur le plan inférieur du rhéomètre avec une spatule.

Les conditions d'essais utilisées sont :

- température égale à 25°C.
- entrefer fixé à 2 mm.
- mesure de G^* en oscillation entre 0,1 et 10 000 Pa à 1 Hz
- géométrie striée
- période d'acquisition fixée à 10 points.min⁻¹.

Différents paramètres sont examinés pour évaluer la précision et la pertinence de ce protocole :

- l'influence de l'opérateur en effectuant une série de 5 mesures par deux opérateurs dans les mêmes conditions,
- l'influence de l'entrefer et du taux de MS,
- l'influence de la préparation des échantillons : séchage sans mise en forme ou avec préformage.

Pour déterminer si un paramètre est significatif ou non, des tests statistiques sont réalisés sous XLStat®, notamment des tests de régression linéaire à deux paramètres.

La répétabilité de la méthode est évaluée sur 10 mesures de G' et G'' pour chaque % MS (le % initial, 30%, 50%, 60%, 70%, 80% et 100%) et pour chaque % MS une moyenne de la rigidité G^* est calculée. Le

calcul de l'écart relatif permet d'estimer la répétabilité des mesures.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Limites du protocole initial

Les résultats obtenus par deux opérateurs dans les mêmes conditions (protocole initial) sur des échantillons de boues à 50% MS mettent en évidence qu'il n'y a pas d'influence de l'opérateur mais l'écart relatif est important. Ceci indique que la répétabilité est mauvaise (tableau 1). L'échantillonnage est identifié comme la source éventuelle de ces incertitudes.

Tableau 1-Résultats statistiques de l'étude de l'influence de l'opérateur pour une boue de 27% MS

	opérateur A	opérateur B
	rigidité (Pa)	rigidité (Pa)
moyenne	77528	99428
écart-type	13261	29593
écart relatif	17%	30%
intervalle de confiance	[61062;93994]	[62684;136172]

Les mesures de la rigidité en fonction du pourcentage de matière sèche avec un entrefer de 2 mm ont également montré un bruit important au-delà de 45 %MS. Cela laisse supposer qu'un entrefer de 2 mm n'est pas suffisant pour obtenir des données cohérentes lorsque la boue devient solide, probablement en raison de la formation de particules structurées de taille importante.

3.2 Améliorations du protocole de mesure

- Choix de l'entrefer

La rigidité de la boue est déterminée en fonction du taux de matière sèche pour trois entrefers différents: 2, 4 et 6 mm. La figure 3 montre que pour tous les entrefers testés, le module de rigidité augmente avec le % de MS. L'analyse statistique sous XLStat® ne montre aucune influence de l'entrefer et aucune interaction entre l'entrefer et le % MS. Cependant les mesures obtenues pour l'entrefer 6 mm évoluent de façon moins bruitée et plus régulière. On choisit donc de travailler avec cet entrefer.

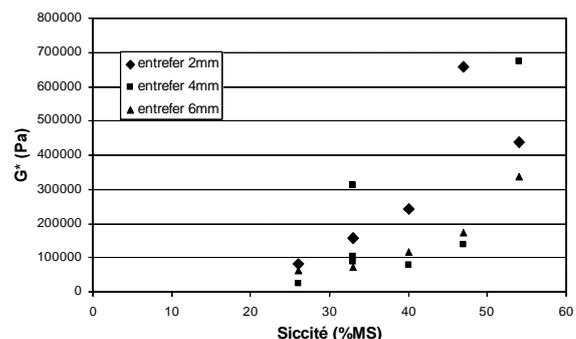


Figure 3-Evolution de G^* en fonction du %MS à différents entrefers

Il est important de noter que la valeur absolue de la rigidité change, en lien avec la taille de l'entrefer ; par conséquent ce paramètre du protocole devra toujours être mentionné lors de la mesure.

- Préparation des échantillons

Un système de pastillage des échantillons est également envisagé afin de « standardiser » la forme et la taille des échantillons. Une masse de 500g est appliquée pendant 30 s sur de la boue brute non séchée introduite dans un cylindre, de façon à la compacter en pastilles de 30 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur. Des tests de répétabilité sont effectués à un taux de MS de 50% (tableau 2).

Tableau 2-Résultats statistiques sur le préformage des échantillons

	Rigidité pour une matrice séchée en vrac (Pa)	Rigidité pour des échantillons séchés sans pastillage (Pa)	Rigidité pour des échantillons pastillés et séchés (Pa)
moyenne	67865	101589	196000
écart-type	33707	73543	66679
écart relatif	50%	72%	34%
intervalle de confiance	[43752;91978]	[46596;156582]	[140255;251745]

Dans le cas du préformage, la répétabilité est meilleure. Cette préparation d'échantillon apparaît donc souhaitable afin d'améliorer le protocole initial. Cependant, tout comme la taille de l'entrefer, le préformage modifie les valeurs de rigidité de façon significative. Les résultats des analyses sur différentes boues doivent donc être interprétés en relatif.

- Effet de la température de séchage

Des mesures de tomographie (SkyScan1172 – SKYSCAN) ont été réalisées au laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège, afin d'évaluer la distribution de l'humidité au sein des pastilles de boue séchées à deux températures différentes (105°C et 40°C). Le séchage à 105°C réduit la durée du séchage mais provoque un séchage inhomogène de l'échantillon avec formation d'une croûte en surface. A 40°C, le gradient d'humidité entre le centre et le bord de la pastille est moins important mais il augmente avec le temps de séchage (figure 4).

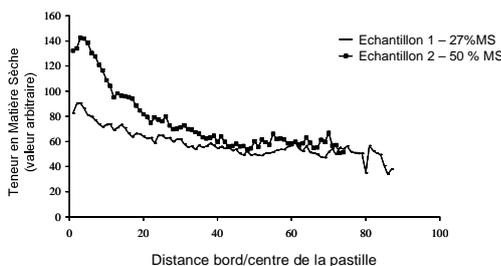


Figure 4-Distribution de l'humidité au sein de la boue à 27%MS et 50%MS, pour un séchage à 40°C.

Finalement, le protocole optimisé est défini comme suit :

- Mesure du taux de MS initial selon la norme NF EN12880.
- Pastillage des échantillons avec une masse de 500 g appliquée pendant 30 s.
- Séchage dans un four à 40°C jusqu'au taux de MS souhaité (par des pesées régulières)
- Relaxation pendant 30 min.
- Mesures réalisées à 25°C en mode oscillatoire, en utilisant une géométrie striée et un entrefer de 6 mm.

3.3 Répétabilité de la méthode

Le protocole final a été appliqué sur un échantillon de boue de même origine pour évaluer la répétabilité de la méthode à différents taux de MS. La courbe $G^* = f(\% \text{MS})$ (figure 5) est caractérisée par un pic de viscoélasticité entre 55% MS (0,82 kgH₂O/kg MS) et 70% MS (0,43 kgH₂O/kg MS). Cela est cohérent avec les expériences menées par Ferrasse [1] sur un sèche-mélangeur où un pic est observé à 50% MS (1 kgH₂O/kg MS). Les résultats de Ferrasse sont superposés aux résultats obtenus dans cette étude sur la figure 5.

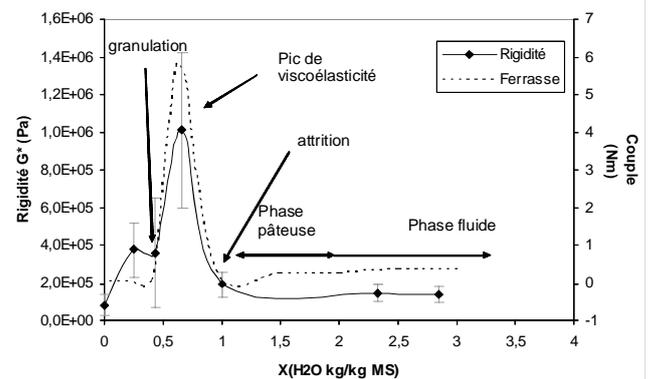


Figure 5-Evolution de la rigidité en fonction du taux de MS

Le protocole ainsi développé est innovant et permet de caractériser les différents états de la boue et de mettre en évidence le pic viscoélastique de la boue. Pour des % MS à partir de 20% (4 kgH₂O/kg MS) à 55% (0,82 kgH₂O/kg MS) l'écart relatif sur les mesures est d'environ 5E+04Pa. Le travail d'optimisation du préformage des échantillons a permis d'améliorer sensiblement la répétabilité. Cependant pour des taux de MS plus élevés, les mesures sont relativement dispersées à cause du caractère solide de la boue. La déviation des résidus statistiques souligne la difficulté à prévoir la rigidité avec précision pour des % MS entre 55% (0,82 kgH₂O/kg MS) et 75%(0,33 kgH₂O/kg MS). La méthode utilisée ne permet donc pas de traduire le caractère solide de la boue.

Rhéologie, XXXXXX

3.4 Impacts physique et chimique

Afin de tester la sensibilité du protocole choisi, l'influence de la viscosité initiale de la boue sur la gamme critique de viscoélasticité est étudiée. La viscosité initiale de la boue venant d'une même STEP est modifiée de deux façons:

1. un stockage à température ambiante est effectué pendant 15 jours. Ceci doit entraîner une diminution de la viscosité de la boue.
2. un mixage rapide est réalisé afin d'obtenir une forte déstructuration de la boue.

Les résultats de rigidité mesurée en fonction du %MS sont présentés sur la figure 6.

Mixer la boue conduit à une augmentation globale de la rigidité et déplace le pic de viscoélasticité, qui apparaît à partir de %MS plus faibles. Le pic de rigidité observé à 64% MS pour de la boue fraîche est atteint à 48% MS pour la boue mixée.

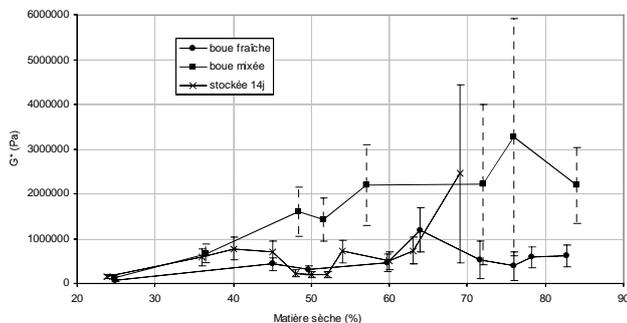


Figure 6-Courbes montrant l'impact de facteurs physique et chimique

Baudez [2] a démontré que les caractéristiques rhéologiques de la boue pâteuse varient au cours du stockage. La boue se fluidifie en fermentant et par conséquent sa rigidité diminue. Au regard de la figure 6, ce constat n'est pas confirmé au cours du séchage. Il n'y a pas de différence significative entre l'échantillon stocké et l'échantillon brut mais les mesures apparaissent relativement bruitées.

En l'état actuel, ce protocole peut donner des indications sur la façon dont les paramètres opératoires affectent la rhéologie de la boue. Cependant il ne semble pas suffisamment sensible pour quantifier précisément l'effet d'un prétraitement par rapport à un autre.

4. Nouveaux aspects et conclusions

Les différentes étapes du protocole essais ont été vérifiées et ont conduit au développement d'un protocole fiable pour des mesures en laboratoire de la rhéologie des boues de STEP. Ce protocole permet de déterminer la gamme de teneurs en matière sèche pour laquelle la boue présente un comportement viscoélastique intense.

Une limite de ce protocole concerne les conditions de séchage des échantillons. En effet, le séchage à 40°C

n'apparaît pas comme complètement homogène bien que le temps de séchage soit long. Il est envisagé d'étudier d'autres voies de séchage (i.e. : les micro-ondes) ou d'augmenter le temps de relaxation.

Par ailleurs les essais menés montrent que différents facteurs, comme les conditions de préformages, peuvent influencer la valeur absolue de la rigidité. Une réflexion sur la possibilité de considérer un facteur de forme correctif est en cours.

Cette étude vient confirmer les résultats obtenus par Ferrasse [1]. Le protocole apparaît comme un moyen d'analyser et de comparer le comportement de différentes boues, en relatif, et d'examiner des tendances sur différents prétraitements. Le pré-cisaillement de la boue avant séchage, par exemple par centrifugation ou pompage, pourrait augmenter la rigidité de la boue. Il est attendu comme aide à la compréhension de l'influence de la chaux, de la centrifugation/filtre presse, du pompage, du stockage.

[1] Ferrasse, J.-H. Développement d'outils expérimentaux pour le dimensionnement de procédés de séchage conductif avec agitation : application à des boues de station d'épuration urbaines. (2000).

[2] Baudez, J.-C. Rhéologie et physico-chimie des boues résiduaires pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage. *Sciences de l'Environnement*. Paris, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts : 235. (2001).

[3] Spinosa, L. et Leschber, R. Developments in sludge characterization in Europe. Liège, Belgique. ESCM08.

[4] Kudra, T. Sticky region in drying-definition and identification. *Drying Technology*, vol21, issue 8. Canada (2003).

[5] Léonard, A. Etude du séchage convectif des boues de station d'épuration. Suivi de la texture par microtopographie à rayons X. Thèse de doctorat. Faculté des sciences appliquées, université de Liège, Belgique (2003).

[6] Coussot, P. et Grossiord, J.-L. Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton. (EDP Sciences, Paris, 2001).

[7] Norme NF EN12880. Caractérisation de boue-détermination du taux de matière sèche et du taux d'humidité

Écoulement d'un fluide à seuil le long d'une plaque solide : couche limite et mesure de seuil

J. Boujlel, M. Maillard, A. Lindner*, G. Ovarlez, X. Chateau, P. Coussot

Université Paris-Est, Laboratoire Navier (UMR CNRS), Champs sur Marne, France

**Laboratoire PMMH, ESPCI, Paris, France*

Groupe Français de Rhéologie

Résumé : Le déplacement d'une plaque à travers un fluide à seuil entraîne la formation d'une couche de liquide d'épaisseur uniforme dans lequel les profils de vitesse sont auto-similaires, tandis que le reste du matériel reste solide. L'épaisseur de cette couche est faiblement dépendante de la vitesse de la plaque ainsi que du comportement rhéologique du matériau dans le régime liquide, mais varie dans une large gamme avec le type de fluide. Nos résultats suggèrent que sous certaines conditions les caractéristiques d'écoulement dans le régime liquide peuvent dépendre de ceux du régime solide. Nous montrons, par ailleurs, qu'à faible vitesse la contrainte le long de la plaque est égale à la contrainte seuil du matériau.

Mots-clé : fluide à seuil, couche limite, seuil, rhéologie.

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.

Bien que les propriétés rhéologiques principales de ces différents matériaux soient relativement bien caractérisées [1], leurs comportements au voisinage des surfaces solides restent peu maîtrisés. Et pourtant un grand nombre de situations pratiques mettent en jeu l'interaction d'une pâte (fluide à seuil) et d'une surface solide : nettoyage (pâtes ou boues diverses) des outils de l'industrie alimentaire ou en agriculture, adhésion et lissage des matériaux cimentaires (mortiers, ciments) sur des murs ou des sols, application des gels, mousses ou crèmes cosmétiques ou pharmaceutiques sur la peau, etc.

Divers phénomènes physiques peuvent être impliqués dans ces situations : écoulement, glissement aux parois, adhésion, tension interfaciale, etc.

Ici, nous étudions cette interaction solide/fluide à travers le problème du déplacement d'une masse de pâte le long d'une surface solide en l'absence d'autres effets que celui de l'écoulement du fluide. De nombreuses études ont jusqu'ici concerné le

déplacement d'objets de formes diverses (sphère, cylindre) à travers un fluide à seuil [2.3.4.5.6]. Dans ce cas le solide génère autour de lui un écoulement d'un volume de fluide plus ou moins important et qui ne dépend que des caractéristiques rhéologiques du fluide et de la géométrie du solide. Ici, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude du déplacement vertical d'une plaque solide rectangulaire à travers un bain de fluide à seuil.

Nous montrons d'abord que la force critique permettant la mise en mouvement de la plaque à travers le fluide peut être très simplement reliée au seuil de contrainte du matériau. Pour des fluides à seuil simple tels que des émulsions ou des gels ceci est valable aussi bien en mesurant la force critique en-dessous de laquelle la plaque s'arrête, que la force résiduelle en relaxation après un arrêt brutal du mouvement. Cette expérience fournit donc une mesure du seuil très robuste.

On s'intéresse ensuite aux variations de la force en fonction de la vitesse de déplacement de la plaque que nous complétons par des mesures de champ de vitesse par PIV. Ces dernières nous fournissent une information détaillée sur les caractéristiques de l'écoulement autour de la plaque («couche-limite»). Ainsi on observe que le fluide ne s'écoule que dans une petite épaisseur pratiquement uniforme près de la plaque. Étonnamment, alors que le comportement apparent de cette couche, déduit des mesures de force en fonction de la vitesse, est celui du fluide, on montre que l'épaisseur de la couche cisailée ne dépend que du

régime solide qui précède l'écoulement du fluide et non des paramètres rhéologiques.

2. Méthodes expérimentales et matériaux

2.1. Matériaux

L'étude a été réalisée sur des fluides à seuil simples : une suspension de Carbopol à différentes concentrations (0,3%, 0,4% et 0,5%), une émulsion directe à différentes fractions volumiques d'huile (82,5%, 80%, 75% et 70%) et deux autres produits commerciaux sont également utilisés: une mousse (Gillette) et un fromage blanc.

2.2. Procédures expérimentales

2.2.1 Mesure de force

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 à seuil initialement au repos.

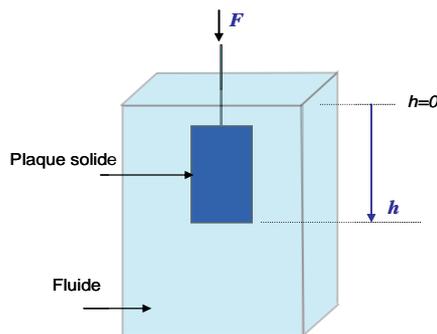


Figure 1 : Principe de la mesure

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).

Cette mesure vise à décrire le comportement du fluide autour de la plaque. On utilise une plaque (0.14cm 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 du papier de verre afin d'éviter le phénomène de glissement.

La dépendance de la force mesurée en fonction de la vitesse de déplacement de la plaque ainsi que des paramètres géométriques du système a été étudiée.

2.2.2. Mesure par PIV

Nous avons utilisé également, la PIV (Particle Image Velocimetry) pour mesurer les champs de vitesse instantanée de l'écoulement autour de la plaque. Pour ceci, des billes de polystyrènes ont été dispersées dans une suspension de Carbopol et ont servi de traceurs qui reflètent la lumière émise par une source laser dans un plan perpendiculaire à la plaque.

Les images enregistrées par une caméra CCD sont ensuite traitées par des algorithmes de corrélation pour déterminer les positions successives des mêmes particules et en déduire leurs vitesses, les champs reliés ainsi que leurs évolutions spatiales et temporelles au cours de l'enfoncement.

2.2.3. Rhéométrie classique

En parallèle des mesures de force, le comportement rhéologique des différents matériaux utilisés a été caractérisé à l'aide d'un rhéomètre Bohlin C-VOR en géométrie plan-plan couverte d'un papier de verre de même rugosité que celui sur la plaque. Plus précisément les courbes d'écoulement ont été obtenues en réalisant des rampes montée-descente en contrainte.

3. Résultats et discussion

La figure 3 montre une courbe typique de la force en fonction de la profondeur d'enfoncement de la plaque.

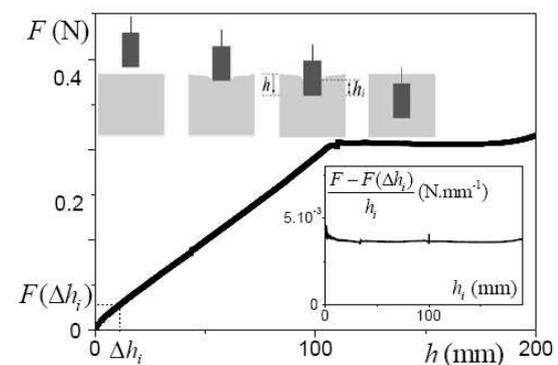


Figure 2 : Courbe de la force vs la profondeur d'enfoncement de la plaque dans un fluide viscoplastique (ici un gel de Carbopol (0,3%)). Test réalisé à $V=0.1\text{mm/s}$. Insert : montre la résistance visqueuse par unité de longueur immergée en fonction de la profondeur d'enfoncement effective.

La contrainte visqueuse le long de la paroi peut être déduite à partir de la force mesurée en utilisant deux méthodes différentes: Soit à partir de la pente de la courbe $F=f(h)$ quand la plaque est partiellement immergée dans le fluide:

$$\tau_0 = (\Delta F / \Delta h) \cdot (1/2L) = (\Delta F_T - B) \cdot (1/\Delta h \cdot 2L)$$

Avec: F_T la force mesurée, $F(\Delta h_i)$ la force nécessaire à la pénétration de la plaque, B la poussée d'Archimède, puis L et H respectivement la largeur et la longueur de

la plaque. Soit en considérant le plateau de force obtenu quand la plaque est complètement immergée.

$$\tau_0 = (F_T - F(\Delta h_i)) / (1/2 L H) - (B - F_w) / (1/2 L H)$$

Où F_w est la force appliquée sur la barre et mesurée séparément.

Il a été démontré expérimentalement que cette contrainte est indépendante des dimensions de la plaque ainsi que celles du récipient. Elle varie uniquement avec la vitesse de la plaque. La courbe type montrant cette variation (voir un exemple sur la figure 3) peut être très bien représentée par le modèle de Herschel-Bulkley, sous la forme $\tau_0 = \tau_c + KV^n$, où τ_c la contrainte seuil du fluide, K et n des paramètres rhéologiques du matériau et V la vitesse de la plaque.

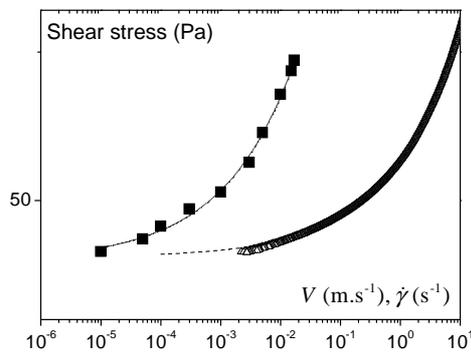


Figure 3: Courbe d'écoulement obtenue avec le rhéomètre (triangles) et Contrainte vs la vitesse de déplacement de la plaque dans le gel 0.4% (carrés). Les lignes pointillées représentent le modèle de Herschel-Bulkley fitté aux deux courbes.

La figure 3 montre une similitude avec la courbe d'écoulement et des plateaux de contraintes vers les faibles vitesses identiques.

3.1. Mesures du seuil

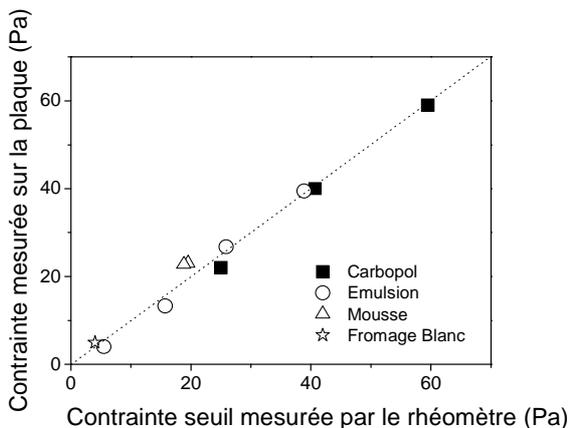


Figure 4 : Contraintes seuil des différents matériaux étudiés ici, déterminées à partir des tests sur la plaque en mouvement en fonction de celles obtenues à partir de la rhéométrie classique.

La figure 4 illustre, pour chacun des matériaux étudiés ici, une comparaison entre les contraintes obtenues au niveau du plateau de la courbe $\tau_0=f(V)$ et la contrainte seuil du fluide mesurée à l'aide du rhéomètre. Nous en concluons qu'à très faible vitesse, la contrainte le long de la plaque est égale au seuil du matériau. Ce dispositif permet ainsi de mesurer la contrainte seuil du matériau avec une incertitude de 13%.

3.2. Couche limite

Les résultats fournis par la PIV et présentés sur la figure 5, nous renseignent sur le profil de vitesse autour de la plaque.

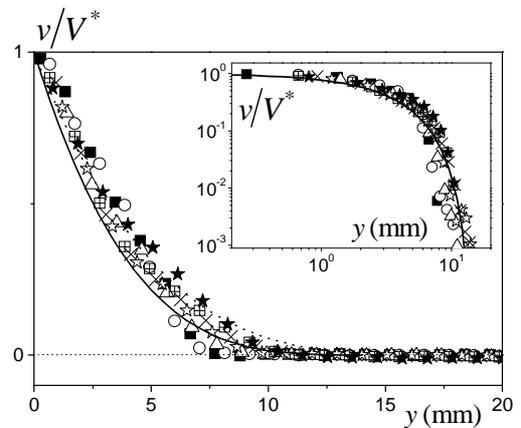


Figure 5 Profils de vitesse adimensionnés par la vitesse de la plaque (données moyennées sur une distance de 1 cm) en fonction de la distance latérale d'un côté de la plaque pour le gel de Carbopol (0,5%) à des vitesses différentes: 0,03 (carrés), 0,1 (cercles ouverts), 0,3 (triangles), 1 (étoiles), 3 (croix), 5 (crois-carrés), 10mm / s (étoiles remplis). Les lignes continues et en pointillés correspondent à l'équation (2) avec, respectivement, et insert: les mêmes données dans une échelle logarithmique.

Ces données montrent des profils autosimilaires ainsi qu'une localisation de l'écoulement dans une région située au voisinage immédiat de la plaque. Cette région s'étend uniquement sur quelques mm et son épaisseur ne varie quasiment pas avec la vitesse de la plaque.

L'autosimilarité des profils de vitesse laisse penser que le processus selon lequel cette couche limite est générée est essentiellement dû à la déformation du matériau qui est plutôt liée au déplacement de la plaque et non à sa vitesse.

La figure 6 montre une image obtenue lors du déplacement d'une plaque solide à travers une émulsion transparente colorée dans le but de créer différentes couches. Ces couches ont été initialement parallèles puis déformées lors du passage de la plaque. Cette image fournit ainsi une vue qualitative des champs de déformation.

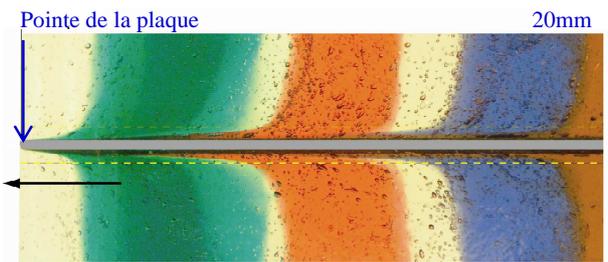


Figure 6 Déformation générée par le déplacement d'une plaque (en gris) à travers une émulsion transparente formées de couches de différentes couleurs (par l'ajout de l'encre). Les couches étaient initialement parallèles entre elles et perpendiculaire à l'axe du déplacement de la plaque. La région liquide, qui se déforme continuellement au cours du mouvement plaque est située entre les lignes jaunes pointillées.

Des images similaires du champ de déformation sur la même longueur depuis la pointe de la plaque est obtenue à tout moment pendant le mouvement de la plaque, ce qui prouve que l'écoulement est stationnaire. Cela signifie également que l'évolution spatiale du champ de déformation de la pointe de la plaque donne l'évolution temporelle du champ de déformation à un point donné du fluide. Suffisamment loin de la plaque les couches semblent rester non déformées après une certaine distance de pénétration, alors qu'une région proche de la plaque (entre les lignes pointillées de la figure 6) est sans cesse déformée au cours de l'avancement de la plaque. Cela signifie que l'ancienne région est dans un régime solide, tandis que cette dernière est dans un régime liquide. Nous observons que l'épaisseur de la région liquide atteint une valeur constante après une courte distance de la pointe de la plaque.

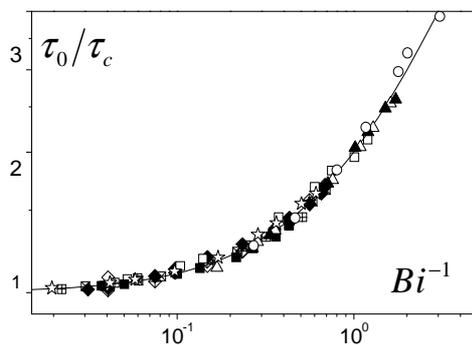


Figure 7 : données de déplacement de la plaque: contrainte de cisaillement adimensionnée par la contrainte seuil du matériau en fonction du nombre de Bingham. Carbolpol: losanges, 0,3% (vide), 0,4% (croisé), 0,5% (rempli); émulsion A: carrés, 70% (vide), 75% (croisé), 80% (vertical croisé), 82,5% (remplie); émulsion B (étoiles); Mousse: triangles, après 15min. (vide), après 30min. (rempli); fromage Blanc (cercles).

En particulier, la coïncidence des profils de vitesse présentés sur l'image 5 implique l'existence d'une échelle de longueur δ de telle sorte que le taux de cisaillement le long de la plaque s'écrit: V/δ . Ce qui permet d'exprimer la contrainte τ_0 le long de la plaque, dans la région en écoulement comme suit:

$$\tau_0 = \tau_c (1 + Bi^{-1}) \quad \text{où} \quad Bi^{-1} = (k/\tau_c)(V/\delta)^n$$

est le nombre de Bingham.

Ce résultat a été vérifié grâce aux mesures de force. Dans la figure 7 une valeur spécifique de δ a permis de superposer tous les données de force obtenues avec les différents matériaux.

Un résultat surprenant est que δ est indépendant des paramètres rhéologiques (τ_c , n et K) du fluide dans son régime liquide. Il a été montré également, son indépendance avec les paramètres géométriques (épaisseur de la plaque et dimensions du récipient) ainsi que de la structure interne du matériau.

Les mesures de force montrent que ce paramètre se décide peu de temps après le début du mouvement de la plaque. En effet, seulement au bout de quelques mm de déplacement de la plaque, la courbe $F=f(h)$ rejoint une droite d'une pente constante tout au long du déplacement.

Ces résultats suggèrent qu'il y'a un couplage important entre les caractéristiques de l'écoulement dans le régime liquide et celles dans le régime solide. Nous pensons qu'au départ, la plaque déforme le fluide dans son régime solide puis à partir d'une certaine profondeur critique une transition solide liquide se fait au niveau de la pointe qui aboutit à la liquéfaction d'un petit volume autour de la plaque. La continuité de ce processus tout au long de l'enfoncement de la plaque prolonge sur le même étendu latéral la formation de ce volume liquéfié qui au final se manifeste sous forme d'une couche de liquide au tour de la plaque. Nous travaillons par la suite sur l'explication théorique sur l'origine physique de l'épaisseur de la couche limite.

[1] P. Coussot, (2005) *Rheometry of pastes, suspensions and granular materials*
 [2] J.M. Piau, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 102, 193 (2002)
 [3] J.M. Piau, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 144, 1 (2007)
 [4] Uhlherr, P.H.T., J. Guo, T.-N. Fang and C. Tiu, 2002, Static measurement of yield stress using a cylindrical penetrometer, *Korea-Australia Rheology J.* 14, 17-23.
 [6] Zhu L, Sun N, Papadopoulos K, De Kee D (2001) A slotted plate device for measurement static yield stress. *J Rheol* 45(5):1105-1122

Sédimentation dans les fluides à seuil en écoulement

G. Ovarlez et P. Coussot

Université Paris-Est, Laboratoire Navier (UMR CNRS), Champs sur Marne

Résumé : La stabilité des particules non-colloïdales face aux efforts gravitaires est une propriété particulièrement importante des pâtes granulaires (bétons frais, pâtes alimentaires, etc.). Ces matériaux doivent en effet rester homogènes lors de leur mise en œuvre. Si on sait assurer cette stabilité au repos en conférant un seuil suffisant à la pâte interstitielle, on ne sait pas prédire à ce jour si un matériau reste stable lors de son écoulement. Nous avons étudié par IRM les propriétés de stabilité en écoulement de suspensions modèles de particules non-colloïdales dans des fluides à seuil en géométrie de Couette. Nous avons observé que le cisaillement du matériau induit la sédimentation des particules dans tous les systèmes étudiés, qui étaient stables au repos. La vitesse de sédimentation augmente avec le diamètre des particules et le taux de cisaillement, et diminue avec le seuil du matériau. Nous avons montré que ce phénomène peut se modéliser en considérant le fluide à seuil interstitiel comme un fluide visqueux effectif dans la direction orthogonale au cisaillement, ce qui se déduit de son comportement tensoriel. La modélisation de l'effet de la fraction volumique en particules passe quant à elle par l'évaluation du taux de cisaillement local dans le matériau interstitiel.

Mots-clé : Sédimentation, Fluide à seuil, Suspension

1. Introduction

Les pâtes granulaires, telles les laves torrentielles, pâtes alimentaires, bétons frais, etc., sont des suspensions concentrées de particules très polydisperses [1]. En première approche, ces matériaux peuvent être considérés comme des suspensions de particules non-colloïdales plongées dans des fluides à seuil, appelées “suspensions à seuil” (les mortiers sont ainsi vus comme des suspensions de sable dans des pâtes de ciment) [2-4].

Face au problème de sédimentation des particules sous l'effet de la gravité, les suspensions à seuil semblent au premier abord plus simples à formuler que des suspensions visqueuses. En effet, le seuil du fluide interstitiel peut suffire à stabiliser les particules au repos [5]. On voit ainsi aisément que, pour des particules de rayon R plongées dans un fluide à seuil de contrainte seuil τ_y , les efforts gravitaires seront contrebalancés par les efforts élastiques exercés par le fluide interstitiel jusqu'à ce que $\Delta\rho gR \sim \tau_y$, où $\Delta\rho$ est la différence de densité entre le fluide et les particules. Ce problème a été largement étudié, tant d'un point de vue analytique [6] qu'expérimental [7,8] ; le résultat exact est qu'une sphère isolée reste au repos tant que

$$\tau_y \geq \Delta\rho gR / 10.5 \quad (1)$$

Ce critère est utilisé comme outil d'aide à la formulation de bétons frais et mortiers stables [5]. Il est cependant parfois observé que des bétons stables au repos ne le sont pas lors de leur mise en œuvre, sans qu'on sache s'il s'agit nécessairement d'un problème de sédimentation. La question de la stabilité en écoulement d'une suspension à

seuil formulée pour être stable au repos reste donc ouverte. A notre connaissance, ce problème n'a pas été étudié de façon détaillée dans la littérature. Des expériences de sédimentation en écoulement ont été menées dans des fluides non-newtoniens et mentionnent une observation de sédimentation dans un gel Carbopol [9] ; le phénomène a aussi été mis en évidence dans des écoulements en conduite [10]. Il reste cependant largement méconnu.

Dans la suite, nous présentons les résultats d'une étude par IRM des propriétés de stabilité en écoulement de suspensions à seuil modèles en géométrie de Couette.

2. Matériaux et méthodes

Afin d'étudier les propriétés de stabilité en écoulement de suspensions à seuil, nous avons choisi de mener des expériences en géométrie de Couette : dans une telle géométrie, le plan du cisaillement est perpendiculaire à la gravité, ce qui permet de découpler écoulement de cisaillement et écoulement de sédimentation (Fig. 1a). Nous avons étudié ce phénomène par IRM ; on ne peut alors suivre des particules individuelles, mais on mesure des variations spatiales de fraction volumique [11]. Dans un premier temps, afin de minimiser les interactions entre particules, nous avons étudié le comportement d'une suspension de 5 % de particules (section 3.1) ; nous avons ensuite étudié l'effet d'un changement de fraction volumique en particules (section 3.2).

Les suspensions sont constituées de billes de verre sphériques monodisperses de diamètre d (compris entre 140 et 400 μm) suspendues dans des émulsions

concentrées de propriétés rhéologiques variées (seuil de contrainte compris entre 8 et 30 Pa). Les matériaux sont placés dans une géométrie de Couette à entrefer large, de rayon interne $R_i = 4.1$ cm et de rayon externe $R_e = 6$ cm; la hauteur du cylindre interne est $H = 11$ cm. Le cisaillement du matériau est induit par la rotation du cylindre interne à vitesse constante Ω (comprise entre 5 et 100 tours/min).

Toutes les suspensions formulées sont stables au repos. Le seuil du matériau est plus de 10 fois plus grand que le seuil fixé par le critère de stabilité (1). Nous avons vérifié par IRM que la fraction volumique reste bien homogène dans une suspension laissée au repos 24 heures (Fig. 1b).

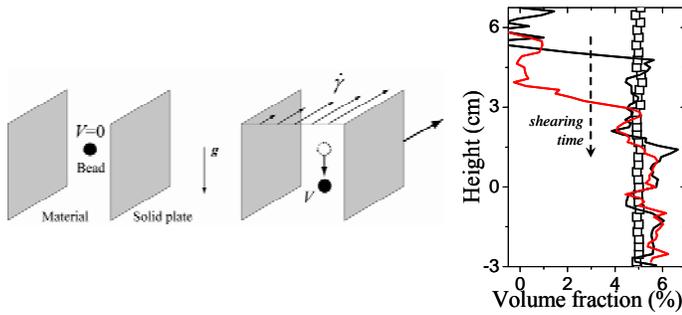


Fig. 1 : (a) Représentation schématique de l'expérience. (b) Profils verticaux de fraction volumique mesurés dans l'entrefer d'une géométrie de Couette lors du cisaillement d'une suspension de 5 % de billes de verre de 275 µm de diamètre dans une émulsion concentrée de seuil $\tau_y = 8.5$ Pa, après 24 h de repos (carrés) et après 15 min (courbe noire) et 25 min (courbe rouge) de cisaillement à un taux de cisaillement macroscopique de 4 s⁻¹. Figure adaptée de [12].

3. Résultats expérimentaux

3.1 Suspension de 5 % de particules

Des profils verticaux de fraction volumique mesurés lors du cisaillement d'une suspension à seuil sont représentés sur la Fig. 1b. On observe que le cisaillement du matériau induit la sédimentation des particules. Les profils de fraction volumique sont qualitativement similaires à ceux observés lors de la sédimentation de particules dans un fluide newtonien au repos : la fraction volumique est nulle dans la partie supérieure du matériau et augmente abruptement à une position qui dépend du temps et définit un front de sédimentation ; au-delà de ce front, de faible épaisseur, la fraction volumique est égale à la fraction volumique moyenne du matériau (ici 5 %), et augmente de nouveau au fond de la géométrie (non représenté sur la Fig. 1b) où les particules s'accumulent. Pour un taux de cisaillement donné, la position du front de sédimentation évolue linéairement au cours du temps [12], ce qui permet de définir une vitesse de sédimentation.

La sédimentation induite par le cisaillement est observée pour tous les systèmes étudiés et à toutes les vitesses de cisaillement macroscopique imposées : aucun système n'est stable en écoulement. Nous avons observé que la vitesse de sédimentation V augmente avec le diamètre des particules d et diminue avec le seuil du matériau τ_y (Fig. 2a). Ces résultats sont qualitativement compréhensibles, les efforts gravitaires étant alors d'autant plus importants relativement au seuil. Par ailleurs V augmente avec le taux de cisaillement macroscopique imposé $\dot{\gamma}$. Cela montre que les particules sont sensibles à la viscosité effective $\eta(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$ du matériau : plus $\dot{\gamma}$ est important, plus $\eta(\dot{\gamma})$ est petit, et plus la vitesse de sédimentation est grande.

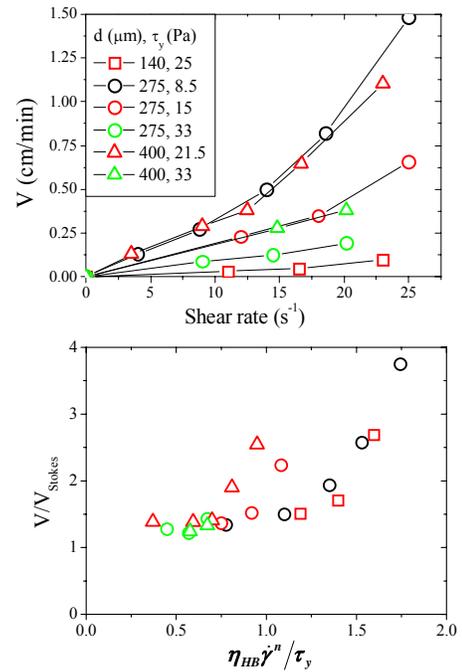


Fig. 2 : (a) Vitesses de sédimentation mesurées dans des suspensions à seuil de fraction volumique $\phi_0 = 5\%$, pour divers diamètres de billes et divers seuils du matériau interstitiel (voir légende). (b) Vitesses de sédimentation V mesurées pour l'ensemble des systèmes, adimensionnées par la vitesse de Stokes dans un fluide de viscosité égale à la viscosité apparente $\eta(\dot{\gamma})$ du fluide à seuil pur (Eq. 2) ; les données sont représentées en fonction du nombre d'Oldroyd $Od^{-1} = \eta_{HB} \dot{\gamma}^n / \tau_y$. Figures adaptées de [12].

Ces premières observations nous invitent à analyser ces résultats dans le cadre du comportement tridimensionnel des fluides à seuil. Nous avons en effet montré expérimentalement que lors de la superposition de deux écoulements de directions orthogonales d'un fluide à seuil, la résistance du matériau à l'écoulement secondaire peut être vue comme une résistance purement visqueuse caractérisée par une viscosité $\eta(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$ où τ et $\dot{\gamma}$

sont la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement de l'écoulement primaire [12]. Cela se déduit aisément d'une loi de Herschel-Bulkley isotrope $\tau_{ij} = 2[(\tau_y + \eta_{HB}\dot{\gamma}^n)/\dot{\gamma}]d_{ij}$ avec $\dot{\gamma} = \sqrt{2d_{ij}d_{ij}}$. Par exemple, si l'écoulement principal est ici induit par la rotation du cylindre interne, la contrainte de cisaillement dans un plan orthogonal à cet écoulement s'écrit alors $\tau_{zr} \approx 2[\tau(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}]d_{zr}$ où $\dot{\gamma} \approx 2d_{r\theta}$: autrement dit, l'écoulement dans ce plan est un écoulement secondaire qui se caractérise par un comportement effectif visqueux de viscosité $(\tau_y + \eta_{HB}\dot{\gamma}^n)/\dot{\gamma}$.

L'écoulement de sédimentation étant ici un écoulement secondaire par rapport à l'écoulement de Couette (le gradient de vitesse caractéristique de cet écoulement est $V/d \ll d_{r\theta}$) on est donc tenté de modéliser la vitesse de sédimentation d'une sphère dans le fluide à seuil cisailé par la vitesse de Stokes d'une sphère

$$V_{\text{Stokes}} = \frac{2 \Delta \rho g R^2}{9 \eta(\dot{\gamma})} \quad (2)$$

avec $\eta(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$ (où $\tau = \tau_{r\theta}$ et $\dot{\gamma} = 2d_{r\theta}$ caractérisent le cisaillement induit par la rotation du cylindre interne de la géométrie de Couette). Pour une suspension de sphères monodisperses de fraction volumique ϕ , l'Eq. 2 doit par ailleurs être multipliée par un facteur $f(\phi)$, où $f(0) = 1$, qui décroît avec la fraction volumique [13] (nous reviendrons sur ce point dans la section 3.2). Pour tester cette hypothèse, nous avons tracé sur la Fig. 2b les vitesses de sédimentation V mesurées sur l'ensemble des systèmes, adimensionnées par V_{Stokes} .

On remarque que la majorité des points expérimentaux se place effectivement sur une courbe $V/V_{\text{Stokes}} = \text{constante}$ indépendante du système. Ici la constante est de l'ordre de 1.4, ce qui n'est pas attendu pour une suspension de 5 % de particules (dans un fluide newtonien, on attend $V/V_{\text{Stokes}} \approx 0.85$ en géométrie de dimensions infinies).

Pour comparer ces résultats au cas newtonien, nous avons étudié la sédimentation d'une suspension de 5 % de particules dans une huile. Nous avons alors observé une vitesse de sédimentation $V/V_{\text{Stokes}} \approx 1.2$ en géométrie de Couette au repos et en écoulement, alors qu'on mesure $V/V_{\text{Stokes}} \approx 0.7$ dans une cuve cylindrique au repos. Le facteur 1.4 observé semble donc être avant tout un effet de géométrie.

On observe une tendance à s'écarter notablement de l'Eq. 2 pour les plus fortes vitesses de cisaillement ; la

vitesse de sédimentation peut alors être égale à 3 fois la vitesse prédite. Il semble néanmoins que les données se rationalisent partiellement en fonction du nombre d'Oldroyd $Od^{-1} = \eta_{HB}\dot{\gamma}^n/\tau_y$, qui compare seuil et dissipation visqueuse : les données s'écartent de la théorie au-delà de $Od^{-1} \approx 1$ (Fig. 2b). Il est donc possible que nous rendions mal compte du comportement tridimensionnel du matériau lorsque les effets visqueux sont importants, ce qui conduirait à surestimer la résistance visqueuse à l'écoulement secondaire. Il pourrait par ailleurs s'agir d'effets collectifs, par exemple induits par différences de contraintes normales, qui tendraient à accélérer la sédimentation [14].

3.2 Effet de la concentration en particules

Pour aller plus loin, nous avons étudié l'influence de la concentration en particules. Ce problème a été étudié en détail dans la littérature des fluides newtoniens [13], où on trouve que la vitesse de sédimentation décroît très rapidement avec la fraction volumique ; par exemple, la vitesse de sédimentation d'une suspension de 40 % de sphères y est environ 10 fois moins élevée que la vitesse d'une sphère isolée.

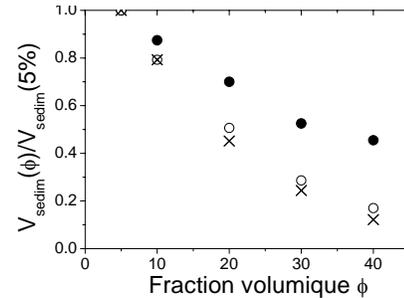


Fig. 3 : Vitesse de sédimentation adimensionnée $V(\phi)/V(\phi_0)$ en fonction de la fraction volumique ϕ , où $\phi_0 = 5\%$, pour des suspensions à seuil cisailées en géométrie de Couette à un taux de cisaillement macroscopique $\dot{\Gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ (cercles pleins) et pour des suspensions visqueuses (croix, données tirées de [13]). On représente également les vitesses adimensionnées corrigées par l'effet de concentration du cisaillement dans le fluide interstitiel $V(\phi)/V(\phi_0) \times \eta[\dot{\gamma}_i(\phi)]/\eta[\dot{\gamma}_i(\phi_0)]$ (cercles creux), où $\eta[\dot{\gamma}_i(\phi)]$ est la viscosité apparente du fluide à seuil interstitiel pour un taux de cisaillement local $\dot{\gamma}_i(\phi)$ calculé suivant l'Eq. 4.

Nous avons étudié des suspensions de fraction volumique ϕ variant de 5 % à 40 % ; les particules sont suspendues dans un matériau de seuil élevé et un faible taux de cisaillement est imposé afin d'être dans un régime où l'Eq. 2 est valable pour $\phi_0 = 5\%$. Les vitesses de sédimentation $V(\phi)$ mesurées à un taux de cisaillement

macroscopique $\dot{\Gamma}$ donné sont représentées sur la Fig. 3, adimensionnées par la vitesse $V(\phi_0)$ mesurée pour $\phi_0 = 5\%$. Ces mesures sont comparées aux vitesses $V(\phi)/V(\phi_0)$ mesurées dans des suspensions visqueuses dans la littérature [13]. On observe que la vitesse de sédimentation des particules dans une suspension à seuil cisailée décroît beaucoup moins vite avec ϕ que dans une suspension visqueuse. Par exemple, pour 40 % de particules, la vitesse de sédimentation est 4 fois plus importante dans la suspension à seuil cisailée que dans la suspension visqueuse.

Pour comprendre ce résultat, il faut analyser le comportement du matériau à l'échelle locale. Lorsque la concentration ϕ en particules augmente, pour un taux de cisaillement macroscopique $\dot{\Gamma}$ donné, le taux de cisaillement local $\dot{\gamma}_l$ dans le fluide interstitiel augmente : la viscosité apparente $\tau(\dot{\gamma}_l)/\dot{\gamma}_l$ du fluide interstitiel diminue alors, ce qui diminue en retour la résistance à la sédimentation et peut expliquer que $V(\phi)$ est plus élevée que prévue.

Nous avons montré précédemment [2,3] qu'une relation $\dot{\gamma}_l(\phi) = \dot{\Gamma} \sqrt{g(\phi)/(1-\phi)}$ sans paramètre ajustable entre cisaillement local $\dot{\gamma}_l$ et cisaillement macroscopique $\dot{\Gamma}$ permet de rendre compte du comportement des suspensions à seuil ; ici, $g(\phi) = G'(\phi)/G(0)$ représente la réponse linéaire du matériau ($G'(\phi)$ est le module élastique du matériau en régime solide). Pour une suspension monodisperse en écoulement [2,3], on a $g(\phi) = (1 - \phi/\phi_{div})^{-2.5\phi_{div}}$ (formule de Krieger-Dougherty) avec $\phi_{div} = 60.5\%$ [11]. Nous proposons donc de modéliser la vitesse de sédimentation $V(\phi)$ d'une suspension à seuil de fraction volumique ϕ soumise à un taux de cisaillement macroscopique $\dot{\Gamma}$ par :

$$V(\phi) = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g R^2}{\eta[\dot{\gamma}_l(\phi)]} f_{\text{newt.}}(\phi) \quad (3)$$

$$\text{où } \dot{\gamma}_l(\phi) = \dot{\Gamma} \sqrt{(1 - \phi/\phi_{div})^{-2.5\phi_{div}} (1 - \phi)^{-1}} \quad (4)$$

où $\eta(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$ est la viscosité apparente du fluide à seuil interstitiel à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, et où $f_{\text{newt.}}(\phi)$ est la vitesse de sédimentation d'une suspension visqueuse de fraction volumique ϕ adimensionnée par la vitesse de Stokes. Pour tester cette équation, nous avons reporté sur la Fig. 3 les valeurs de

$V(\phi)/V(\phi_0) \times \eta[\dot{\gamma}_l(\phi)]/\eta[\dot{\gamma}_l(\phi_0)]$, où $\phi_0 = 5\%$, qui doivent être égales aux vitesses de sédimentation adimensionnées $f_{\text{newt.}}(\phi)/f_{\text{newt.}}(\phi_0)$ d'une suspension visqueuse d'après l'Eq. 3. On observe un très bon accord entre ces deux grandeurs, conformément à la théorie.

4. Conclusion

Pour conclure, à l'aide de l'Eq. 4, qui permet d'évaluer le taux de cisaillement dans le fluide interstitiel, et grâce aux observations expérimentales de comportement tridimensionnel et à la modélisation tensorielle du comportement de fluides à seuil, on est capable de rendre compte quantitativement par l'Eq. 3 de la vitesse de sédimentation de particules dans une suspension à seuil cisailée. Le même principe permet par exemple de modéliser le drainage induit par cisaillement dans les mousses de fluides à seuil [15].

Cette modélisation ne s'applique cependant qu'à proximité du seuil : le comportement aux fortes vitesses de cisaillement reste à ce jour incompris.

[1] Coussot, P. *Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials*. (John Wiley & Sons, 2005).

[2] Mahaut, F., X. Chateau, P. Coussot, G. Ovarlez. *Journal of Rheology* 52, 287-313 (2008a).

[3] Chateau, X., G. Ovarlez, K. Luu Trung. *Journal of Rheology* 52, 489-506 (2008).

[4] Mahaut, F., S. Mokéddem, X. Chateau, N. Roussel, G. Ovarlez. *Cement and Concrete Research* 38, 1276-1285 (2008b).

[5] Roussel, N. *Materials and Structures*, 39, 75-83 (2006).

[6] Beris, A. N., J. A. Tsamopoulos, R. C. Armstrong, R. A. Brown. *J. Fluid Mech.* 158, 219-244 (1985).

[7] Jossic, L., A. Magnin. *AIChE Journal* 47, 2666-2672 (2001).

[8] Tabuteau, H., P. Coussot, J. R. de Bruyn. *Journal of Rheology* 51, 125-137 (2007).

[9] Gheissary, G., B. H. A. A. vandenBrule. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 67, 1-18 (1996).

[10] Merkak, O., L. Jossic, A. Magnin. *AIChE Journal* 55, 2515-2525 (2009).

[11] Ovarlez, G., F. Bertrand, S. Rodts. *Journal of Rheology* 50, 259-292 (2006).

[12] Ovarlez, G., Q. Barral, P. Coussot. *Nature Materials* 9, 115-119 (2010).

[13] Hanratty, T. J., A. Bandukwala. *AIChE Journal* 3, 293-296 (1957).

[14] Joseph, D. D., Y. J. Liu, M. Poletto, J. Feng. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 54, 45-86 (1994).

[15] Goyon, J., F. Bertrand, O. Pitois, G. Ovarlez. *Physical Review Letters* 104, 128301 (2010).

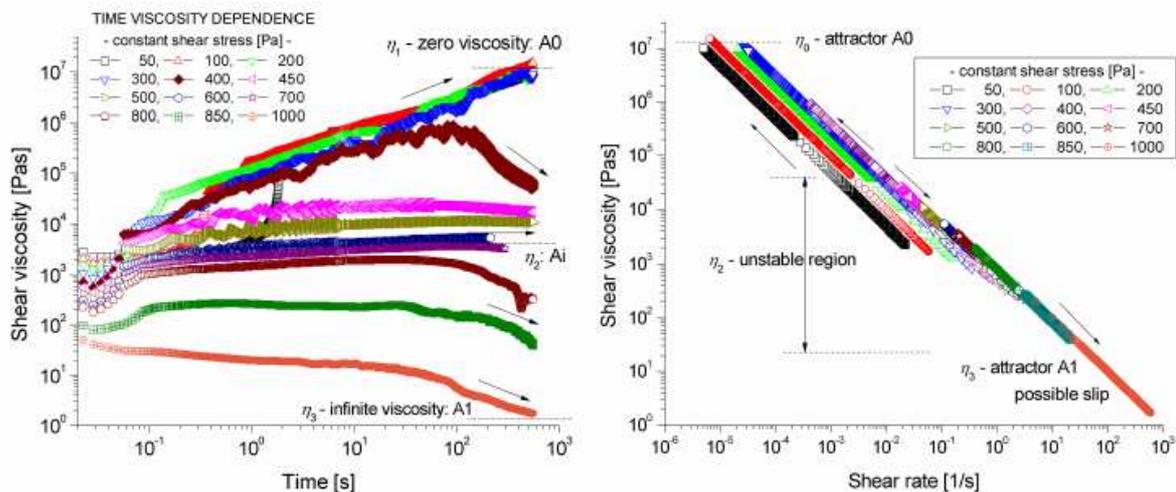
Viscosity Function of Materials Characterized by Steady Non-Monotonous Flow Curve

Diana Broboana, Daniela Coblas, Corneliu Balan

Politehnica University, REOROM Laboratory, Splaiul Independentei 313, 060042 Bucharest, Romania

The non-monotonic character of the steady flow curve is a possible explanation for spurious phenomena (wall depletion, apparent yield stress, stick-slip flow and shear banding) which are observed in the shear rheological tests of complex fluids with unstable internal network structure. In this paper, lubricating greases, creams and solder pastes are experimentally investigated to detect possible existence of instability region in the flow curve. The experiments are based on simple shear and dynamic tests performed both in the linear and non-linear flow regimes, strain and stress controlled modes. In particular, the SAOS and LAOS procedures are applied to measure the value of shear stress corresponding to the jump between the stable branches of the flow curve. The results evidenced the time dependence of viscosity function and the existence of stable and unstable attractors associated with steady viscosity values, see the attached figures. All tested samples disclose a behaviour similar to the models characterized by two steady stable viscosities¹.

The experiments are accomplished by numerical simulations of generalized Newtonian models with non-monotonous flow curve, for both simple shear and oscillatory tested flows. The correlation between experiments and simulations indicate that material instability (i.e. monotonous steady flow curve) is always related with the presence of at least one “kink” in the velocity distribution and a shear banding flow structure in the vicinity of one plate. The numerical results (obtained in an axial-symmetric plate&plate and cone&plate configurations) are qualitatively consistent with experiments and prove that shear bands location within the gap are determined (for given material parameters) by the history of the flow dynamics², respectively the values of initial/boundary conditions.



Time dependence of viscosity function and viscosity function vs. shear rate for a lubricated grease. The experiments are performed evidence the presence of two stable attractors (A0-zero shear viscosity and A1-infinite viscosity) and an unstable region, where the steady viscosity values are not reached in the limit of infinite experimental time.

¹ Pearson J.R.A. (1993) J. Rheol. 36, 310-331

² Malkus D.S., Nohel J.A., Plohr B.J. (1990) J. Comp. Phys. 87, 464-487

Impact de l'irradiation γ sur les propriétés rhéologiques et chimiques du bitume

M. Mouazen^{1,2}, A. Poulesquen¹, F. Bart¹, J. Masson¹, M. Charlot¹ et B. Vergnes²

¹ CEA Marcoule, DEN, DTCD/SPDE/L2ED, BP17171, 30207 Bagnols sur Cèze

² MINES ParisTech, CEMEF, UMR 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex

Résumé : L'objectif de cet article consiste à évaluer et simuler les effets de l'irradiation sur les bitumes, en particulier en terme de propriétés physico-chimiques structurales et rhéologiques. Pour cela, des irradiations γ externes ont été effectuées à différentes doses d'irradiations, allant de 1 à 7 MGy. Une augmentation de la viscosité en cisaillement et du seuil d'écoulement avec la dose a été observée. De même, les modules élastiques et visqueux (G' et G'') augmentent avec la dose, avec une augmentation plus marquée pour G' , ce qui traduit un renforcement du caractère élastique, induit par les réticulations résultant de l'irradiation. Par ailleurs, un plateau à basse fréquence apparaît sur G' , traduisant ainsi un comportement pseudo-solide ($G' \approx G''$) et conduisant à l'augmentation de la viscosité complexe. La réticulation du bitume, induisant son renforcement, a été confirmée par diverses techniques. L'augmentation de la température de transition vitreuse (T_g), est observée par DSC modulée. Une augmentation des fractions aromatiques, concomitante avec une décroissance des fractions aliphatiques, a été observée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), spectroscopie infrarouge (FT-IR) et diffraction de rayons X (DRX).

1. Introduction

Le bitume est un matériau organique très complexe, dont la structure chimique exacte est encore mal connue [1]. Comme pour les polymères, le caractère organique du bitume est sensible au phénomène de vieillissement. Un nombre très important d'études décrit l'évolution de ce phénomène en fonction de plusieurs paramètres tels que la température, le rayonnement UV, le temps d'extrusion [2] et l'irradiation. Des modifications structurales et chimiques [3] sont connectées au vieillissement et des modifications des propriétés viscoélastiques ont été observées.

Dans cette étude, nous allons nous focaliser sur le vieillissement du bitume sous irradiation γ . En effet, dans plusieurs pays tels que la France, la Belgique, la Grande Bretagne,... le bitume a été retenu par le passé comme matériau d'enrobage pour les déchets radioactifs.

En France, le principe d'enrobage consiste à extruder à chaud les déchets radioactifs, initialement sous forme d'une boue liquide, avec du bitume. Le mélange obtenu est ensuite déshydraté en ligne et coulé dans un fût en acier. Pendant la production et les phases d'entreposage, l'auto-irradiation (due à la présence des éléments radioactifs) induit des modifications telles que la production de gaz de radiolyse, principalement de l'hydrogène (entre 75 et 95 % selon le type de bitume). Lorsque la solubilité des gaz dans le matériau est atteinte, des bulles se

forment de façon homogène, entraînant ainsi un gonflement du volume de l'enrobé [4].

Il a été observé que l'irradiation a un effet prononcé sur les propriétés physiques du bitume et des enrobés bitume, telles que la viscosité qui augmente avec la dose d'irradiation [4]. De plus, des modifications structurales sous irradiation ont été observées, comme une augmentation de la teneur en asphaltènes.

Dans ce travail, nous présentons, dans un premier temps, l'effet de l'irradiation sur les propriétés viscoélastiques du bitume pur, irradié à différentes doses d'irradiation jusqu'à 7 MGy. Ensuite, des caractérisations physicochimiques ont été effectuées afin d'une part d'expliquer les changements rhéologiques obtenus et d'autre part de comprendre l'influence de l'irradiation γ sur la chimie du bitume.

2. Effet de l'irradiation γ sur les propriétés rhéologiques du bitume pur

La Figure 1 présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons de bitume irradiés entre 1 et 7 MGy, à 22°C. Une augmentation de la viscosité newtonienne est observée avec la dose d'irradiation totale. La même évolution a été observée à différentes températures (50 et 70°C).

Par ailleurs, l'évolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la pulsation ω montre une croissance de ces modules en fonction de la dose

d'irradiation, quelle que soit la température de mesure (22, 50 ou 70°C). La Figure 2 montre l'évo-

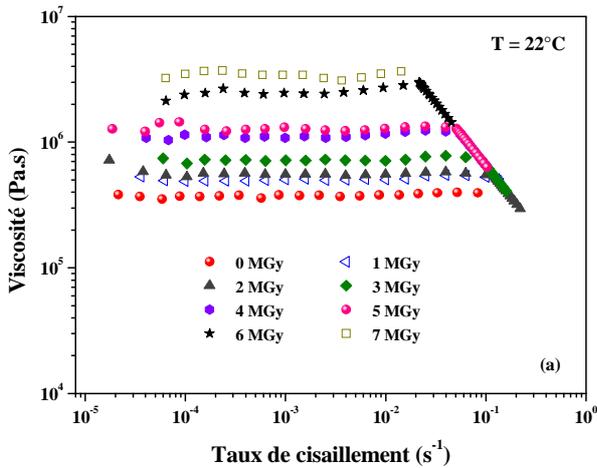


Figure 1. Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des échantillons de bitume pur irradiés à différentes doses, allant de 0 à 7 MGy.

visqueux G'' . Cet effet se traduit par une forte augmentation de la viscosité complexe à basse fréquence (Fig. 5)

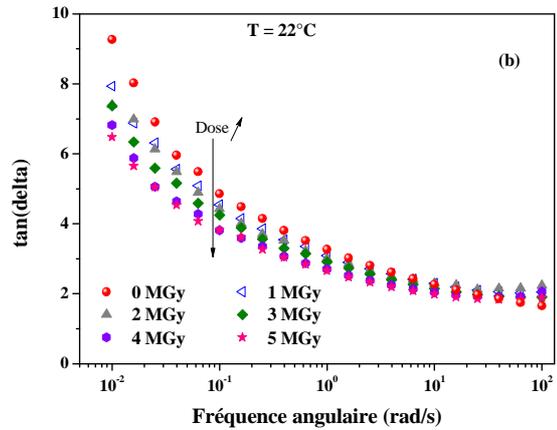


Figure 3. $\tan \delta (G''/G')$ en fonction de la pulsation pour des échantillons de bitume irradiés à différentes doses à 22°C.

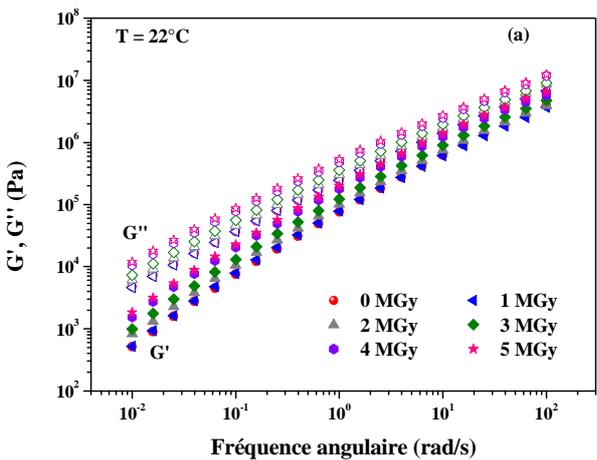


Figure 2. Module élastique G' et module visqueux G'' en fonction de la pulsation pour des échantillons de bitume irradiés à différentes doses à 22°C.

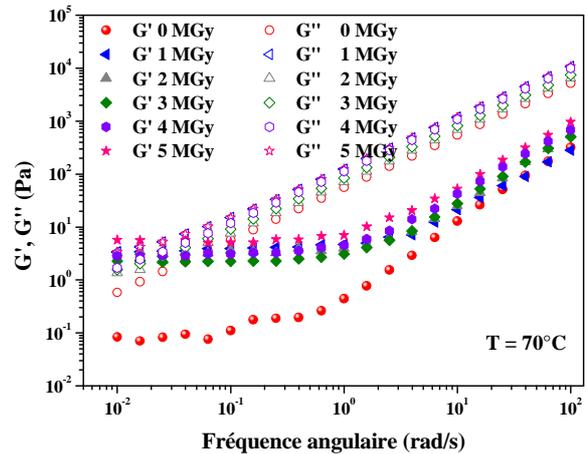


Figure 4. G' et G'' en fonction de la pulsation pour des échantillons de bitume irradiés à différentes doses à 70°C ; apparition d'un point de croisement à basse fréquence.

lution de G' et G'' en fonction de la fréquence à des doses différentes, à 22°C.

D'autre part, une diminution de l'angle de phase ($\tan \delta = G''/G'$) est remarquée en augmentant la dose d'irradiation (Fig. 3). Cette diminution signifie que le module élastique est plus sensible à l'irradiation que le module visqueux. D'autre part, quelle que soit la dose d'irradiation, le module visqueux reste plus important que celui d'élasticité.

A basse fréquence et à plus haute température (50 et 70°C), un plateau apparaît sur G' , qui est attribué à des interactions entre les agrégats d'asphaltènes (Fig. 4). La valeur de G' au plateau est d'autant plus importante que l'irradiation est forte. Par contre, aucune déviation n'est remarquée sur le module

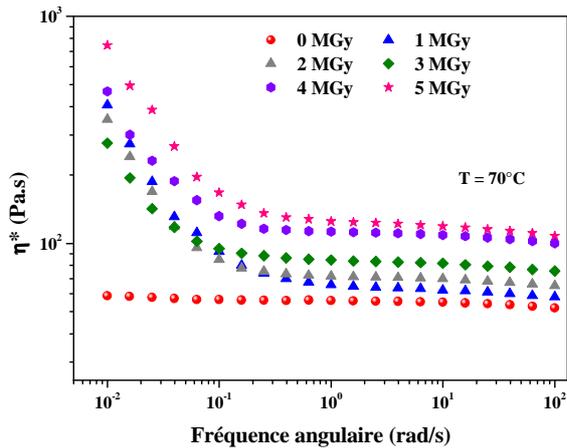


Figure 5. Viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence angulaire ω pour des échantillons de bitume irradiés à 70°C.

Il est important de rappeler l'absence de point de croisement à basse fréquence, dans cette gamme d'observation, pour l'échantillon de bitume pur non irradié. Cette apparition avec l'irradiation peut être expliquée par des modifications structurales.

3. Effet de l'irradiation γ sur la structure du bitume pur

3.1 Variation sous irradiation γ de la teneur des fractions

La séparation des molécules contenues dans les bitumes en fonction de leur polarité est une technique très souvent utilisée grâce à sa facilité de mise en œuvre. Cette méthode porte le nom de SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes). Néanmoins, le choix des solvants d'éluion est un sujet controversé dans la littérature.

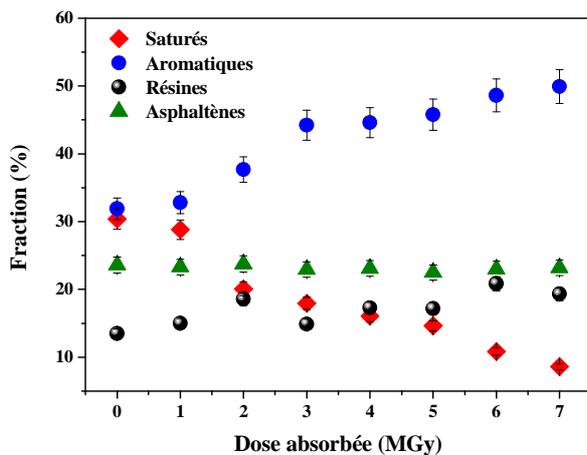


Figure 6. Evolution de la teneur en fractions du bitume en fonction de la dose d'irradiation.

La Figure 6 présente l'évolution de la teneur en fractions du bitume en fonction de la dose d'irradiation. D'après ce graphique, une augmenta-

tion de la teneur en aromatiques et résines est obtenue avec l'augmentation de la dose d'irradiation. Par contre, le pourcentage en chaînes aliphatiques (saturés) diminue de 30 % (échantillon non irradié) à 9 % pour le bitume irradié à 7 MGy. D'autre part, la teneur en asphaltènes est indépendante de la dose d'irradiation.

La teneur en saturés diminue du fait des coupures des chaînes et de la formation des gaz de radiolyse (dihydrogène et faibles alcanes), due à l'interaction entre le rayonnement γ et les aliphatiques. Par conséquent, l'irradiation entraîne la création de défauts, tels que les insaturations (doubles et/ou triples liaisons $C\equiv C$) ou encore la formation de cycles aromatiques. La présence de liaisons insaturées favorise la formation d'un cycle aromatique suite à la forte délocalisation des électrons. Ce sont les réactions de *cycloaddition*. Les fractions aromatique et résine augmentent suite à la diminution du pourcentage des aliphatiques. Par conséquent, une aromatisation du bitume se produit sous irradiation γ .

3.2 Evolution des masses de fractions du bitume en fonction de la dose (SEC)

La détermination de la masse moléculaire moyenne de toutes les fractions a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), couplée avec un réfractomètre différentiel (RI) qui produit un signal proportionnel à la masse et donc à la concentration. La Figure 7 présente l'évolution de la masse moléculaire en nombre des différentes fractions en fonction de la dose d'irradiation.

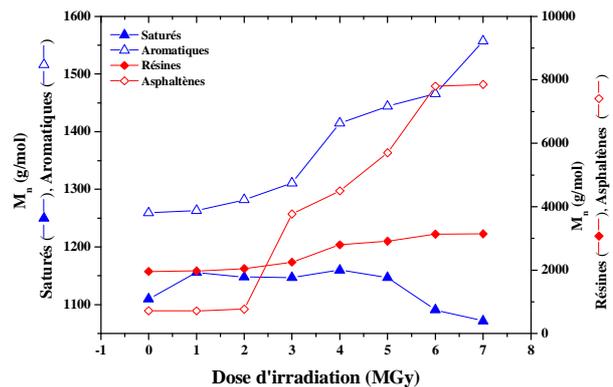


Figure 7. Evolution de la masse moléculaire en nombre des fractions de bitume en fonction de la dose d'irradiation.

Une augmentation de la masse moléculaire avec la dose est observée pour les aromatiques, résines et asphaltènes. Par contre, les masses des fractions aliphatiques n'évoluent pas avec la dose jusqu'à 5 MGy. Au-delà de 5 MGy, une diminution de masse des aliphatiques est observée.

D'après ces résultats, l'augmentation de la teneur en aromatiques et la diminution des aliphatiques dans le bitume, ainsi que l'augmentation des masses des fractions insaturées (aromatiques, résines et asphaltènes), expliquent les variations rhéologiques (viscosité) avec la dose d'irradiation, observées dans la partie 2. De plus, l'augmentation des masses des asphaltènes avec la dose pourrait expliquer l'augmentation du plateau observé sur G' à 50 et 70°C, ainsi que le point de croisement entre G' et G'' .

3.3 Confirmation de l'augmentation des masses d'asphaltènes par diffraction des rayons X

La DRX a été utilisée dans la littérature afin de déterminer la distance entre les feuillets d'asphaltènes (d_m) et le nombre d'empilements (M) dans un cluster d'asphaltènes [5]. Deux échantillons (non irradié et irradié à 5 MGy) ont été suivis par DRX. La Figure 8 présente les deux diffractogrammes associés à ces deux échantillons.

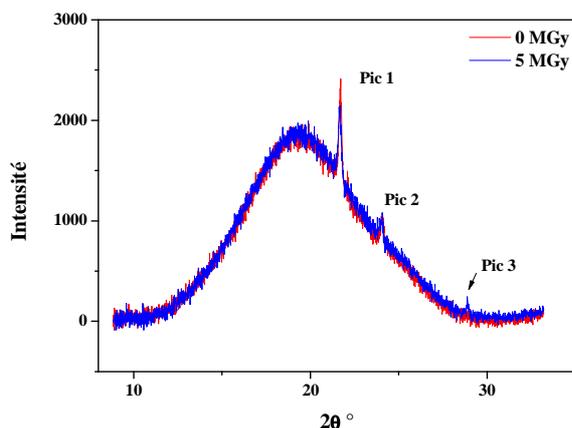


Figure 8. Diffractogrammes pour les échantillons de bitume non irradié et irradié à 5 MGy.

Le profil contient une large bande amorphe caractérisant le caractère quasi-amorphe du bitume. De plus, ces profils contiennent deux pics de cristallinité, placés à 22 et 24° en 2θ . Dans la littérature, ces pics sont attribués aux distances entre les feuillets aromatiques composants les asphaltènes. En augmentant la dose d'irradiation, un nouveau pic apparaît à 28°, produit par les portions aromatiques.

Afin de déterminer les paramètres des cristallites, la distance entre les feuillets d'asphaltènes (d_m) a été tout d'abord estimée à partir du maximum du pic, en utilisant la relation de Bragg ($n\lambda = 2 d_m \sin\theta$). Les paramètres des cristallites pour les deux échantillons de bitume sont résumés dans le Tableau 1.

Bitume 0 MGy				Bitume 5 MGy			
2θ (°)	d_m (Å)	L_c (Å)	M (-)	2θ (°)	d_m (Å)	L_c (Å)	M (-)
21,7	4,1	7,8	2,9	21,7	4,1	7,38	2,80
24,1	3,7	7	2,9	24,1	3,7	12,78	4,45
-	-	-	-	28,9	3,1	22,75	8,35

Pic 1	21,7	4,1	7,8	2,9	21,7	4,1	7,38	2,80
Pic 2	24,1	3,7	7	2,9	24,1	3,7	12,78	4,45
Pic 3	-	-	-	-	28,9	3,1	22,75	8,35

Tableau 1. Paramètres des cristallites du bitume non irradié et irradié à 5 MGy.

L'augmentation de la dose d'irradiation conduit à une augmentation de la hauteur moyenne de la pile de feuillets aromatiques perpendiculaire au plan (L_c), de 7 à 13 Å, au même angle de diffraction ($2\theta = 24,1^\circ$), indiquant l'augmentation du nombre de feuillets d'asphaltènes M dans un cluster de 3 à 5. En outre, la distance d_m diminue avec l'irradiation, ce qui signifie un compactage des feuillets d'asphaltène. De plus, cette structure dense apparaît clairement dans le terme M où le nombre de feuillets d'asphaltène dans un cluster est de 8,35 en moyenne par rapport à 2,9 avant irradiation.

Par conséquent, l'irradiation conduit à la création ou à la fusion de cycles aromatiques, ce qui entraîne surtout une augmentation de la taille des asphaltènes et l'obtention d'une entité plus compacte (d_m plus faible).

4. Conséquences des modifications structurales sur la température de transition vitreuse T_g

Les bitumes, comme les polymères amorphes, présentent un certain nombre de propriétés communes à tous les systèmes désordonnés, telle que la présence d'une transition vitreuse T_g . La transition vitreuse dépend de cinq facteurs :

- le volume libre du polymère ;
- les forces d'attraction entre les molécules ;
- la mobilité interne des chaînes ;
- la rigidité des chaînes ;
- la longueur des chaînes.

D'après les résultats obtenus précédemment, une augmentation de la teneur en aromatiques accompagnée par une augmentation de la masse moléculaire moyenne des chaînes est observée lorsque la dose d'irradiation augmente. Par conséquent, et en se basant sur les définitions des paramètres qui peuvent influencer sur la valeur de T_g , majoritairement la rigidité, la longueur ainsi que la mobilité des chaînes, nous nous attendons à une augmentation de cette valeur avec l'irradiation. Pour confirmer ce point, des essais par DSC modulée ont été effectués sur les échantillons de bitume irradiés entre 1 et 5 MGy. La transition vitreuse a été calculée au moyen de la courbe du composant réversible ($Rev. \Delta H$). Sur la Figure 9, nous présentons une courbe de DSC modulée de l'échantillon de bitume irradié à 2 MGy. Une valeur de T_g de l'ordre de -14°C est obtenue.

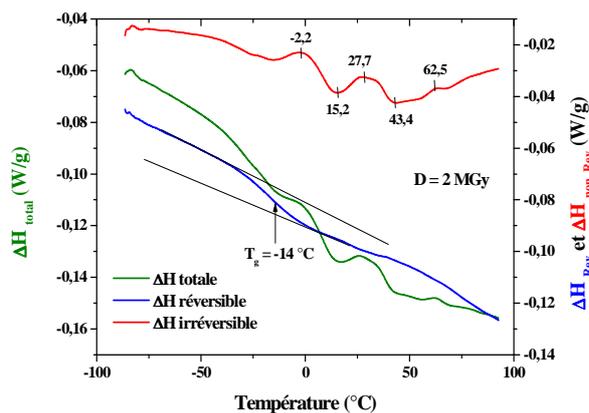


Figure 9. Evolution du flux de chaleur total, réversible et non-réversible, en fonction de la température par DSC modulée pour l'échantillon de bitume irradié à 2 MGy.

De la même façon, toutes les T_g des échantillons irradiés ont été déterminées par DSC modulée. La Figure 10 présente l'évolution de T_g en fonction de la dose d'irradiation. Une augmentation de la valeur de T_g est observée, ce qui confirme les suggestions proposées précédemment

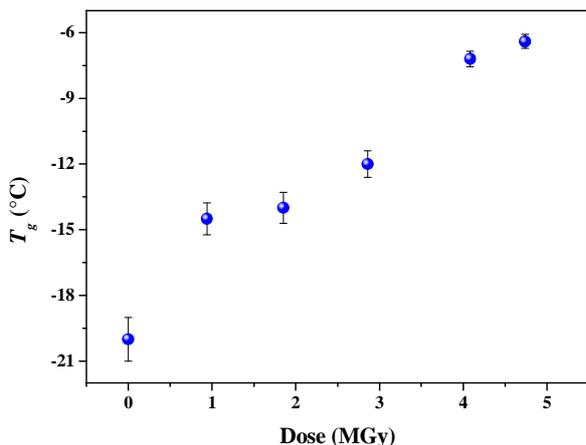


Figure 10. Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la dose d'irradiation.

5. Conclusion

Un effet prononcé de l'irradiation sur les propriétés rhéologiques du bitume est mise en évidence dans ce travail. Une augmentation de la dose d'irradiation conduit à une augmentation de la viscosité newtonienne et des modules élastique G' et visqueux G'' du bitume. Cette augmentation de la viscosité avec l'irradiation est due à des changements structuraux : une aromatisation du bitume (augmentation de la teneur en chaînes insaturés et cycles aromatiques, accompagnée par une diminution des chaînes aliphatiques) a lieu sous irradiation, induisant une rigidité de la structure interne du bitume corrélativement à la production d' H_2 . En outre, cette aromatisation du bitume est accompagnée par une augmentation des masses des aromatiques, des résines et des asphaltènes, ce qui entraîne une structure des asphaltènes plus compacte et plus dense lorsque la dose d'irradiation augmente.

6. Références

- [1] Lesueur, D. *Adv. Colloid. Interf. Sci.*, 145, 42-82 (2009).
- [2] Mouazen, M. *Energy & Fuels*, in press (2011).
- [3] Valcke, E. *J. Nucl. Mater.*, 393, 175-185 (2009).
- [4] Mouazen, M. *J. Nucl. Mater.*, in press (2011).
- [5] Tanaka, R. *Energy & Fuels*, 18, 1118-1125 (2004).

Rheological analysis and modeling of novel gel emulsions with reverse hexagonal liquid crystal in the continuous phase

A. May¹, K. Aramaki² and J.M. Gutiérrez¹

¹*Chemical Engineering Department, Barcelona University, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Catalunya, Spain*

²*Graduate School of Environment & Information Sciences, Yokohama National University, Tokiwadai 79-7, Hodogaya, Yokohama, Japan*

Abstract: The formation of novel reverse emulsions, with liquid crystal in the continuous phase, is reported in this study, using the system water/Pluronic L121/cyclohexane. The obtained emulsions are stiff, stable and with a viscoelastic behavior, which we think is interesting to study, in order to relate it with their microstructure. In fact, the different microstructure of the reverse micellar cubic phase and reverse hexagonal phase and of the emulsions formed is confirmed by their distinct rheological behavior.

Keywords: Gel emulsions, viscoelastic behavior, rheology, reverse hexagonal phase, reverse cubic phase, liquid crystal.

1. Introduction

It is known that liquid crystals (LC) have a very high viscosity, especially hexagonal and cubic phases, and a strong viscoelastic behavior. Some systems, like the one described in this study, allow the formation of emulsions with a reverse LC in the continuous phase, which results in an enhanced stability of the emulsions formed against sedimentation and coalescence. Moreover, using a long-chain amphiphilic block copolymer as emulsifier, the barrier in the water-oil interface is improved, which also enhances stability [1]. In this report, the ability of the system to form LC and highly concentrated emulsions with a structured continuous phase was studied and samples were characterized by means of SAXS and rheometry.

2. Experimental section

The block copolymer Pluronic L121, (EO)₅(PO)₆₈(EO)₅, was purchased from Aldrich and cyclohexane was provided from Tokyo Chemical Industry. Both chemicals were used as received. Milli-Q deionized water was used in all experiments.

To determine the phase behavior of the system, the required amount of polymer, oil and water were weighed in clean and dry glass tubes and homogenized with a vortex stirrer after being heated at 80 °C in order to fluidize the sample and allow mixing. In the one-phase regions, centrifugation was performed to ensure that the samples did not experiment phase separation. The samples were then kept in a water bath at 25 °C for several hours or days, depending on the sample, to ensure that the equilibrium was reached. The same procedure was

performed to prepare the emulsions, once the LC regions were determined.

The phase boundaries and the presence of LC in the gel emulsions prepared, were confirmed by small-angle X-ray scattering (SAXS). Measurements were performed in a SAXSess high-flux instrument (Anton Paar, Austria), at 40 kV and 50 mA, with a radiation of wavelength 0.1542 nm, under vacuum at 25 °C. The sample-detector distance was 264.5 mm and the scattered intensities were recorded with an imaging plate (IP) detection system, Cyclone (Perkin-Elmer) and treated with the SAXSQuant software (Anton Paar).

The rheological measurements were carried out in an AR-G2 rheometer (TA instruments) using cone plate geometry (40 mm diameter, 1 ° angle, 27 μm gap) at 25 °C. Since oscillatory linear viscoelastic experiments involve only small deformations, they were performed to obtain information about the structure and behavior under stress without damaging the internal structure of the samples. A previous strain sweep test was used to determine the linear viscoelastic region (LVR) where the frequency sweep tests (0.01-100 rad/s) were carried out. The viscoelastic parameters G' , G'' , G^* and $|\eta^*|$ were determined. The strain sweep test was also used to determine the large-amplitude oscillatory shear (LAOS) behavior which, according to Hyun et al. [2,3], is closely related to the microstructure of the systems and very sensitive to their changes. The fluids are classified into four different types. Type I, strain thinning, if G' and G'' decrease with strain; type II, strain hardening (G' and G'' increase with strain); type III, weak strain overshoot, if G'

decreases and G'' increases followed by a decrease; type IV, strong strain overshoot, if both G' and G'' increase with strain followed by a decrease. Finally, a stress sweep test was used to determine the yield stress (τ_0) of the samples.

3. Results and discussion

3.1 Phase behavior and formation of gel emulsions

As the hydrophobic weight fraction of the polymer used is far more significant than the hydrophilic one, the critical packing parameter (CPP) of the molecules is higher than one, and reverse LC were formed, which were found in the polymer-rich region, as Figure 1 depicts. At high polymer concentration and/or high volume fraction of dispersed phase, micelles arrange themselves in ordered lattices to minimize repulsive intermicellar interactions. In this case, three LC zones were found.

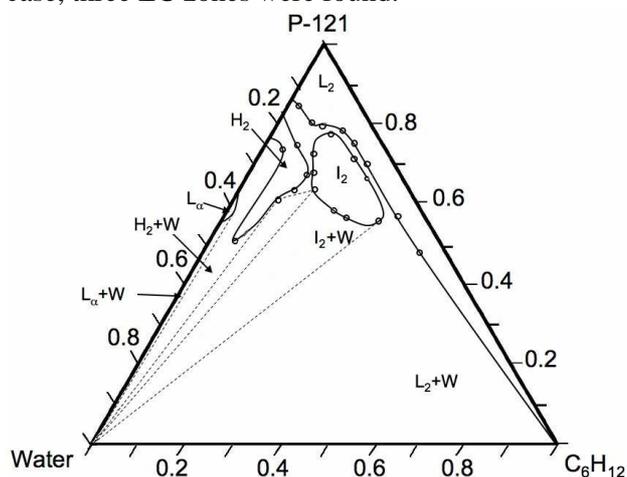


Figure 1. Phase diagram at 25 °C of the system water/Pluronic L121/cyclohexane. Adapted from [4].

A reverse hexagonal phase (H_2), which solubilized a large amount of water (> 40 wt %) and in which the interlayer distance increased from 11.2 to 23.3 nm (Figure 2).

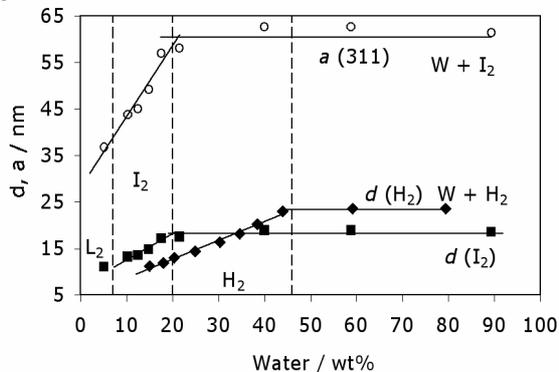


Figure 2. Interlayer distance (d) for the I_2 (■) and H_2 phases (◆) and lattice area (a) for the I_2 (○).

And a reverse cubic phase (I_2), which swelled up to 20 wt % of water and in which micelles were

structured in an $Fd3m$ space group. In reverse systems, the close-packing is favored, since the repulsion between EO blocks is lower than in direct systems. Finally, a small region of lamellar LC was found in the water-polymer axis, which solubilized only a small amount of cyclohexane (< 2.5 wt %). The w/o gel emulsions were formed in the two-phase region, once the LC regions were identified.



Figure 3. H_2 LC (20 wt % water) and W/ H_2 emulsion (88 wt % water).

Up to 88 (Figure 3) and 93 wt % of dispersed phase, for W/ H_2 and W/ I_2 , respectively, was incorporated in the emulsions, which remained stable for several months (< 70 wt %) and several days (> 70 wt %).

3.2 Rheological properties

The rheological analysis was performed in the LC regions (H_2 and I_2) and also along water addition paths, in which gel emulsions were formed, in order to study the influence of dispersed phase in the LC and emulsion properties. All the samples had a very high viscosity (up to 10^6 Pa·s in I_2 and 10^5 Pa·s in H_2 at 0.01 rad/s), were stiff and presented shear thinning behavior: the complex viscosity decreased with frequency in the range studied and no plateau value was observed (Figure 4).

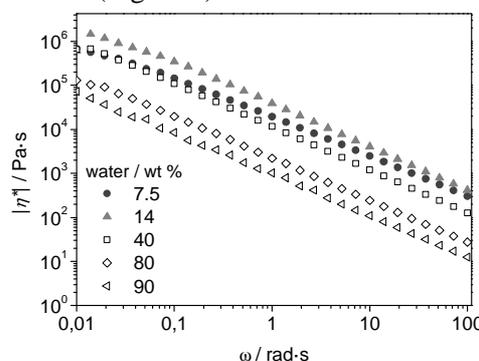


Figure 4. Variation of $|\eta^*|$ with frequency for the I_2 LC (7.5, 14 wt % water) and W/ I_2 emulsions (40-90 wt % water) showing the shear-thinning behavior. Adapted from [4].

The viscosity was monitored along the water addition paths and it was observed that it was constant in the LC regions. However, it started decreasing as the water content increased, since the volume fraction of LC, which determines the high viscosity of the samples, decreased. This is the opposite behavior of w/o emulsions that have a micellar continuous phase and in which the high viscosity is determined by the dispersed phase volume fraction and not by the continuous phase [5]. The viscosity was fitted to a

power-law equation (eq. 1), in which the power-law exponent (p) was determined to characterize the samples.

$$|\eta^*| \approx \omega^{-p} \quad (1)$$

It was found that this was close to 1 in all the range studied, from the LC to the emulsions, indicating the solid like behavior of the samples, even at high concentration of dispersed phase. Regarding the LAOS behavior, for H_2 we observe a typical strain thinning behavior (type I), in which G' and G'' are constant in the linear region, and then monotonously decrease as strain increases (Figure 5). On the other hand, for I_2 a typical weak strain overshoot behavior (type III), in which G' and G'' are constant up to a critical strain value (γ_c) is observed. Above this value, both modules become strain dependent: G' decreases monotonously when strain increases, and G'' passes through a maximum before decreasing, which coincides with the crossover between G' and G'' . These two different behaviors can be explained with the different microstructure of H_2 and I_2 . The reverse hexagonal phase is formed by reverse cylinders packed in a hexagonal rod. When strain is increased, both G' and G'' decrease with strain, after the linear region where both are constant, since the cylinders align and slide in the direction of flow.

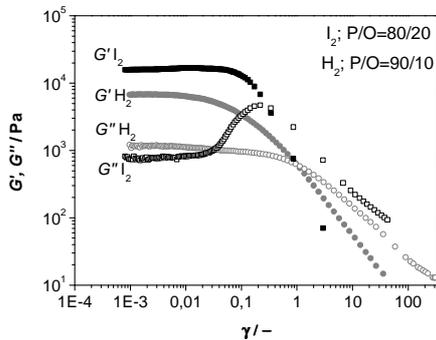


Figure 5. Strain sweep test. LAOS behavior of the samples in the I_2 (G' ■, G'' □) and H_2 (G' ●, G'' ○) LC.

On the other hand, in I_2 , when a small strain is applied, G' and G'' are constant, in the linear region during a long strain range, due to the high viscosity of the hard gel formed. From a critical strain (γ_c), the structure starts breaking into layers. As there is a break-up of microstructures, G'' , which represents the energy dissipation, increases. However, when strain is further increased, both G' and G'' decrease, since the layers align in the direction of flow and slide easily. The decrease of G' is more pronounced in this case than in the H_2 phase.

The rheograms, in which G' and G'' are plotted against frequency (ω) are characteristic of a gel-type system, non-Newtonian and shear-thinning. $G' > G''$, involving an elastic behavior and no crossover

between both modules is observed. G' , in most of the cases, is independent of frequency, exhibiting a plateau value along the whole ω range. The rheograms cannot be fitted to a Maxwell model, so the Bohlin model [5], or theory of cooperative flow, was used to fit the G^* (eq. 2).

$$G^* = A \cdot \omega^{1/z} \quad (2)$$

This model is based on dividing the flowing substances into flow units, whose cooperative arrangements are responsible for the macroscopic flow. The two parameters of the model are A , the interaction strength between these units, and z , the coordination number of cooperative units in the structure, which gives us an idea of the microstructure of the sample.

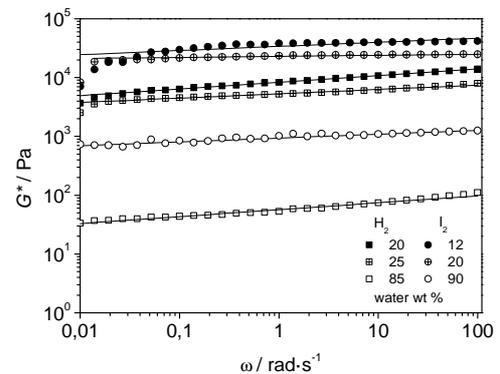


Figure 6. Fitting of the Bohlin model for samples in the H_2 and I_2 water addition paths. Adapted from [4].

The model fitted well the results for the H_2 and W/H_2 , with a coordination number around 13. However, for I_2 and W/I_2 , the fitting was not good enough (Figure 6). Moreover, an equivalence between the values of $|\eta^*|$ and A was observed when $\omega = 1$ rad/s, showing that the interaction strength between flow units strongly determines the viscosity of the system. Another interesting fact is that when z increases, i.e. when the coordination number for the flow units is higher, G^* becomes more frequency independent, which involves an increased gel-type behavior.

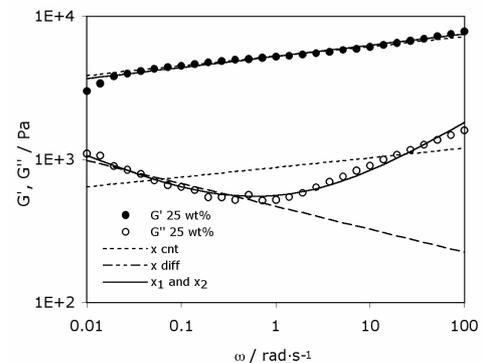


Figure 7. Fitting of the data for the SGR model. Adapted from [4].

The soft glass rheology (SGR) model, explained in detail in [7,8], was also fitted to the rheological data (Figure 7), although another parameter had to be added to the viscous module in order to fit the experimental data (eq. 3).

$$G' \approx \omega^{x-1}; \quad G'' \approx (\omega^{x_1-1} + \omega^{x_2-1}) \quad (3)$$

Finally, the slipping planes theory was applied to the I_2 , since no other model could describe its behavior (Figure 8). It is based on the rearrangement of the structure into planes that align parallel to the shear plane and slide, when stress is applied [9], as observed in the LAOS behavior.

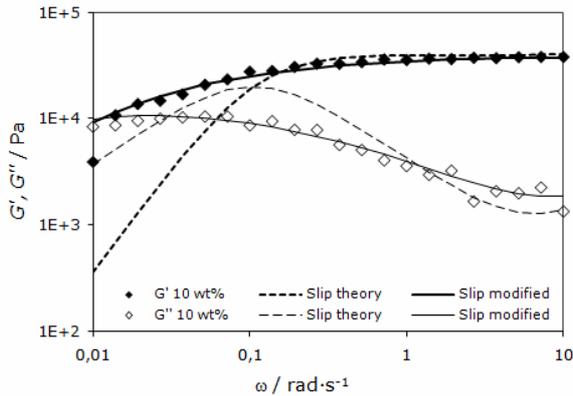


Figure 8. Fitting of the slip planes model for the I_2 LC. Adapted from [4].

Based on [10], a log-normal distribution of relaxation time was used to improve the fitting of the viscoelastic data corresponding to the reverse cubic phase, instead of using one only value of relaxation time (eq. 4-5).

$$G'(\omega) = \sum_{\tau_i} H(\tau_i) \cdot GA \frac{\omega^2 \tau_i^2 - \omega^2 \tau_i \tau_L}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (4)$$

$$G''(\omega) = \sum_{\tau_i} H(\tau_i) \cdot GA \frac{\omega \tau_i (1 + \omega^2 \tau_i \tau_L)}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (5)$$

The yield stress of the LC and emulsions was also determined, in order to compare the different phases. The τ_0 was much higher for the I_2 (around 750 Pa) than in the H_2 (250 Pa) and, in both cases, it decreased when the water content increased, as it also happened with the $|\eta^*|$ and G' .

4. Conclusions

This report would like to put in evidence the particular and interesting rheological behavior of LC and the corresponding gel emulsions formed with a mesostructured continuous phase and to emphasize the fact that a simple Maxwell model is not appropriate for explaining their behavior. The cooperative flow model could explain the H_2 LC and W/H_2 , with a z around 13, the SGR explained the

W/I_2 emulsions and, finally, for the cubic phase, the slipping model was used. The different models involve different type of microstructures, from cooperative flow units surrounded by a continuous phase that flow, to aggregates that have to be still furthered studied.

5. Acknowledgements

This research was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) within the framework of the project CTQ2008-06892-C03-03/PPQ.

6. Nomenclature

$ \eta^* $	Pa·s	Complex viscosity
a	nm	Lattice parameter
A	Pa·s	Interaction strength parameter
d	nm	Interlayer distance
G'	Pa	Storage module
G''	Pa	Loss module
G^*	Pa	Complex module
γ_c	-	Critical strain value
p	-	Power-law exponent
τ_0	Pa	Yield stress
τ_i	s	Relaxation time
τ_L	s	Local relaxation time
ω	rad/s	Frequency
x_i	-	Random agitation
z	-	Coordination number

7. References

- [1] Alexandridis, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1 (4), 490-501 (1996b).
- [2] Hyun, K.; Wilhelm, M.; Klein, C.O et al. *Progress in Polymer Science.* In Press, Corrected Proff. Online March 2011.
- [3] Hyun, K.; Kim, S.H.; Ahn, H.; Lee, S.J. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 107 (1-3), 51-65 (2002).
- [4] May, A.; Aramaki, K.; Gutiérrez, J.M. *Langmuir*, 27, 2286-2298 (2011).
- [5] Pal, R. *Food Hydrocolloids.* 20, 997-1005 (2006).
- [6] Bohlin, L. J. *Colloid Interface Sci.* 74, 423-434 (1980).
- [7] Sollich, P.; Lequeux, F.; Hebraud, P.; Cates, M. E. *Phys. Rev. Lett.* 78, 2020-2023 (1997).
- [8] Sollich, P. *Phys. Rev.* 58, 738-759 (1998).
- [9] Jones, J.L.; McLeish, T.C.B. *Langmuir.* 11, 785-792 (1995).
- [10] Maestro, A.; González, C.; Gutiérrez, J.M. *J. Rheol.* 46, 127-143 (2002).

Caractérisation des propriétés rhéologiques d'une pâte fromagère en extension biaxiale

D. Huc^{(1) (2)}, L. Bertollo^{(3) (4)}, F. Mariette^{(1) (2)}, C. Michon^{(3) (4)}

¹Cemagref, UR TERE, 17 Avenue de Cucillé, CS 64427, F-35044 RENNES

²Université européenne de Bretagne, France

³AgroParisTech, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech-Inra-Cnam, 1 avenue des Olympiades F-91300 MASSY

⁴INRA, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech-Inra-Cnam, 1 avenue des Olympiades F-91300 MASSY

Résumé : L'étude porte sur la caractérisation de la résistance d'une pâte fromagère pressée non cuite en lien avec l'appréciation de fracture lors de la croissance de bulles. Des tests permettant de mesurer les propriétés rhéologiques de la pâte ont été mis en place dans différentes conditions depuis les petites (non destructives) jusqu'aux grandes déformations (à la rupture). Le choix des paramètres expérimentaux permet de travailler en vitesse d'extension biaxiale constante à l'aide d'un rhéomètre. Des courbes d'écoulement ont pu être construites, donnant l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse d'extension. Les profils obtenus, sous la forme de lois en puissance, sont caractéristiques d'un comportement rhéofluidifiant. Des essais aux grandes déformations ont permis de suivre l'évolution de la contrainte et de la déformation au cours de l'extension biaxiale. Deux paliers ont été repérés : le seuil de plasticité au sortir des petites déformations et la fracture. L'effet de la vitesse d'extension biaxiale sur le seuil de plasticité et de fracture est également discuté.

Mots-clé : Rhéologie, résistance, pâte fromagère, extension biaxiale constante, écoulement, fracture.

1. Introduction

La croissance de bulles dans des fromages à pâte pressée engendre une mise sous contrainte de la pâte pouvant conduire à l'apparition de fissures. Caractériser les propriétés rhéologiques et la résistance de la pâte fromagère face à la croissance des ouvertures permettrait donc une meilleure anticipation des phénomènes ayant lieu durant la fabrication des fromages.

Les propriétés fonctionnelles de fromages à pâte dure telles que la texture ou la fonte ont été étudiées à de nombreuses reprises grâce à des tests rhéologiques : Gouda [1], Cheddar [2, 3, 4, 5, 6], Comté [7], Emmental [8, 9]. Les études menées aux grandes déformations ont permis de déterminer les propriétés à la fracture. La compression uniaxiale représente le test le plus communément employé pour évaluer les propriétés mécaniques des fromages à pâte dure. D'autres mesures réalisées aux petites déformations ont montré que le fromage est un matériau viscoélastique. Ses propriétés rhéologiques sont fonction du temps, de la vitesse de déformation et du taux de déformation appliqué [1, 2, 9, 10, 11]. Cependant, dans le cadre de la croissance de bulles, la compression uniaxiale est moins adaptée qu'un essai d'extension biaxiale réalisé en comprimant un disque de fromage en conditions lubrifiées. Cette démarche est également appelée « Lubricated Squeezing Flow » (LSF), et a déjà été employée

pour divers produits alimentaires dont des fromages, surtout à pâte molle [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19].

L'objectif de la présente étude est d'adapter le test LSF à l'étude de pâtes fromagères de type pressées non cuites affinées afin d'étudier leurs propriétés rhéologiques aux petites et aux grandes déformations.

2. Matériel et méthodes

Le produit étudié est un fromage à pâte pressée affiné et commercialisé, le Leerdammer Original (rapport gras/sec de 47% et teneur en eau de 42%). Des cylindres ont été découpés à l'aide d'un emporte pièce de diamètre D dans les tranches de fromage, en évitant la présence de bulle ou fissure. Les prélèvements sont réalisés à cœur dans le fromage de façon à éviter tout effet de gradient. Des disques de hauteur H ont ensuite été découpés dans ces cylindres, dans un rapport $D=2H$. Cette opération doit être réalisée avec précaution pour que les disques possèdent des bords bien parallèles. Ceux-ci sont ensuite numérotés et mesurés avec un pied à coulisse afin d'en vérifier les dimensions, avant d'être placés dans de l'huile de paraffine dans un cristalliseur thermostaté, pour limiter l'évaporation. Les disques sont équilibrés à 20°C pendant 45min minimum avant les mesures. Entre 4 et 5 répliquats sont réalisés.

Un rhéomètre MCR 301 (Anton Paar, Autriche) équipé d'une géométrie plan/plan a été utilisé en mode « texturomètre ». La traverse a été pilotée à vitesse décroissante pour maintenir une vitesse d'extension biaxiale $\dot{\epsilon}_b$ constante (Eq. 1), dans la gamme $[0,002s^{-1} ; 0,25s^{-1}]$.

$$\dot{\epsilon}_b = \frac{1}{2} \left[\frac{dH}{Hdt} \right] \quad (1)$$

Ces conditions ont été choisies pour approcher la vitesse de croissance de bulles dans la pâte fromagère lors du procédé de fabrication, de l'ordre de $10^{-6}s^{-1}$ [19]. Un système Peltier assure la régulation en température à 20°C. Une fois placé sur le plan lubrifié, le disque de fromage est recouvert d'huile de paraffine pendant tout l'essai [10, 13].

Au cours de ces expériences d'extension biaxiale, les couples de contrainte (σ en Pa) et de déformation (ϵ) sont calculés à partir de la force normale (F en N) et de la hauteur (H en mm) des échantillons au cours de la compression (Eq. 2 et 3). Puis, en se basant sur l'hypothèse d'incompressibilité du fromage (vérifiée, résultat non montré) et donc de volume constant, il est possible de calculer une viscosité biaxiale (η_b en $Pa \cdot s^{-1}$) (Eq. 4) :

$$\sigma = \frac{F.H}{\pi \left(\frac{\phi}{2} \right)^2 H_0} \quad (2)$$

$$\epsilon_H = -\frac{1}{2} \cdot \ln \left[\frac{H(t)}{H_0} \right] \quad (3)$$

$$\eta_b = \frac{\sigma_b}{\dot{\epsilon}_b} \quad (4)$$

La contrainte augmente continûment jusqu'à une déformation d'environ 0,5 puis se stabilise et chute, comme le montre la Figure 1. La chute correspond à la fracture macroscopique du produit pour lequel il est possible de déterminer une déformation biaxiale à la rupture ϵ_{bf} et une contrainte biaxiale à la rupture σ_{bf} . On distingue également un deuxième changement de pente caractéristique pour $\epsilon_b=0,1$. Il correspond à la sortie du domaine linéaire et peut être interprété comme un seuil de plasticité. Les valeurs de déformation ϵ_{bp} et de contrainte biaxiale σ_{bp} au seuil de plasticité peuvent être relevées. De plus, un module d'Young obtenu en extension biaxiale, $E_b=\sigma_b/\epsilon_b$ peut être calculé à partir de la pente initiale de la courbe. Enfin, la courbe présente un troisième changement de pente pour $\epsilon_b=0,3$, au-delà duquel la contrainte augmente plus vite avec la déformation. Cette valeur n'a pas été considérée comme un véritable seuil dans la déstructuration des échantillons. Il peut s'agir de la manifestation d'un

comportement rhéodurcissant ou d'un manque de lubrification. Cependant, ce point revenant systématiquement dans les essais réalisés et les courbes obtenues étant très répétables, le problème de lubrification n'est pas l'hypothèse privilégiée.

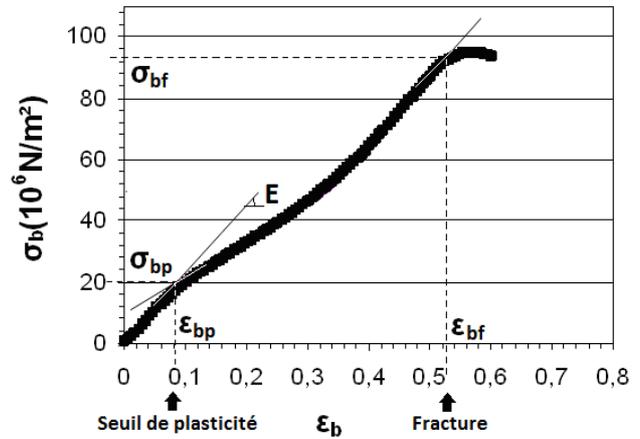


Figure 1 : Exemple d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour une vitesse d'extension biaxiale $\dot{\epsilon}_b=0,015s^{-1}$.

3. Résultats et discussion

Il est possible d'évolution de la contrainte exprimée en fonction de la vitesse d'extension biaxiale et de la déformation, sous la forme suivante [18] :

$$\ln(\sigma_b) = A + n \cdot \ln(\dot{\epsilon}_b) + m \cdot \epsilon_b \quad (5)$$

Cette équation a permis de s'interroger sur les caractéristiques rhéofluidifiante et rhéodurcissante de la pâte fromagère. Dans un premier temps, l'effet de la vitesse d'extension biaxiale (pour ϵ_b constante) a été évalué via des courbes d'écoulement. Dans un deuxième temps, l'effet de la déformation (pour $\dot{\epsilon}_b$ constante) a été évalué via des tests aux petites et aux grandes déformations.

3.1 Courbes d'écoulement

Les valeurs de viscosité ont été calculées pour les valeurs de déformation biaxiale 0,05 ; 0,1 ; 0,2 et 0,4 et sont reportées sur la Figure 2.

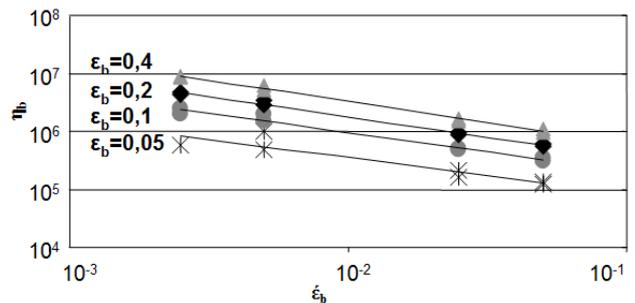


Figure 2 : Courbes d'écoulement d'échantillons de fromage en extension biaxiale constante à différentes ϵ_b .

La viscosité biaxiale diminue lorsque la vitesse d'extension biaxiale augmente, suivant une loi en puissance d'exposant ($n-1$). Ce résultat était attendu suite à l'Equation 5 qui peut s'écrire à déformation constante sous la forme : $\sigma_b = A \cdot \dot{\epsilon}_b^n$. Les valeurs de n sont comprises entre 0,26 ($\epsilon_b=0,4$) et 0,38 ($\epsilon_b=0,05$) ce qui montre que la pâte fromagère est rhéofluidifiante ($n < 1$) dans la gamme de déformation étudiée. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus pour du Cheddar [3, 13] qui présente un comportement réofluidifiant en compression uniaxiale, bien que présentant un coefficient n légèrement inférieur.

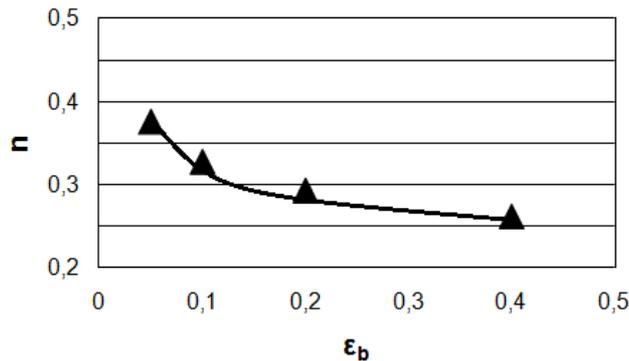


Figure 3 : Evolution de l'indice n en fonction de la déformation biaxiale.

Le coefficient n diminue avec la déformation biaxiale (Fig. 3) ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'un dépassement du seuil de plasticité à partir de 0,1 de déformation : il y aurait un effet de la rhéodestruction de la pâte fromagère qui serait d'autant plus marqué que la déformation augmente.

3.2 Contraintes et déformations seuil

La deuxième partie de cette étude a été réalisée à vitesse d'extension biaxiale constante pour approcher le coefficient m de l'Equation 5. Dans ces conditions, l'évolution de $\ln(\sigma_b)$ en fonction de ϵ_b peut être modélisée par un polynôme de degré 2 dans la zone de déformation 0,10-0,45. Cet intervalle a été choisi de façon à travailler au-delà de la zone de linéarité (au-delà du seuil de plasticité) tout en restant en deçà de la zone de fracture. Le coefficient m évolue donc en fonction de la déformation biaxiale. La dérivée du polynôme de degré 2 permet d'obtenir l'évolution de m sous la forme d'une droite fonction de ϵ_b . La figure suivante montre cette évolution pour quatre répliques réalisés à $\dot{\epsilon}_b = 0,015 \text{ s}^{-1}$ en changeant à chaque fois le disque de fromage (Fig. 4). Il apparaît que le coefficient m est toujours supérieur à 2 et qu'il diminue avec la déformation. Pour $\epsilon_b \in [0,10 ; 0,45]$, m est compris entre 5,2 et 3,9. La pâte fromagère est donc rhéodurcissante y compris au-delà du seuil de

plasticité mais cette propriété diminue lorsque la déformation augmente.

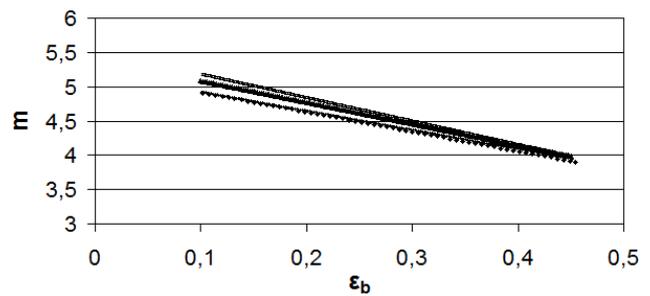


Figure 4 : Evolution de l'indice m en fonction de la déformation biaxiale (4 répétitions).

Cette évolution est cohérente avec l'organisation de la pâte fromagère, composée de grains de caillés. Il se pourrait que lorsque la déformation augmente, des zones de fragilité apparaissent entre les grains, d'où une conformation moins stable et une moindre résistance de la pâte face à une déformation.

Enfin, des tests aux petites et aux grandes déformations ont permis de relever les contraintes et les déformations aux seuils de plasticité et de fracture. L'évolution de la contrainte au seuil de plasticité et au seuil de fracture est présentée en fonction de la vitesse d'extension biaxiale dans la Figure 5.

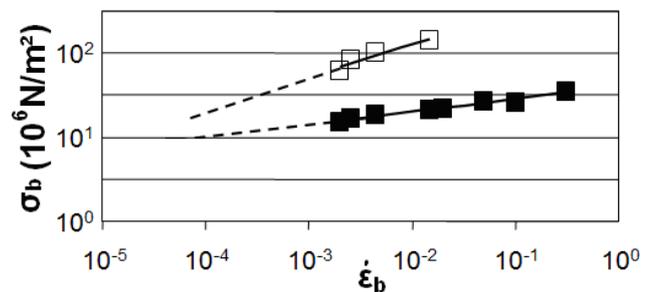


Figure 5 : Evolution des contraintes au seuil de plasticité (■) et à la rupture (□) en fonction de la vitesse d'extension biaxiale. Pointillés = extrapolation.

Les valeurs de contraintes σ_{bp} et σ_{bf} augmentent de façon logarithmique avec la vitesse $\dot{\epsilon}_b$ (Fig. 5). Ces courbes forment des lois en puissance d'exposant 0,150 et 0,175 pour σ_{bp} et σ_{bf} respectivement. Rohm et al. ont également trouvé pour l'Emmental des tendances similaires pour la contrainte à la rupture lors de compressions uniaxiales [9]. Ils obtiennent un exposant de 0,160, très comparable à la valeur 0,175 de la présente étude. La courbe peut être prolongée pour de plus faibles valeurs de vitesse. Il serait intéressant d'extrapoler une contrainte à la rupture pour le fromage étudié à partir d'une valeur plus précise de la vitesse d'extension biaxiale réelle de cette pâte fromagère.

Les valeurs de déformation biaxiale ϵ_{bp} et ϵ_{bf} ne sont en revanche pas influencées par la vitesse d'extension biaxiale dans la gamme testée. Ainsi, le fromage subit toujours une modification de sa structure pour une déformation d'environ $\epsilon_{bp}=0,1$, quelle que soit la vitesse d'extension biaxiale. De même, quelle que soit la vitesse d'extension biaxiale appliquée, la pâte fromagère se fracture lorsqu'une déformation d'environ $\epsilon_{bf}=0,5$ est atteinte. En termes de procédé, cela signifie donc que si un volume est réparti sous la forme d'une grosse bulle, le risque de fracture est plus grand que pour le même volume gazeux sous forme de plusieurs bulles plus petites. Les valeurs à la rupture peuvent être comparées à d'autres résultats obtenus sur des fromages à pâte dure (Tableau 1).

Tableau 1 : Comparatif des valeurs de déformation à la rupture pour des fromages à pâte dure.

Test	Vitesse	ϵ_{bf}	Réf
uniaxial	0,08mm/s	$\epsilon_f = -(\Delta h/h) = 0,4$	[3]
uniaxial	0,83mm/s	$\epsilon_{Hf} \in [0,10;0,85]$	[4]
uniaxial	$[4,8 \cdot 10^{-3}; 7,6 \cdot 10^{-2} s^{-1}]$	$\epsilon_{Hf} \approx 1,0$	[9]
biaxial	$[2,5 \cdot 10^{-3}; 0,5 \cdot 10^{-2} s^{-1}]$	$\epsilon_{bf} \approx 0,53$	

Avec ϵ_{Hf} déformation uniaxiale selon Hencky et ϵ_{bf} déformation biaxiale selon Hencky

Il apparaît donc que l'ensemble de ces résultats est en accord avec la valeur $\epsilon_{bf}=0,53$ issue de cette étude. A ce stade, il serait intéressant d'obtenir l'ordre de grandeur de la déformation relative réellement subie par la pâte fromagère lors de l'affinage de façon à pouvoir comparer les résultats. Un écart à la réalité serait toutefois normal car la présente étude porte sur des fromages déjà affinés et commercialisés.

Conclusion

Cette étude a montré qu'il était possible de réaliser des tests en extension biaxiale constante sur des pâtes fromagères dures. La maîtrise de ce test est particulièrement intéressante pour se rapprocher des conditions de procédé réelles. Trois résultats principaux ont ainsi été mis en exergue. D'une part, les courbes d'écoulement montrent que le fromage étudié possède un caractère rhéofluidifiant, qui s'intensifie avec la déformation. D'autre part, la pâte fromagère possède une composante rhéodurcissante qui va en s'atténuant lorsque la déformation biaxiale augmente. Enfin, des couples de points contrainte/déformation particuliers ont été mis en exergue. Il s'agit d'un seuil de plasticité au sortir des petites déformations ($\epsilon_b \approx 0,1$) et d'un point de rupture ($\epsilon_b \approx 0,5$). Les relevés de ces valeurs montrent que la

contrainte biaxiale augmente avec la vitesse d'extension alors que la déformation biaxiale reste constante. Il serait intéressant de poursuivre ces travaux en réalisant des essais au cours de l'affinage de fromages pour pouvoir comparer les résultats.

Remerciements

Les auteurs remercient le conseil régional de Bretagne, de Basse Normandie et des Pays de la Loire, le conseil départemental d'Ille et Vilaine ainsi que le pôle de compétitivité Valorial pour leur support financier.

Références bibliographiques

- [1] Luyten, H. and T. VanVliet. *Neth. Milk Dairy J.* 50(2): 295-307 (1996).
- [2] Creamer, L. K. and N. F. Olson. *J. Food Sci.* 47(2) (1982)
- [3] Ak, M. M. and S. Gunasekaran. *J. Food Sci.* 57(5): 1078-1081. (1992)
- [4] Hort, J., G. Grys, et al. *Lait* 77(5): 587-600. (1997)
- [5] Watkinson, P., G. Boston, et al. *Lait* 77(1): 109-120 (1997)
- [6] Fenelon, M. A. and T. P. Guinee. *Int. Dairy J.* 10(3): 151-158 (2000).
- [7] Grappin, R., D. Lefier, et al. *Int. Dairy J.* 3:313-328 (1993).
- [8] Famelart, M. H., Y. Le Graet, et al. *Lait* 82(2): 225-245. (2002)
- [9] Rohm, H. and H. Lederer. *Int. Dairy J.* 2(6): 331-343. (1992)
- [10] Culioli, J. and P. Sherman. *J. Texture Stud.* (3): 353-372 (1976)
- [11] Dickinson, E. and I. C. Goulding *J. Texture Stud.* 11(1): 51-62 (1980)
- [12] Bars, D. I. and J. L. Bergere. *Lait* 56(558): 485-494. (1976)
- [13] Casiraghi, E. M., E. B. Bagley, et al. *J. Texture Stud.* 16(3): 281-301 (1985)
- [14] Wang, Y. C., K. Muthukumarappan, et al. *J. Texture Stud.* 29(1): 43-55 (1998)
- [15] Suwonsichon, T. and M. Peleg. *J. Texture Stud.* 30(1): 89-103 (1999)
- [16] Brandsma, R. L. and S. S. H. Rizvi. *Int. J. Food Sci. Tech.* 36(6): 601-610. (2001)
- [17] Ak, M. M. and S. Gunasekaran. *J. Texture Stud.* 26(6): 695-712 (1996)
- [18] Launay, B. and Michon, C. *J. Texture Stud.* 39: 496-529 (2008)
- [19] Walstra, P. *Bulletin of IDF* n°268. (1991)

Comportement rhéologique et suivi de l'alvéolation de pâtes à pain pendant la fermentation par micro-tomographie RX .

A. Turbin, E. Boller*, L. Chaunier, H. Chiron, G. Della Valle, A-L. Réguerre, L. Salvo⁺, P. Tafforeau*

INRA, UR 1268 Biopolymères, Interactions & Assemblages (BIA), BP 71627, 44316 Nantes

* ESRF, ligne ID19, BP 220, 38043 Grenoble

⁺ SIMaP-GPM2, INP/UJF/CNRS, 101, rue de la physique, BP 46, 38402 Saint Martin d'Hères

Résumé : Des pâtes à pain de différentes composition sont préparées et leurs propriétés élongationnelles déterminées, ainsi que leur comportement macroscopique pendant fermentation. Pour valider l'hypothèse de l'existence de films aqueux entre les bulles de la pâte à pain fermentée, l'évolution des films séparant les alvéoles gazeuses est étudiée par micro-tomographie par rayons X (XRT) haute résolution. Les résultats suggèrent qu'en fin de fermentation, la pâte peut être considérée comme un milieu triphasique gaz / liquide / matrice viscoélastique.

Mots-clé : bulles, films, tomographie, image, liqueur de pâte, propriétés élongationnelles.

1. Introduction

La pâte à pain contient environ 45% d'eau (en base totale) et sa structure alvéolaire est élaborée au cours de la fermentation ; pendant cette étape, 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 due à la formation d'une mousse liquide, constituée par la phase liquide co-continue à la matrice viscoélastique amidon/gluten [2], [3]. Pour déterminer le rôle de cette phase dans la création de la structure alvéolaire, la phase aqueuse de la pâte, ou liqueur de pâte (LdP), considérée comme un bon modèle de ces films interfaciaux, a été étudiée récemment [4]. Pour compléter la caractérisation rhéologique du système, les propriétés élongationnelles des pâtes peuvent être déterminées par la compression uniaxiale lubrifiée, qui montre que le comportement de la matrice amidon-gluten peut être affecté par la présence de composants mineurs [5] ; en outre leur expansion pendant la fermentation peut être suivie à l'échelle macroscopique par une méthode d'imagerie récemment mise au point [6]. La densité de la LdP ($\approx 1,1$) étant inférieure à celle de la matrice gluten-amidon hydratée ($\approx 1,25$), il est envisageable de localiser les films dans la pâte en cours de fermentation par micro-tomographie RX [1], à une résolution accrue. Il s'agit donc d'étudier les phénomènes de croissance et de coalescence de bulles dans des pâtes modèles, pendant la phase de fermentation, afin de déterminer les rôles de la phase aqueuse et de la matrice amidon-gluten sur les mécanismes d'alvéolation à l'échelle microscopique, responsables de la structure alvéolaire finale.

2. Matériels et méthodes

2.1 Préparation des échantillons

Les pâtes à pain sont formulées avec incorporation de levure fraîche de panification (2%) pour les suivis de fermentation aux différentes échelles, et sans levure pour les caractérisations rhéologiques (Tableau 1); elles sont pétrées dans un pétrin à spirale Diosna, avec un frasage à 100 rpm pendant 4 mn puis une période de texturation de 8 minutes à 200 rpm.

noms	Eau	Sucre	Matière Grasse
2	66	0	5
4	60	2	2
5	55	2	10
6	55	15	2
7	65	10	10
8	65	2	2
9	62	0	0

Tableau 1 : Formulations des différentes pâtes testées (pour 100 g de farine T55; Matière grasse : huile de colza).

2.2 Compression uniaxiale lubrifiée

Des pâtons de 5 g de chaque formulation sont moulés en cylindre dans des gabarits en téflon lubrifiés par de l'huile de paraffine selon le protocole utilisé par Rouillé et al. [5], adapté à des pâtons de teneur en eau plus élevée [7]. Les pâtons sont ensuite sollicités en compression uniaxiale entre deux plateaux lubrifiés sur une machine de compression. Un capteur de force relié à l'un des plateaux permet d'obtenir l'évolution de la contrainte. Les résultats sont traités suivant la procédure usuelle pour calculer la contrainte σ , la déformation ϵ_b , au sens de Hencky, et la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_b$, équi-biaxiales, ce qui conduit à la détermination de la viscosité élongationnelle, suivant une loi puissance :

$$\eta = M \cdot \dot{\epsilon}_b^{n-1} \quad \text{pour} \quad \epsilon_b = \text{cst} \quad (1)$$

et de l'indice de rhéodurcissement SHI (Strain Hardening Index), pente de la courbe $\text{Ln}(\sigma)(\epsilon_b) \dot{\epsilon}_b = \text{cst}$. Ce dernier est souvent utilisé pour comparer les formulations entre elles et pour évaluer leur impact sur la formation de la structure alvéolaire des pâtons et la coalescence des bulles [8].

2.3 Suivi de fermentation macroscopique.

Des pâtons levurés (25 g) sont façonnés en boule et leur fermentation suivie en étuve à 27°C par caméra numérique pendant 2 heures. On obtient ainsi des séquences d'images de 30 s à quelques mn d'intervalle pour suivre l'évolution de la forme et du volume du pâton. Ces images 2D sont analysées, sous l'hypothèse d'une symétrie cylindrique, pour déterminer le volume, la largeur et la hauteur du pâton et en déduire sa porosité et sa stabilité [6]. La porosité est définie par la fraction de vide contenu dans la pâte et la stabilité calculée par le rapport entre la hauteur du pâton et sa largeur maximale.

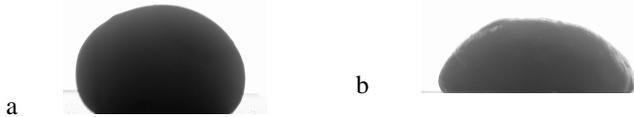


Figure 1 : Exemples d'images obtenues lors du suivi macroscopique de fermentations de pâtes à pain à $t = 10$ min pour les formulations 9 (a) et 7 (b).

2.4 Suivi de fermentation par Holotomographie

Les faisceaux de rayons X produits par le synchrotron de troisième génération de l'ESRF (Grenoble) possèdent des propriétés qui permettent d'obtenir plusieurs contrastes au sein des matériaux étudiés. La technique de base est la microtomographie qui utilise le contraste d'absorption du matériau. Outre cette technique initiale, la ligne ID19 permet de détecter des parois fines par contraste de phase.. Un algorithme adapté de reconstruction des images, permet de combiner les informations de contraste de phases (interfaces) et d'absorption (pâte ou air), et de quantifier la densité du matériau en chaque point, on parle alors d'holotomographie [9][10]. 3 objectifs et 4 oculaires différents sont disponibles et leurs différentes associations au cours de l'expérimentation ont permis d'avoir des résolutions de 1,75, 3,5 et 5 μm . Les temps d'acquisition devant être relativement courts pour éviter les artefacts dus à la levée du pâton; ils ont été fixés à 9 secondes (300 vues avec 0,03 sec/vue) pour les résolutions spatiales de 1,75 μm et 3,5 μm , et de 9 à 30 secondes pour les acquisitions à 5 μm .

Dans la présente étude, nous rapportons les résultats de suivi de pâte en cours de fermentation avec une résolution

de 5 μm ; sur les images 3D (800 Mo, 32 bit) via le logiciel ImageJ, un pré-traitement et une analyse granulométrique permettent de déterminer l'évolution de la porosité ainsi que des distributions de taille de bulles et de parois de la pâte.

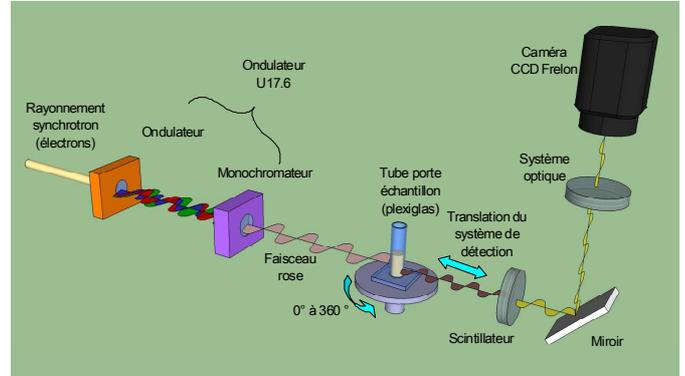


Figure 2 : Dispositif expérimental utilisé sur la ligne ID19 de l'ESRF (F38-Grenoble).

La granulométrie est effectuée par ouvertures morphologiques de tailles croissantes, ce qui est comparable à un tamisage d'image. [1]. Les éléments affectés sont ceux dont l'une des dimensions est inférieure à l'élément structurant, dont la largeur est prise comme référence pour la taille.

3. Résultats

3.1 Propriétés rhéologiques de la pâte

Malgré des comportements proches, marqués dans tous les cas, par des caractères rhéofluidifiant et rhéodurcissant, des propriétés rhéologiques différentes sont obtenues en fonction des formulations et les valeurs des indices caractéristiques sont reportées en Tableau 2.

Ech°	SHI ($\dot{\epsilon}_b = 0,01 \text{ s}^{-1}$)	M (Pa.s ⁿ) ($\epsilon_b = 0,75$)	n
2	1,9	5100	0,38
4	1,8	8500	0,35
5	1,8	9300	0,33
6	1,6	7000	0,38
7	1,6	3500	0,42
8	2	5500	0,33
9	1,85	8100	0,35

Tableau 2: Propriétés élongationnelles des pâte déterminées par compression uniaxiale lubrifiée.

Si l'indice d'écoulement, n, varie assez peu en fonction des formulations (0,33–0,42), en revanche, l'indice de consistance M varie de 3500 Pa.sⁿ à 9300 Pa.sⁿ, les différences étant principalement corrélées à la teneur en composés appartenant à la phase liquide (eau + huile + sucres), considérant que le sucre est solubilisé pendant le pétrissage (Fig. 3); cette tendance est la même si l'indice de consistance est calculé pour une valeur de déformation

plus élevée ($\epsilon_b=1$), mais plus éloignée des valeurs de déformation macroscopique de la pâte pendant la fermentation ($\approx 2/3$) [5]. En revanche, les valeurs d'indice de rhéo-durcissement (SHI) varient de 1,6 à 2, sans corrélation directe avec la composition.

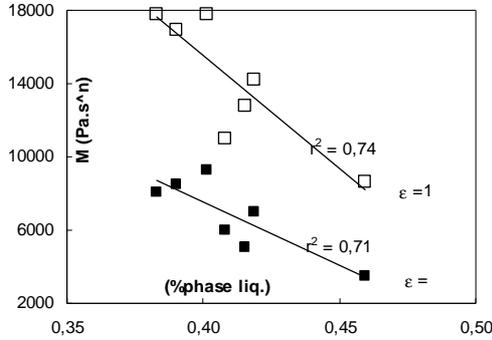


Figure 3: Variations de l'indice de consistance M, calculé pour $\epsilon_b = 0,75$ (■) et 1 (□), avec la teneur en composé compris dans la phase liquide (base totale).

Ces ordres de grandeur sont déterminés pour une valeur de $\dot{\epsilon}_b = 0,01 \text{ s}^{-1}$, la plus proche possible des valeurs déterminées pour la croissance libre des alvéoles pendant la fermentation [1] et sont en accord avec de précédentes études donnant des SHI variant de 1,0 à 2,5 en fonction des teneurs en protéines et des constituants mineurs des farines utilisées pour la fabrication des pâtes [11, 8, 5].

3.2 Suivi macroscopique

Les suivis de fermentation des différentes pâtes permettent de représenter l'évolution de la porosité et de la stabilité en fonction du temps de fermentation. Ces cinétiques, de forme analogue, sont ajustées par des modèles phénoménologiques [6] pour la porosité P et pour la stabilité R, respectivement :

$$P(t) = a \times \exp\left(-\exp\left(-\frac{b \times e}{a}(t - c)\right)\right) + d \quad (1)$$

$$R(t) = \frac{H}{L_{\max}}(t) = a' \times \exp\left(-\frac{t}{b'}\right) + c' \quad (2)$$

Ces lissages permettent ainsi d'extraire des paramètres, utilisés pour comparer les formulations entre elles ; leurs valeurs sont rapportées au Tableau 3, en particulier les temps caractéristiques d'accroissement maximal de la porosité c, ou point d'inflexion de cette cinétique, et le temps de déstabilisation de la pâte b'.

La pâte 6 est caractérisée par un accroissement lent de la porosité (valeurs de c élevée et b faible), due à l'addition d'une quantité de sucre supérieure, qui par pression osmotique, inhibe les levures. Celle-ci mise à part, les résultats reportés au tableau 3, montrent que la formulation influence peu les cinétiques de porosité ($39 < c < 58\text{mn}$) et

aucune corrélation significative n'est observée, en dépit d'une tendance, logique, d'accroissement de c avec l'indice de consistance. Les valeurs des paramètres des cinétiques de stabilité varient dans un plus large intervalle sans toutefois qu'une corrélation avec les propriétés élongationnelles ne puisse être mise en évidence.

Pâte	a	b	c (mn)	d	a'	b'(mn)	c'
2	0,77	0,0066	52,5	-0,005	0,173	13	0,429
4	0,79	0,0071	45,3	-0,022	0,229	26,6	0,369
5	0,75	0,0071	50,9	-0,021	0,159	22,7	0,429
6	0,73	0,0051	87,9	-0,012	0,211	32,3	0,345
7	0,75	0,0066	57,2	-0,002	0,184	21,2	0,386
8	0,82	0,0070	48	-0,057	0,189	12,7	0,408
9	0,83	0,0068	39,5	-0,059	0,116	25	0,454

Tableau 3 : Valeurs des paramètres de suivi macroscopique de la porosité et de la stabilité en cours de fermentation.

L'absence de corrélation directe avec les résultats de porosité à l'échelle macroscopique n'est pas surprenant puisque c'est la production de CO_2 qui est la plus influente [6]. En revanche, pour la stabilité, elle confirme la complexité des mécanismes d'alvéolation et la nécessité de les étudier à l'échelle microscopique.

3.3 Tomographie

Une première analyse visuelle des images montre que la formulation a une influence sur la taille des bulles gazeuses. A titre d'exemple, les images de la figure 4 montrent une différence entre les deux pâtes de formulation différente, au même temps de fermentation (a,c), mais aussi pour des porosités égales (a,b).

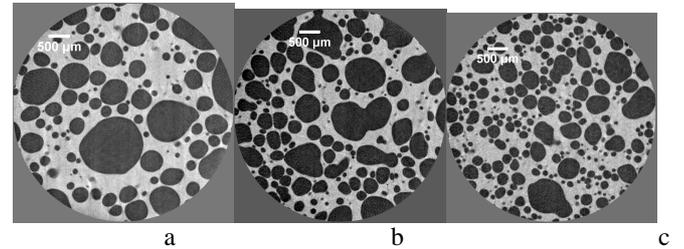


Figure 4 : exemples d'images acquises en tomographie (ESRF) sur des pâtes à pain en cours de fermentation, à même porosité ($P = 0,6$) (a, formulation 7, $t=123\text{mn}$), et (b, form. 6, $t=180\text{mn}$) et pour un même temps de fermentation ($t=123\text{mn}$) (c, form. 6, $P=0,42$) ; résolution de $5\mu\text{m}$ ($\varnothing \approx 5\text{mm}$).

Pour la pâte 7, qui contient une phase liquide en quantité plus importante, l'alvéolation est plus grossière que pour la formulation 6 qui contient des bulles plus fines et plus nombreuses. L'analyse granulométrique de ces images confirme et quantifie ces différences par l'obtention de distributions de taille de bulles au cours de la fermentation [1], ici pour deux formulations de comportement macroscopique différent (Fig.5). Ces distributions révèlent une taille maximale d'environ 1 et 1,75 mm pour les pâte 6 et 7, respectivement. L'accroissement de taille des bulles

avec le temps est relativement faible, comparé à la différence entre formulations.

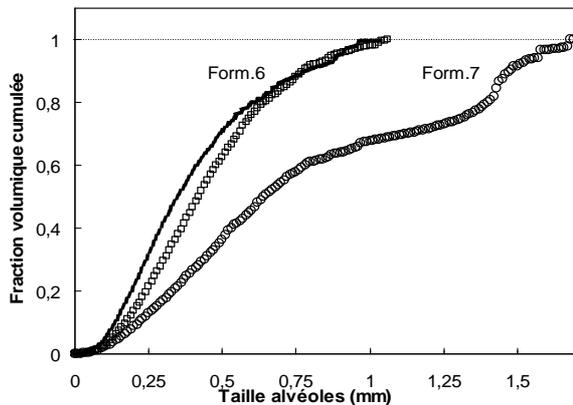


Figure 5 : Distributions de tailles de bulles au sein de la pâte, à même porosité ($P = 0,6$) (O, formulation 7, $t=123$ mn), et (□, form. 6, $t=180$ mn) et pour un même temps de fermentation ($t=123$ mn) (---, form. 6, $P=0,42$).

Le caractère irrégulier de la distribution « 7 » peut être dû à un artefact de l'analyse d'images, les bulles de taille élevée (>1 mm, typiquement) situées au bord du volume d'observation n'étant éventuellement plus prises en compte dans l'analyse. Mais il peut aussi refléter un phénomène physique plus complexe de coalescence. Ce phénomène serait d'autant plus important pour une pâte contenant une fraction liquide élevée. Dans le cas de la pâte 7, il serait responsable de la perte de stabilité à l'échelle macroscopique, plus rapide et élevée que pour la pâte 6 (Tableau 3). Ce phénomène peut être favorisé par une moindre consistance (Tableau 2) mais il peut également être régi par les propriétés de la phase liquide, récemment étudiées dans cet objectif [4].

En conclusion, si le comportement macroscopique de la pâte en cours de fermentation ne peut être directement expliqué par ses propriétés élongationnelles, la caractérisation locale de sa structure alvéolaire suggère le rôle de la coalescence et l'importance de sa phase liquide à cet égard.

4. Remerciements

Ces travaux se sont déroulés dans le cadre du projet Européen FPVII-Dream, coordonné par l'INRA, et dont la contribution des partenaires, essentiellement ceux du lot WP5 « solides alvéolaires », est ici reconnue.

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, 215-230 (1995).
- [3] Mac Ritchie, F. The liquid phase of dough and its role in baking. *Cereal Chemistry*. 82, 20-27 (2005).
- [4] Turbin, A., Della Valle, G., Doublier, J.L., Marion, D., Novales, B., Marze, S., Réguerre, A.L. Propriétés moussantes et rhéologiques de la phase aqueuse de la pâte à pain. 45^{ème} colloque du GFR Lyon (2010).
- [5] Rouillé, J., Della Valle, G., Lefebvre, J., Sliwinski, E., Van Vliet, T. Shear and extensional properties of bread doughs affected by minor components. *Journal of Cereal Science*. 42, 45-57 (2005).
- [6] Shehzad, A., Chiron, H., Della Valle, G., Kansou, K., Ndiaye, A., Réguerre, A.L. Porosity and stability of bread dough during proofing determined by video image analysis for different compositions and mixing conditions. *Food Research International*. 43, 1999-2005 (2010).
- [7] Shehzad, A., Chaunier, L., Chiron, H., Della Valle, G., Lourdin, D. Rôle du pétrissage sur les propriétés rhéologiques des pâtes de farines de blé et leur comportement en panification. 44^{ème} colloque du GFR, Strasbourg (2009).
- [8] van Vliet, T. Strain hardening as an indicator of bread-making performance: A review with discussion. *Journal of Cereal Science*, 48, 1-9 (2008).
- [9] Cloetens, P., Ludwig, W., Baruchel, J., Van Dyck, D., Van Landuyt, J., Guigay, J. P., & Schlenker, M. Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x rays. *Applied Physics Letters*, 75(19), 2912-2914 (1999).
- [10] Boller, E., Tafforeau, P., Ludwig, W., Helfen, L., Weitkamp, T., Salvo, L., Baruchel, J. (2010). Techniques d'imagerie pour la caractérisation 3D des matériaux à l'ESRF. Conférence Matériaux, Nantes (2010).
- [11] Chaunier, L., Chiron, H., Della Valle, G., Réguerre, A.L., Dessev, T. Mesure des propriétés élongationnelles de pâtes à pain et évaluation de la texture des mies par analyses d'images. *Rhéologie* 8, 6-13 (2005).

[Abridged English version Dough fermentation films]

Bread doughs of various compositions are prepared; elongational properties are determined as well as their macroscopic behavior during a proofing stage. To validate the hypothesis of the existence of aqueous film between the bubbles in the fermented dough, the evolution of the films separating the gas cells is studied by high resolution micro X-ray tomography (XRT). The results suggest that at the end of fermentation, the dough can be considered as a three-phase medium gas / liquid / viscoelastic matrix.

Suivi de la stabilité d'émulsions par une méthode non intrusive : la microrhéologie passive

C. Tisserand, M. Fleury, L. Brunel, P. Bru, G. Meunier

Formulation, 10 Impasse Borde Basse, 31241 L'Union, France

Résumé : Ce travail présente une technique de microrhéologie passive pour l'étude des propriétés viscoélastiques de la matière molle comme les émulsions. Cette technologie utilise le principe de la microrhéologie couplée à une technique optique de DWS (Diffusing Wave Spectroscopy), permettant une mesure sans contact, non intrusive des propriétés viscoélastiques. La mesure permet de mesurer le déplacement quadratique moyen (Mean Square Displacement MSD) des particules dans le milieu (par exemple les gouttelettes dans le cas d'émulsions) qui bougent par l'énergie thermique sur une gamme spatiale entre 0,1 et 100 nm et temporelle entre 10^{-3} and 10^5 secondes. La courbe de MSD est la signature des propriétés viscoélastiques du produit. Différents paramètres peuvent être obtenus directement à partir de cette courbe comme l'indice d'élasticité, l'indice de viscosité macroscopique, la balance solide liquide qui correspond au ratio entre élasticité et viscosité, la pente du MSD, le temps de relaxation....

Ce travail se focalise sur la mesure des propriétés viscoélastiques d'émulsions et le suivi de leur stabilité par l'évolution du MSD. Les résultats montrent les avantages d'utiliser une méthode non intrusive pour détecter les phénomènes naissants de déstabilisation.

Mots-clé : Microrhéologie, MS-DWS, émulsions, stabilité, viscoélasticité

1. Introduction

Depuis quelques années, les polymères entrent de plus en plus dans la composition des émulsions. Ils apportent au milieu un comportement gel, et donc des propriétés viscoélastiques. L'ajout de polymère est guidé par la propriété d'usage visée comme la consistance, la tenue du produit, sa maniabilité, sa stabilité physique. Les formulateurs sont donc de plus en plus amenés à caractériser ces nouveaux produits qui ont de nouvelles propriétés rhéologiques. La microrhéologie est un nouveau domaine de la rhéologie qui permet l'analyse des propriétés viscoélastiques de la matière molle à l'échelle microscopique.

2. Principe de mesure

L'appareil utilisé (Rheolaser Lab, Formulation, France) pour réaliser ce travail est basé sur une technique optique de diffusion multiple de la lumière en mode dynamique, la MS-DWS – Multi-Speckle Diffusing Wave Spectroscopy. Cette technique consiste à injecter un laser dans un échantillon (contenu dans une cellule de mesure en verre) contenant des particules et à détecter la lumière rétrodiffusée avec une caméra. La lumière envoyée parcourt différents chemins de photons dans le produit, ainsi la lumière rétrodiffusée donne des franges d'interférences entre les rayons lumineux ayant aléatoirement diffusé dans l'échantillon (voir la figure 1). 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_bT avec k_b la constante de Boltzmann, 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 terme 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.



Figure 1. Principe de la MS-DWS

3. Description de la technique de microrhéologie

La microrhéologie consiste à utiliser des particules micrométriques pour mesurer la déformation locale d'un échantillon résultant d'une contrainte appliquée

Rhéologie, 2011

ou de l'énergie thermique ($k_b T$) c'est-à-dire le mouvement brownien. 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, la méthode est appelée microrhéologie passive.

L'appareil de mesure (Rheolaser Lab, Formulation, France) 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 2), 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 : aux temps courts, la particule sonde la partie solide du produit (élasticité) et aux temps longs, sa partie liquide (viscosité).

La figure 2 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. Elle donne aussi l'allure typique de la courbe de MSD pour un produit viscoélastique (émulsion concentrée, polymère en solution avec des particules diffusantes...).

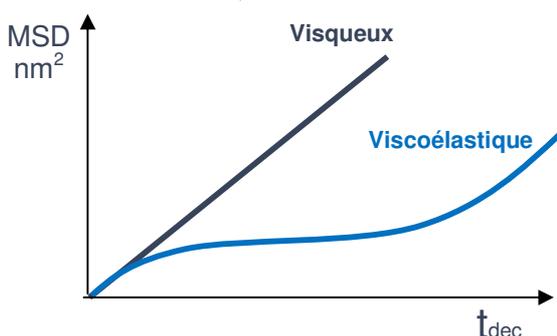


Figure 2. Allure du MSD pour un produit purement visqueux et viscoélastique

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.

La courbe de MSD est la signature du comportement viscoélastique du produit (figure 3) :

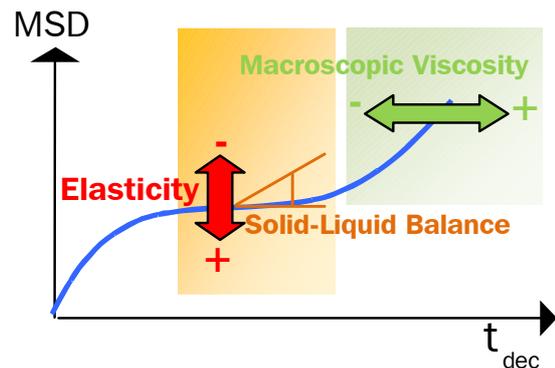


Figure 3 : Courbe de MSD pour un produit viscoélastique

- Plus le plateau élastique du MSD est bas, plus forte est l'élasticité (EI),
- La balance Solide Liquide (SLB) correspond à la pente du MSD au plateau élastique (aux temps de decorrelation courts). $SLB = 0,5$ signifie que les parts solide et liquide sont égales, $0 < SLB < 0,5$ signifie que la part solide du produit domine (comportement gel) et $0,5 < SLB < 1$ signifie que la part liquide du produit domine,
- Plus les particules mettent de temps à bouger pour un même déplacement, plus la vitesse des particules est petite, plus la viscosité macroscopique est élevée.

A partir du MSD peuvent être mesurés :

- les indices de viscosité (MVI) et d'élasticité (EI) qui permettent de comparer la viscosité et l'élasticité de produits similaires, la Balance Solide Liquide (SLB) qui rend compte du rapport entre le comportement solide et liquide du produit.
- D'autres paramètres plus physiques peuvent être calculés comme le coefficient de diffusion, le temps de relaxation, la viscosité macroscopique, les modules G' et G'' calculés à partir de la relation généralisée de Stokes Einstein.

4. Résultats

Les émulsions sont communément produites dans les industries agroalimentaire, cosmétique, pharmaceutique, ... Leur durée de vie est très

Rhéologie, 2011

importante pour le formulateur mais aussi pour le client. Les polymères sont utilisés pour stabiliser les émulsions et leur apporter des propriétés viscoélastiques. Ces propriétés gouvernent certaines propriétés d'usage comme la stabilité physique.

Dans le travail présenté ici, quatre émulsions stabilisées avec du xanthane sont étudiées et l'objectif est de déterminer leur stabilité et de les classer en fonction de ce paramètre.

Le xanthane est un polymère non absorbant, qui va jouer le rôle d'agent flocculant par déplétion and va créer un gel faible quand il est ajouté dans l'émulsion. Le gel reste stable pendant un certain temps, puis sa structure collapse, des fractures apparaissent dans le réseau, un réseau de percolation se forme et une phase de crémage se forme. On appelle ce phénomène, crémage retardé.

Les émulsions étudiées sont des émulsions de type huile dans eau (huile de palme) avec tween 20 comme tensioactif et stabilisées avec du xanthane à différentes concentrations (entre 0 et 0,1 % en masse). La figure 4 donne les courbes de MSD à différents temps de vieillissement pour un des échantillons. L'analyse commence après préparation de l'échantillon.

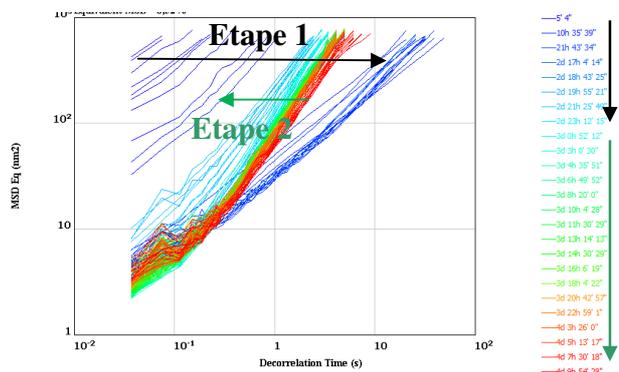


Figure 4. Courbes de MSD en fonction du temps de vieillissement

Les courbes de MSD commencent par se déplacer des temps de decorrelation courts vers les temps plus longs (de la gauche vers la droite), signifiant que la viscosité augmente (étape 1). Cette étape correspond à la formation du réseau puis à sa stabilisation. Ensuite à partir d'un certain temps, les courbes retournent vers la gauche, lié à la déstabilisation du produit, la structure se casse (étape 2). Cela correspond au début de l'évolution de la microstructure.

L'indice de viscosité macroscopique peut être déterminé directement à partir des courbes de MSD (figure 5). Son évolution montre une première montée (étape 1) puis une chute correspondant à l'étape 2. Quand la viscosité commence à chuter, le produit se déstabilise.

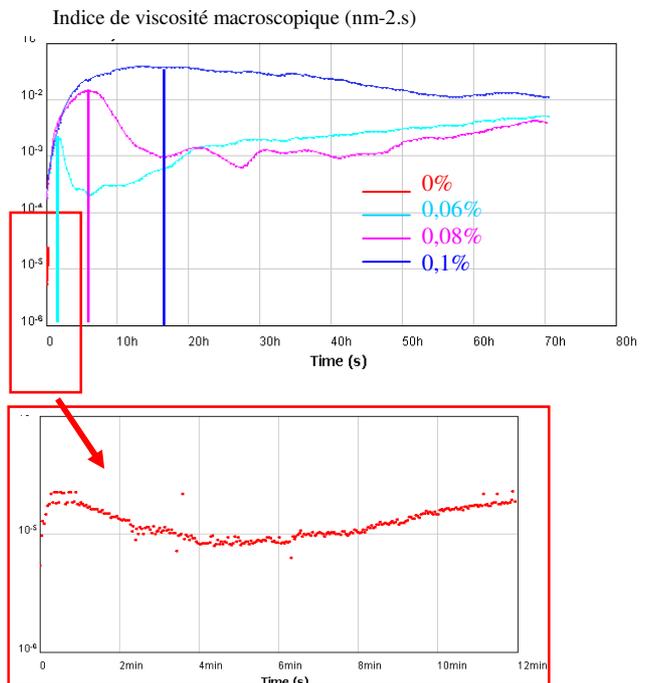


Figure 5. Indice de viscosité macroscopique en fonction du temps de vieillissement

La chute de la viscosité apparaît pour des temps plus longs pour les hautes concentrations en xanthane. Plus la concentration en stabilisant est élevée, plus la crémage est retardé.

Concentration en xanthane	Stabilité
0	1 minute
0,06%	2 heures
0,08%	6 heures
0,1%	13 heures

Tableau 1: Temps de déstabilisation pour les différentes concentrations en xanthane

Plus le produit est structuré (plus la concentration en xanthane est élevée), plus le produit reste stable sur un temps important à l'échelle microscopique (plus la chute de viscosité est retardée).

4. Conclusions

La technique de microrhéologie par MS-DWS permet de caractériser les propriétés viscoélastiques de la matière molle en temps réel et en fonction du temps de vieillissement, elle permet ainsi de détecter des phénomènes de déstabilisation à l'échelle de la microstructure. La mesure est réalisée avec une

Rhéologie, 2011

technique de diffusion multiple de la lumière en mode dynamique, sans contact, non intrusive. Ainsi la mesure de viscosité à cisaillement nul est parfaitement adaptée pour suivre la stabilité physique en conditions réelles (type stockage) pour les émulsions, les suspensions...

5. Références

- [1] 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)
- [2] T. G. Mason, "Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the Generalized Stokes-Einstein equation", in *Rheol. Acta* (2000), 39:371-378
- [3] 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

Blistering of viscoelastic solutions in a CaBER device and the formation of Nano-fibers

C. Wagner

Experimentalphysik, Geb. E2 6, Universität des Saarlandes, Germany
e-mail: c.wagner@mx.uni-saarland.de, web page: <http://www.uni-saarland.de/wagner>

Abstract: When a polymer solution experiences capillary thinning, the finite time singularity of the pinch off process is suppressed and an almost uniformly cylindrical thread is formed. The reason for this effect is the high resistance of polymers against elongational flow that leads to the so called elongational viscosity. Capillary thinning is one of the few experiments that allow the determination of this material parameter. Still, there exists no satisfying constitutive theory that describes e.g. shear and elongational flow consistently. We present measurements on a variety of different flow types that shall help to identify the relevant scaling laws. In the last stages of thinning, when polymers have become fully stretched, the filament becomes prone to several instabilities, e.g. a “breathing” instability, originating from the edge of the filament, and a sinusoidal instability in the interior, which ultimately gives rise to a Rayleigh Plateau instability followed by a blistering pattern of beads on the filament. High speed video observation with sub-diffractive spatial resolution and micro-PIV measurements indicate the existence of irregular flow fields. For sufficiently high polymer concentrations, the filament eventually separates out into a solid phase of entangled polymers, connected by fluid beads. A solid polymer fiber of about 100 nanometer thickness remains, which is essentially permanent.

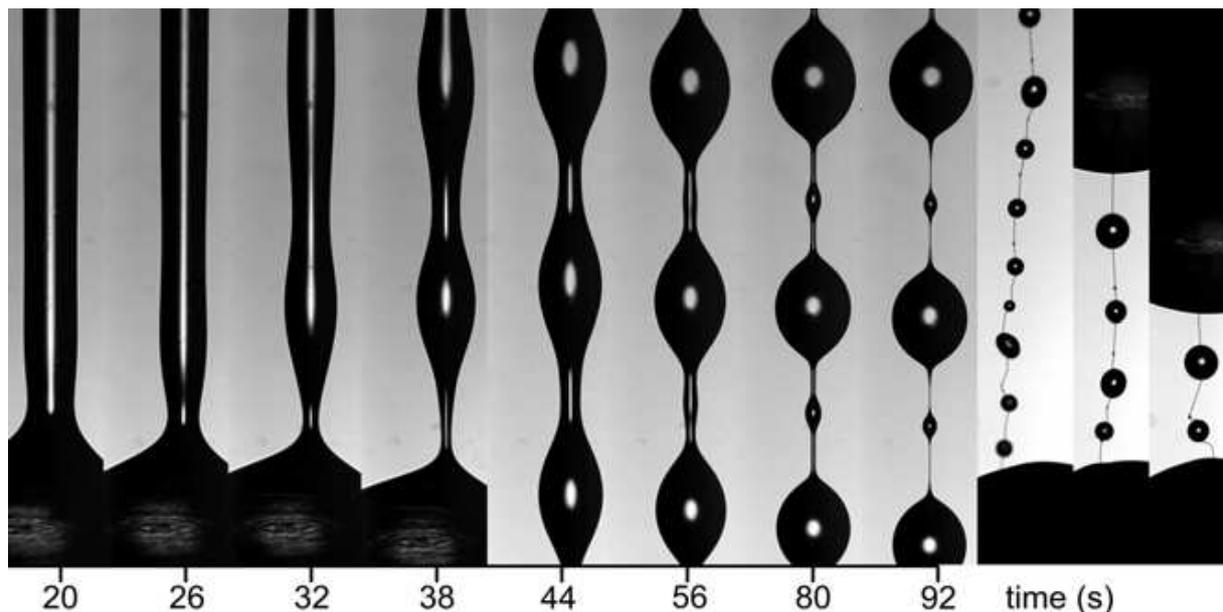


Figure 1: The formation of the beads-on-a-string structure during the capillary break-up of a droplet of saliva. The time elapsed from the formation of the cylindrical filament is indicated. The filament remained stable for minutes and final rupture has been initiated by agitating the system. This is shown in the three photos on the right that show the stiffness of the polymeric fiber that is formed between the remaining droplets.

REFERENCES

R. Sattler, J. Eggers, C. Wagner Blistering Pattern and Formation of Nanofibers in Capillary thinning of Polymer Solutions *Phys. Rev. Lett.* **100**, 164502 (2008).

Influence du caractère rhéofluidifiant d'un fluide non Newtonien sur les caractéristiques d'un écoulement de Taylor-Couette

B. Alibenyahia^a, C. Lemaitre^b, C. Nouar^c

a. Université de Blida, Algérie

b. LRGP, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France

c. LEMTA, 2 avenue de la forêt de Haye, BP 160, 54504 Vandoeuvre Cedex, France

Résumé : Une analyse linéaire de stabilité tridimensionnelle de l'écoulement de Couette entre deux cylindres coaxiaux pour un fluide rhéofluidifiant avec ou sans seuil de contrainte est effectuée. L'influence des paramètres rhéologiques et géométriques sur les conditions critiques et la structure des rouleaux de Taylor est examinée. On montre que la stratification de la viscosité retarde l'apparition des tourbillons de Taylor. Contrairement à Caton (2006), la structure la moins stable reste axisymétrique même pour de très fortes rhéofluidifications.

Mots-clé : écoulement de Couette ; rhéofluidifiant ; analyse de stabilité

1. Introduction

L'objectif de la présente communication est d'examiner la stabilité de l'écoulement d'un fluide purement visqueux rhéofluidifiant, entre deux cylindres coaxiaux. Un fluide rhéofluidifiant est un fluide dont la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement imposé augmente. Comparativement au cas Newtonien, l'écoulement de ce type de fluide se caractérise d'une part par une stratification radiale de la viscosité et d'autre part par une anisotropie du déviateur du tenseur des contraintes lorsqu'on écrit les équations aux perturbations linéarisées autour de l'écoulement de base. Deux modèles rhéologiques sont considérés : (1) modèle de Bingham (fluide à seuil rhéofluidifiant), (2) modèle en loi puissance. Paradoxalement, peu de résultats existent dans la littérature sur la stabilité des écoulements de Couette pour des fluides purement visqueux non linéaires. Ces résultats sont parfois en désaccord comme le montre la figure 1, où on a représenté pour un fluide en loi puissance le nombre de Reynolds critique, défini par l'équation (3), en fonction de l'indice de structure. Récemment, il a été indiqué dans la littérature [1] que, pour de fortes rhéofluidifications, l'instabilité primaire serait caractérisée par des structures longitudinales. Ce résultat surprenant n'a pas été rediscuté ultérieurement. Ceci nous a conduits à effectuer une analyse de stabilité tridimensionnelle.

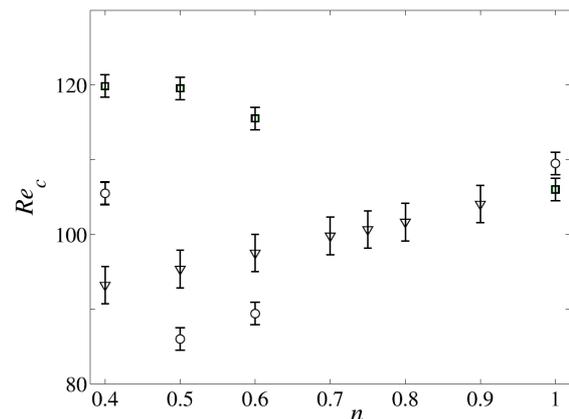


Fig 1- Nombre de Reynolds critique en fonction de l'indice de structure n pour un fluide en loi puissance. Le rapport des

rayons est $\eta = 0.9$, (o) Sinevic *et al.* (1986) [2], (∇) Caton

(2006) [1] et (□) Jastrebski *et al.* (1992)[3]. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes de lecture à partir de courbes données dans la littérature.

2. Description du problème

L'écoulement d'un fluide incompressible entre deux cylindres concentriques infiniment longs est étudié. Le cylindre intérieur, de rayon \bar{R}_1 , tourne à la vitesse angulaire $\bar{\Omega}_1$ et le cylindre extérieur, de rayon \bar{R}_2 est immobile. Les équations adimensionnelles décrivant le mouvement du fluide s'écrivent

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + Re(\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (2)$$

où \mathbf{U} est la vitesse, P la pression et $\boldsymbol{\tau}$ le déviateur du tenseur des contraintes. La vitesse est de la forme $\mathbf{U} = U\mathbf{e}_r + V\mathbf{e}_\theta + W\mathbf{e}_z$, où \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_θ et \mathbf{e}_z sont les vecteurs unités dans les directions radiale r , orthoradiale θ et axiale z respectivement. Le nombre de Reynolds est défini par

$$Re = \frac{\rho \bar{R}_1 \bar{\Omega}_1 \bar{d}}{\hat{\mu}_{ref}} \quad (3)$$

Ces équations ont été adimensionnées en utilisant la largeur de l'entrefer $\bar{d} = \bar{R}_2 - \bar{R}_1$, la vitesse du cylindre intérieur $\bar{R}_1 \bar{\Omega}_1$, et une viscosité de référence $\hat{\mu}_{ref}$ que nous précisons plus loin. Dans cette étude, seul le cas de fluides rhéofluidifiants sera considéré, c'est-à-dire des fluides dont la viscosité effective $\hat{\mu}$ décroît lorsque le taux de cisaillement augmente. Pour nos calculs numériques, nous considérons deux modèles rhéologiques différents : le modèle de Bingham (rhéofluidifiant avec seuil de contrainte) et le modèle en loi de puissance. Après adimensionnement, les lois de comportement s'écrivent :

– *Modèle de Bingham :*

$$\boldsymbol{\tau} = \mu \dot{\boldsymbol{\gamma}} = \left[1 + \frac{B}{\dot{\boldsymbol{\gamma}}} \right] \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad \text{si } \tau > B \quad (4)$$

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \mathbf{0} \quad \text{si } \tau \leq B \quad (5)$$

$$B = \frac{\bar{\tau}_0}{\frac{\hat{\mu}_{ref} \bar{R}_1 \bar{\Omega}_1}{\bar{d}}}$$

Le nombre de Bingham est défini par

où $\bar{\tau}_0$ est le seuil de contrainte, $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ et $\boldsymbol{\tau}$ sont les seconds invariants du tenseur des taux de cisaillement $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ et du déviateur du tenseur des contraintes $\boldsymbol{\tau}$ respectivement. Ils sont définis par les relations suivantes :

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T ; \dot{\boldsymbol{\gamma}} = \left(\frac{1}{2} \dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{ij} \right)^{\frac{1}{2}} ; \boldsymbol{\tau} = \left(\frac{1}{2} \tau_{ij} \tau_{ij} \right)^{\frac{1}{2}}$$

– *Modèle en loi de puissance :*

$$\boldsymbol{\tau} = \mu \dot{\boldsymbol{\gamma}} = \dot{\boldsymbol{\gamma}}^{n-1} \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (6)$$

La viscosité de référence $\hat{\mu}_{ref}$ est la viscosité plastique $\hat{\mu}_p$ pour le modèle de Bingham et la viscosité nominale

$\left[\bar{K} \frac{(\bar{R}_1 \bar{\Omega}_1)}{\bar{d}} \right]^{n-1}$, avec \bar{K} la consistance du fluide, pour le modèle en loi de puissance.

3. Ecoulement de base

L'écoulement de base est considéré stationnaire et axisymétrique avec un champ de vitesse purement azimutal $\mathbf{U}^b = (0, V^b(r), 0)$. L'exposant b fait référence à l'état de base. Les coordonnées du tenseur des taux de cisaillement sont nulles sauf $\dot{\gamma}_{r\theta}^b(r) = \dot{\gamma}_{\theta r}^b(r)$, de sorte que les seules coordonnées non nulles du déviateur du tenseur des contraintes sont $\tau_{r\theta}^b(r) = \tau_{\theta r}^b(r) = \mu^b \dot{\gamma}_{r\theta}^b$. L'expression de l'état de base $V^b(r)$ pour un fluide en loi de puissance est donnée par Bird (1987) [4] et par Landry *et al.* [5] pour un fluide de Bingham. Les profils de vitesse sont similaires pour les deux fluides. On peut remarquer que lorsque le caractère rhéofluidifiant augmente, la valeur absolue du gradient de vitesse croît sur la paroi intérieure et décroît sur la paroi extérieure, Fig. 2(a). La viscosité de base μ^b , Fig. 2(b), comme on peut s'y attendre, augmente avec la position radiale. Cette augmentation est d'autant plus forte que le fluide est rhéofluidifiant.

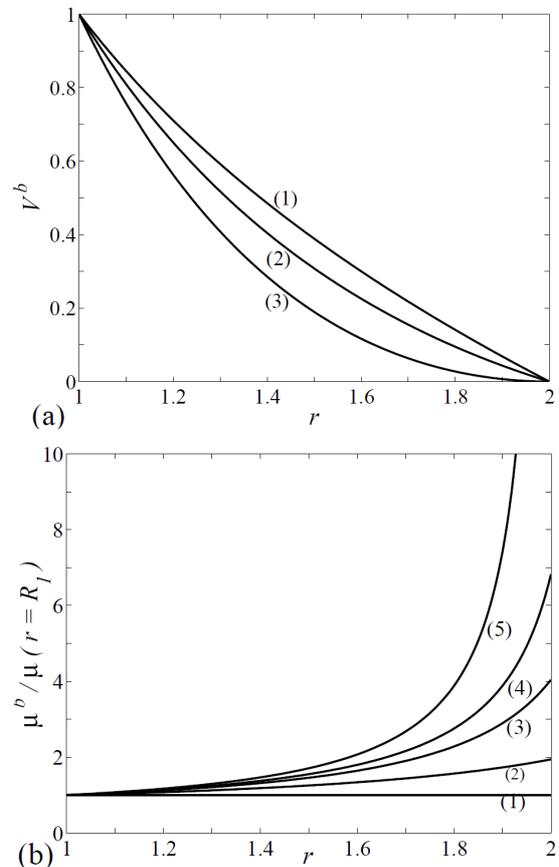


Fig 2- Ecoulement de Couette d'un fluide de Bingham dans le cas où tout l'espace annulaire est cisailé. (a) Profils de

vitesse azimutale pour $\eta = 0.5$: (1) $B = 0$ fluide Newtonien ; (2) $B = 0.5$; (3) $B = 1.23$. (b) Profils de viscosité pour $\eta = 0.5$: (1) $B = 0$ fluide Newtonien ; (2) $B = 0.5$; (3) $B = 0.85$; (4) $B = 1$; (5) $B = 1.23$.

3. Analyse linéaire de stabilité

Une perturbation infinitésimale $(\varepsilon \mathbf{u}', \varepsilon \mathbf{v}')$ est superposée à l'écoulement de base et on linéarise autour de (\mathbf{U}^b, P^b) . Les équations du mouvement linéarisées obtenues sont :

$$\nabla \cdot \mathbf{u}' = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}'}{\partial t} + Re \varepsilon [(\mathbf{U}^b \cdot \nabla) \mathbf{u}' + (\mathbf{u}' \cdot \nabla) \mathbf{U}^b] = -\nabla p' + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}' \quad (8)$$

La perturbation du déviateur du tenseur des contraintes est donnée par :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\tau}' &= \frac{1}{\varepsilon} [\boldsymbol{\tau}(\mathbf{U}^b + \varepsilon \mathbf{u}') - \boldsymbol{\tau}(\mathbf{U}^b)] \\ &= \mu^b \boldsymbol{\gamma}'(\mathbf{u}') + (\mu_t - \mu^b) \mathbf{A} \end{aligned} \quad (9)$$

où la viscosité tangentielle μ_t a été introduite

$$\mu_t = \mu(\mathbf{U}^b) + \frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}_{r\theta}} (\mathbf{U}^b) \dot{\gamma}_{r\theta} (\mathbf{U}^b) \quad (10)$$

Les composantes du tenseur \mathbf{A} sont toutes nulles sauf $A_{12} = A_{21} = \dot{\gamma}_{r\theta} (\mathbf{u}')$. L'anisotropie de la perturbation $\boldsymbol{\tau}'$ est une conséquence de la non-linéarité de la loi de comportement $\mu(\dot{\gamma})$. La solution est recherchée sous la forme de modes normaux

$$\{\mathbf{u}', p'\} = \{\mathbf{u}(r), p(r)\} \exp[\sigma t + i(m\theta + kz)] \quad (11)$$

où $k \in \mathbf{R}$ est le nombre d'onde axial et $m \in \mathbf{Z}$ le nombre d'onde azimutal. On obtient alors un problème aux valeurs propres généralisé où σ est la valeur propre recherchée. La résolution numérique est basée sur une méthode de collocation de Chebyshev [6]. Les calculs ont été réalisés en utilisant 40 points de collocation.

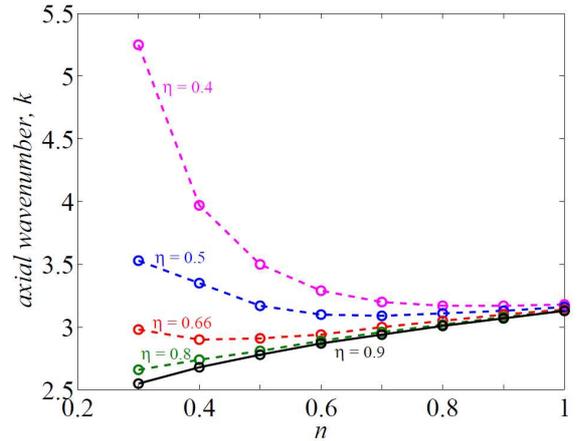
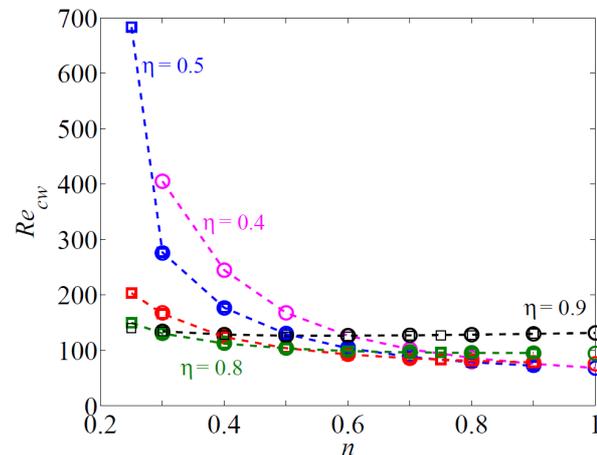


Fig 2-Variation des paramètres critiques en fonction de l'indice de structure pour un fluide en loi de puissance avec différents rapports de rayons. (o) Nos résultats, (□) Jastrzebski *et al.*[3]. (haut) Nombre de Reynolds basé sur la viscosité à la paroi intérieure ; (bas) Nombre d'onde critique.

5. Résultats

5.1 Perturbation axisymétrique : $m=0$

– *Fluide en loi de puissance*

Les variations du nombre de Reynolds critique en fonction de l'indice de structure n pour différents rapports de rayon η ont été calculées. Nos résultats confirment ceux obtenus par Jastrzebski *et al.*[3]. Pour décrire l'influence du caractère rhéofluidifiant sur le seuil de stabilité, il est plus pertinent d'utiliser un nombre de Reynolds Re_{cw} construit avec la viscosité au niveau de la paroi intérieure et non plus $\bar{\mu}_{ref}$, Fig 3(haut). Avec cette définition, on observe que le comportement rhéofluidifiant retarde l'apparition des rouleaux de Taylor. Comme on pouvait s'y attendre, le retard est plus grand quand η diminue. Pour η proche de 1, le profil de vitesse est presque linéaire et ainsi le taux de cisaillement et la viscosité sont pratiquement constants dans l'espace annulaire.

Nous avons effectué des calculs en annulant la perturbation de la viscosité, $(\mu_t - \mu^b) = 0$, et nous avons trouvé nombres de Reynolds critiques plus importants que ceux donnés dans la figure 3(haut). Une interprétation de ce résultat peut être donnée en considérant le produit scalaire des équations du mouvement linéarisées par le complexe conjugué \mathbf{u}^* et en intégrant entre les deux cylindres. Tout calcul fait, on arrive à :

$$\begin{aligned} Re(\sigma) \|\mathbf{u}\|^2 &= -Re \int_{R_1}^{R_2} \dot{\gamma}_{r\theta}^b \frac{u^* v + uv^*}{2} dr \\ &- \int_{R_1}^{R_2} \mu^b \left[\frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{rr}^2 + \dot{\gamma}_{\theta\theta}^2 + \dot{\gamma}_{zz}^2) + \dot{\gamma}_{r\theta}^2 + \dot{\gamma}_{rz}^2 + \dot{\gamma}_{z\theta}^2 \right] dr \\ &+ \int_{R_1}^{R_2} (\mu^b - \mu_t) \dot{\gamma}_{r\theta}^2 dr \end{aligned} \quad (12)$$

avec
$$||u||^2 = \int_{R_1}^{R_2} (|u|^2 + |v|^2 + |w|^2) r dr$$
 et
$$|u|^2 = [\text{Re}(u)]^2 + [\text{Im}(u)]^2.$$

Le troisième terme de l'équation ci-dessus provient de la perturbation de la viscosité. Il est défini positif et participe à la réduction de la dissipation visqueuse et donc à la diminution du nombre de Reynolds critique. Une interprétation phénoménologique peut être donnée. Lorsqu'on impose une perturbation infinitésimale à l'écoulement, la contrainte $\tau_{r\theta}$ est modifiée de $\delta\tau_{r\theta}$ et le cisaillement de $\delta\dot{\gamma}_{r\theta}$, de sorte que la perturbation

ne perçoit que la viscosité tangente $\mu_t = \frac{\delta\tau_{r\theta}}{\delta\dot{\gamma}_{r\theta}}$ et non la viscosité effective.

La dépendance du nombre d'onde axial critique et donc de la taille des rouleaux de Taylor avec l'indice n est montrée sur la figure 3(bas). On peut noter que pour une valeur de n donnée, le nombre d'onde augmente lorsque η diminue. Ainsi, pour $\eta = 0.4$ et $n = 0.3$, le nombre d'onde est presque deux fois plus grand que dans le cas Newtonien. Ceci peut être relié à la stratification de viscosité entre les cylindres intérieur et extérieur. Les contours des iso-valeurs de la vitesse radiale u pour un fluide Newtonien et un fluide en loi de puissance, tracés sur la figure 4, montrent l'effet du caractère rhéofluidifiant. Pour $n = 0.3$, les contours sont fortement écrasés contre la paroi intérieure.

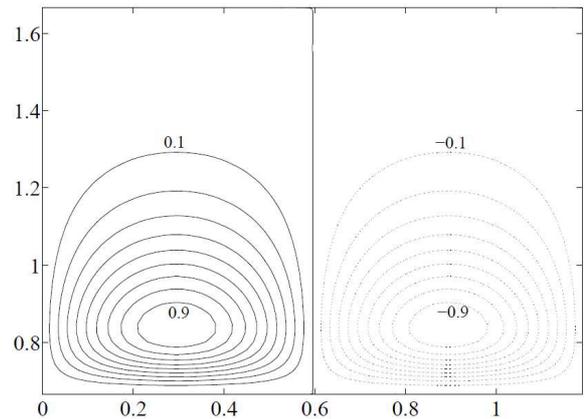
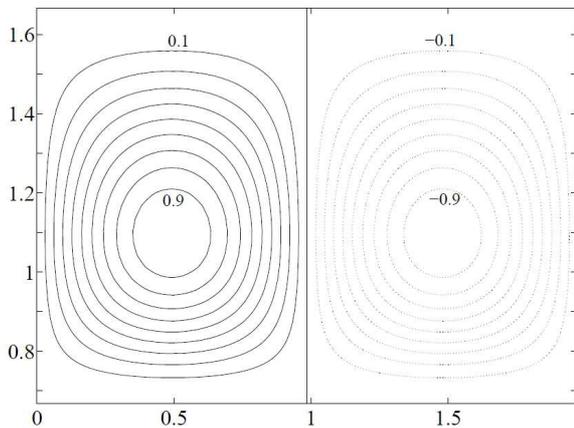


Fig 4- Contour des iso-valeurs de la composante radiale de la perturbation de vitesse u pour $\eta = 0.4$. (· · ·) Valeurs négative de u et (-) valeurs positives de u . Les contours sont représentés comme fraction de la valeur maximale de u par pas de 0.1. (haut) Fluide Newtonien, $Re_c = 68.3$, $k_c = 3.18$; (bas) fluide en loi puissance avec $n = 0.3$, $Re_c = 80.7$, $k_c = 5.25$.

- Fluide de Bingham

La variation du nombre de Reynolds critique avec le nombre de Bingham est tracée sur la figure 5 (haut). A nouveau, on observe que Re_c croît lorsqu'augmente la stratification de viscosité induite par le nombre de

Bingham $\mu = 1 + \frac{B}{\dot{\gamma}}$. Nos résultats, représentés par des tirets et des pointillés pour $\eta = 0.5$ et $\eta = 0.883$ respectivement, confirment ceux donnés par Landry *et al.* [5]. La taille axiale des rouleaux de Taylor est estimée à partir du nombre d'onde critique redimensionné par la largeur de la zone cisailée $\bar{k}_c = k_c \times (R_0 - R_1)$. Elle est représentée sur la figure 5 (bas) en fonction du nombre de Bingham. Un décrochement, marqué par un trait vertical, dans l'évolution de \bar{k}_c a lieu à l'apparition d'une zone non-cisaillée attachée au cylindre extérieur. En dessous du décrochement, pour le même rapport de rayons, Re_c et k_c pour les fluides de Bingham et loi puissance, varient de manière similaire lorsque le caractère rhéofluidifiant augmente, i.e., lorsque B augmente ou n diminue. Pour de grands nombres de Bingham, le nombre d'onde diminue quand le caractère rhéofluidifiant augmente, ce qui est cohérent avec la loi de puissance pour une faible épaisseur cisailée (η proche de 1).

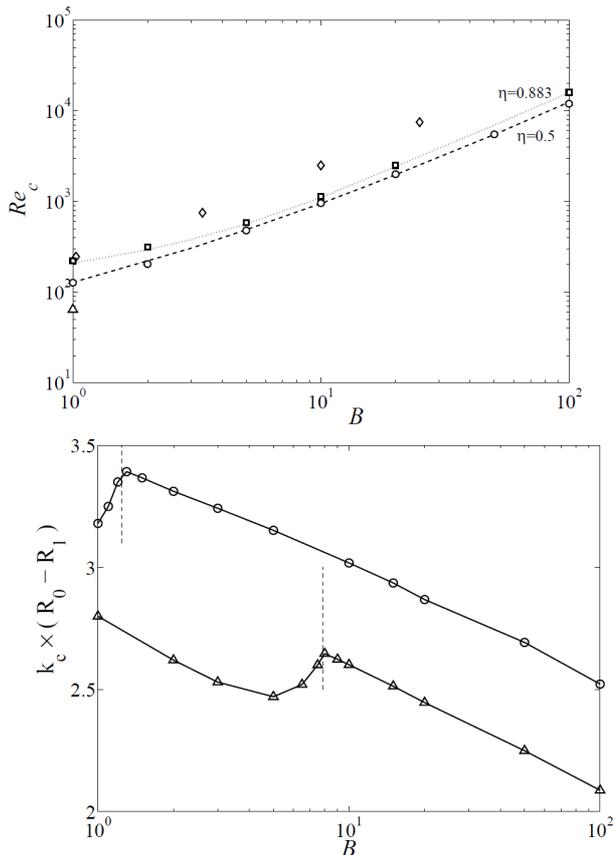


Fig 5- (haut) Nombre de Reynolds critique en fonction du nombre de Bingham pour deux rapports de rayons : $\eta = 0.5$ (—) et $\eta = 0.883$ (· · ·). (o) Landry *et al.* [5] pour $\eta = 0.5$,

(□) Landry *et al.* [5] pour $\eta = 0.883$, (◇) Caton [1] pour $\eta =$

0.5, (Δ) Lockett *et al.* [7] pour $\eta = 0.5$. (bas) Nombre d'onde critique en fonction du nombre de Bingham pour deux

rapports de rayons : (o) 0.5 et (Δ) 0.883. Les traits verticaux

délimitent l'apparition d'une zone non-cisaillée à grand B .

5.2 Perturbation tridimensionnelle

Une perturbation tridimensionnelle est maintenant considérée. Sur la figure 6 sont montrées les courbes de stabilité marginale pour différents nombres d'onde azimutaux. On observe que Re_c augmente lorsque le nombre d'onde azimutal augmente. Le minimum est toujours atteint pour le cas axisymétrique, même pour des fluides très rhéofluidifiants ($n = 0.1$) ou ($B = 50$). Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Caton[1]. La forme de la courbe de stabilité marginale à bas nombres d'ondes axiaux suggère que

l'écoulement de Couette est linéairement stable à $k = 0$. Des calculs supplémentaires ont été effectués pour le cas particulier de $k = 0$, et nous n'avons trouvé aucune instabilité pour les deux lois rhéologiques considérées avec $B \leq 100$, $0.1 \leq n < 1$. Même pour des fluides fortement rhéofluidifiants, le mode le moins stable reste axisymétrique.

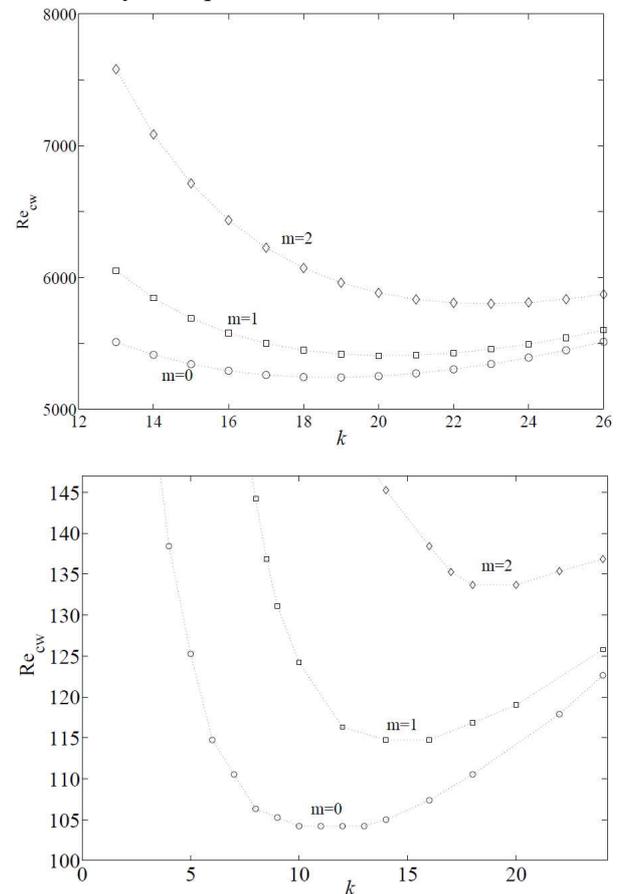


Fig 6- Courbes de stabilité marginale pour $\eta = 0.5$ et pour différents nombres d'onde azimutaux m . (haut) Fluide de Bingham avec $B = 50$; (bas) loi de puissance avec $n = 0.1$

Références

- [1] F. Caton, Linear stability of circular Couette flow of inelastic viscoplastic fluids. *J.Non-Newtonian Fluid Mech.* 134 148-154 (2006)
- [2] V. Sinevic and R. Kuboi and A. W. Nienow, Power numbers, Taylor numbers and Taylor vortices in viscous Newtonian and non-Newtonian fluids *Chemical Engineering Science* 41 2915-2923 (1986)
- [3] M. Jastrzebski and H. A. Zaidani and S. Wronski, Stability of Couette flow of liquids with power law viscosity. *Rheol. Acta.* 31 264-273 (1992)
- [4] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 1, Fluid Dynamics Wiley, New York (1987)
- [5] M.P. Landry and I.A. Frigaard and D.M. Martinez, Stability and instability of Taylor-Couette flows of a Bingham fluid. *J. Fluid. Mech.* 560 321-353 (2006)

[6] P. J. Schmid and D. S. Henningson, Stability and transition in shear flows *Springer – Verlag* (2001)

[7] T. J. Lockett and S. M. Richardson and W. J. Worraker, The stability of inelastic non-Newtonian fluids in Couette flow between concentric cylinders : a finite-element study. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 43 165-177 (1992)

Génération et maturation d'un anneau tourbillonnaire en fluide non newtonien

O. Bentata^{1,2}, D. Anne-Archard^{1,2}, P. Brancher^{1,2}

¹ Université de Toulouse ; INPT, UPS ; IMFT, Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France

² CNRS ; IMFT, Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France

Résumé : On présente ici l'étude de la formation et de la maturation d'un anneau tourbillonnaire en fluide rhéofluidifiant. Le dispositif expérimental consiste en un système tube cylindrique-piston dont la partie basse est immergée dans une cuve. Une méthode de vélocimétrie par images de particules (PIV) est utilisée pour analyser l'écoulement. Une première étude a permis de valider le dispositif en fluide newtonien puis d'explorer le domaine des faibles nombres de Reynolds, montrant ainsi l'existence d'un anneau tourbillonnaire pour des Reynolds aussi faibles que 10. Ce travail a été étendu aux fluides non newtoniens et on présente ici les résultats obtenus sur des fluides rhéofluidifiants ayant des indices de comportement compris entre 0.5 et 1. Les résultats obtenus sont analysés en terme de champs de vorticité et de caractéristiques de l'anneau (vitesse de propagation et diamètre) et on examine l'évolution de ces variables en fonction des caractéristiques des fluides. On s'intéresse également au régime d'enroulement/détachement de l'anneau pour les plus grands nombres de Reynolds ainsi qu'à la dynamique plus complexe qui se met en place pour les faibles nombres de Reynolds et on examine l'influence du caractère rhéofluidifiant sur cette dynamique.

Mots-clé : anneau tourbillonnaire, vorticité, fluide rhéofluidifiant.

1. Introduction

Les anneaux tourbillonnaires sont des structures cohérentes qui dominent la dynamique de nombreux écoulements. On les retrouve dans les systèmes d'agitation industriels au voisinage de pales de mobiles d'agitation [1], mais également en milieu naturel au niveau par exemple des éjections de gaz volcanique ou des sillages derrière certains insectes, poissons ou oiseaux, dont les mouvements propulsifs ou sustentatoires d'aile ou de nageoire produisent un lâcher périodique d'anneaux tourbillonnaires. En outre, il s'agit historiquement d'un des premiers écoulements tourbillonnaires étudiés théoriquement et expérimentalement, pour ses caractéristiques dynamiques et topologiques [2, 3, 4]. Les anneaux tourbillonnaires constituent ainsi un écoulement prototypique, académique mais générique, qui présente en outre l'avantage d'un contrôle expérimental relativement aisé, ce qui explique la très grande quantité de travaux de recherche sur le sujet. Les études se sont intéressées à la caractérisation des anneaux tourbillonnaires en terme de diamètre, de circulation, de taille de cœur et de vitesse auto-induite, ainsi qu'aux mécanismes de génération de ces structures tourbillonnaires [5, 6, 7, 8, 9, 10]. La stabilité des anneaux tourbillonnaires est un axe de recherche actif depuis une quarantaine d'années (voir par exemple [6, 11, 12]). Il a en particulier été montré que les anneaux tourbillonnaires étaient instables pour des nombres

de Reynolds suffisamment élevés ($Re = UD/\nu > 600$, où U et D désignent respectivement la vitesse de propagation et le diamètre de l'anneau et ν la viscosité cinématique du fluide). Par comparaison, peu de travaux existent sur la génération et l'évolution des anneaux tourbillonnaires en fluide non newtonien et/ou à faibles nombres de Reynolds. Dans ce contexte, l'objectif du travail présenté ici est d'étudier expérimentalement la formation et la maturation d'anneaux tourbillonnaires en fluide non newtonien à l'aide d'une méthode de vélocimétrie par image de particules.

2. Matériels et méthode

Une vue d'ensemble du dispositif expérimental est présentée sur la figure 1. Les anneaux tourbillonnaires sont générés par un système de piston coulissant dans un tube vertical dont la partie basse est immergée dans une cuve. Le piston est solidaire d'un vérin commandé par un moteur pas à pas, lui même piloté par ordinateur. Le diamètre intérieur du tube est $D_p = 21$ mm et son diamètre extérieur 25 mm. Les bords du tube sont usinés en biseau à 45° sur la paroi externe. Les dimensions de la cuve de section carrée sont $L \times l \times h = 24 \times 24 \times 60$ cm³. L'extrémité basse du tube est placée à environ $4D_p$ sous la surface libre.

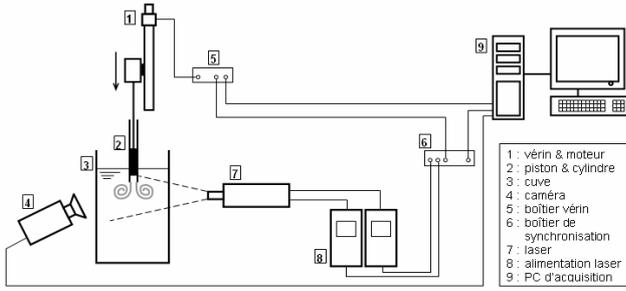


Figure 1 – Dispositif expérimental.

Le principal paramètre de contrôle de l'expérience est le nombre de Reynolds. On utilisera, pour les fluides non newtoniens, un nombre de Reynolds généralisé [13] calculé à partir de la consistance k et de l'indice de comportement n par la relation :

$$Re_g = 8^{1-n} \left(\frac{4n}{3n+1} \right)^n \rho \frac{V_p^{2-n} D^n}{k} \quad (1)$$

où V_p est la vitesse du piston. Celle-ci peut varier entre 0.15 et 300 cm/s. Le rapport L_p/D_p (course sur diamètre du piston) a été fixé à 3 pour toutes les expériences. Sur toute la gamme de vitesse utilisée, les durées des phases d'accélération et de décélération du piston sont négligeables et la vitesse peut être considérée comme constante. En fin de course, la base du piston affleure la base du cylindre

Les expériences ont été effectuées avec de l'eau ou avec une huile de viscosité 0.030 Pa.s à 20°C (Marcol82, Exxon Mobil) pour les fluides newtoniens. Les fluides non newtoniens utilisés sont des solutions d'un polyacrylamide de poids moyen (Zetag 7587) dont les caractéristiques sont présentées dans la table 1.

	Huile H1	Zetag	
		Z1	Z2
C	-	0.008%	0.04%
k	0.030	0.00923	0.0705
n	1	0.70	0.54

Table 1 – Caractéristiques rhéologiques.

La solution de Zetag à 0.008% peut être considérée comme purement visqueuse alors que la solution à 0.04% a une faible composante élastique.

Les longueurs et les vitesses sont respectivement adimensionnalisées par D_p et V_p (les quantités adimensionnées sont par la suite identifiées par l'exposant *). Le temps adimensionnel t^* est ainsi construit à l'aide de l'échelle de temps D_p/V_p . L'instant initial $t^* = 0$ coïncide avec le démarrage du mouvement du piston et la position verticale $Z^* = 0$ correspond à la section de sortie du cylindre.

Le dispositif utilisé pour la vélocimétrie par images de particules (PIV) est constitué d'une source laser Nd-YAG double cavité (Quantel, Twin Ultra 30, 30

mJ) générant une nappe verticale positionnée dans un plan diamétral du piston, et d'une caméra CCD (PCO 2000, 2048 × 2048 pixels). Le laser et la caméra sont pilotés via un boîtier de synchronisation conçu au laboratoire. Ce boîtier reçoit un signal de déclenchement donné par le vérin pour permettre la réalisation de séquences synchronisées. Les champs de vitesse sont calculés à l'aide du logiciel PIVIS développé au laboratoire [14]. Le cœur et le diamètre de l'anneau sont repérés, dans le travail présenté ici, par la position du minimum de vitesse sur les champs PIV. Les champs de vorticité sont ensuite calculés à partir des champs de vitesse.

3. Résultats

3.1 Anneau tourbillonnaire en fluide newtonien

Le dispositif expérimental a été validé par une première série de mesures réalisées dans l'eau. Quelques visualisations à l'aide d'un colorant (fluorescéine) ont été effectuées et des exemples de réalisation sont présentés sur la figure 2.

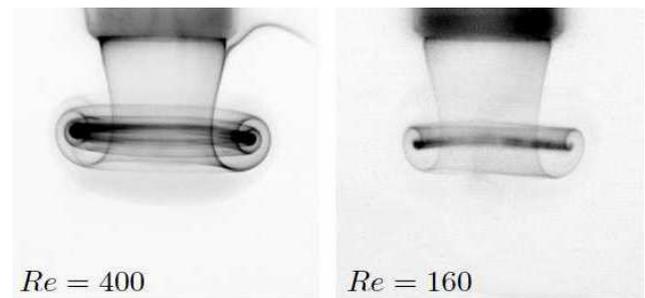


Figure 2 – Visualisation des anneaux tourbillonnaires par colorant dans l'eau.

Les phases classiques d'enroulement de la nappe tourbillonnaire en sortie de piston et de détachement de l'anneau sont bien visibles. On a notamment observé que le degré d'enroulement diminue avec le nombre de Reynolds. L'exploration du comportement aux faibles nombres de Reynolds a été menée à l'aide de la PIV et réalisée avec de l'huile dans le cas newtonien [15].

La trajectoire verticale de l'anneau tourbillonnaire pour différents nombres de Reynolds est présentée sur la figure 3. On observe une vitesse initiale de propagation identique aux temps courts quel que soit le nombre de Reynolds Re . Cette vitesse est proche de la moitié de la vitesse de translation du piston, comme mentionné dans d'autres travaux [7, 10]. On observe que la vitesse de propagation reste quasiment constante pour $Re = 90$ dans la gamme de déplacement explorée. Par contre, à faibles nombres de Reynolds, on observe un ralentissement d'autant plus important que Re est petit jusqu'à ce que l'anneau tourbillonnaire atteigne une position limite.

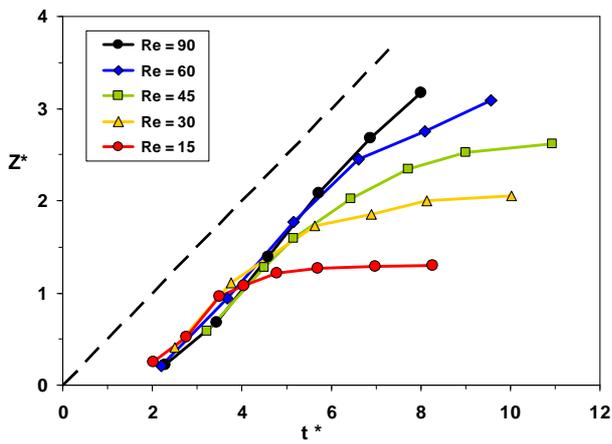


Figure 3 – Déplacement de l'anneau tourbillonnaire en fluide newtonien pour différents nombres de Reynolds.

L'évolution temporelle du diamètre de l'anneau est représentée sur la figure 4 pour différents Reynolds. Pour la plus grande valeur du Reynolds ($Re = 90$), le diamètre adimensionné reste à peu près constant, proche de 1.5 après une faible croissance transitoire. On observe par contre une tendance à une augmentation progressive du diamètre de l'anneau pour les plus faibles Re . On observe conjointement une diminution du niveau de vorticité [15].

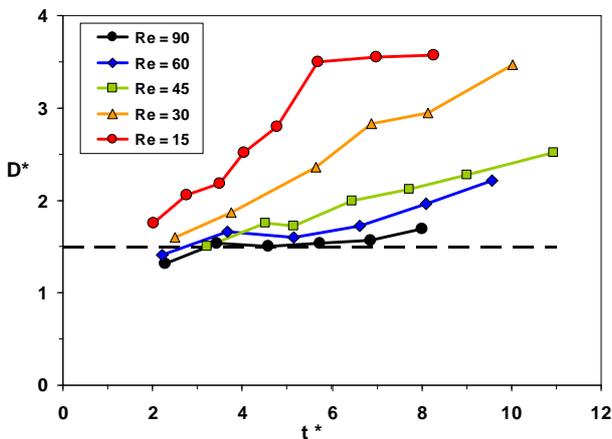


Figure 4 – Diamètre de l'anneau tourbillonnaire en fluide newtonien pour différents nombres de Reynolds.

3.2 Anneau tourbillonnaire en fluide non newtonien

La trajectoire verticale de l'anneau tourbillonnaire dans le cas newtonien (fluide H1) et non newtonien (Z1) est représentée sur la figure 5 pour deux nombres de Reynolds. On observe une vitesse initiale de propagation identique pour les deux fluides, avec un développement de l'anneau plus précoce dans le cas non newtonien. Cette vitesse est proche de la moitié de la vitesse de translation du piston, comme mentionné dans d'autres travaux [7, 10, 15]. Sur la durée d'observation reportée ici, la vitesse de propagation et le déplacement de l'anneau diminuent avec l'indice de comportement pour des

conditions hydrodynamiques similaires. Dans le cas non newtonien, on observe que l'anneau ne dépasse pas la côte $Z^* \sim 1.7$ atteinte à $t^* = 8$. Cette stabilisation s'observe plus tardivement en newtonien (environ $t^* = 11$ pour un nombre de Reynolds similaire).

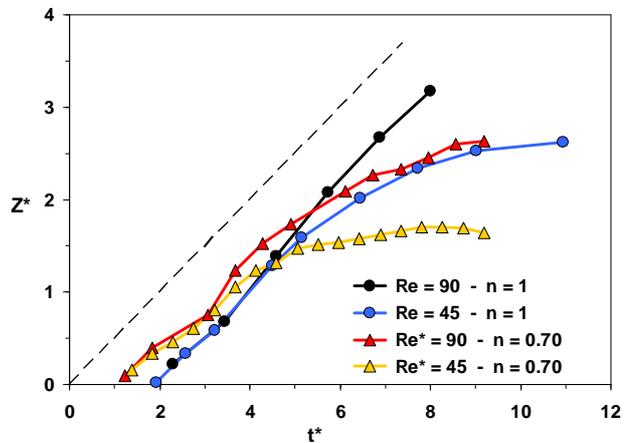


Figure 5 – Déplacement de l'anneau en fluide newtonien (H1, $n=1$) et non newtonien (Z1, $n=0.70$)

Dans le cas non newtonien, et à la différence du newtonien, on observe une rupture de pente à $t^* = 3$, qui correspond à la fin de course du piston.

La figure 6 est similaire à la figure 5 mais présente l'évolution temporelle du diamètre adimensionnel de l'anneau tourbillonnaire. La différence de comportement observée en fluide newtonien entre les Reynolds 45 et 90 (cf. Fig. 4) est pratiquement effacée en fluide rhéofluidifiant et on n'observe pas de zone de diamètre constant pour la plus grande valeur du Reynolds généralisé Re^* , soit 90.

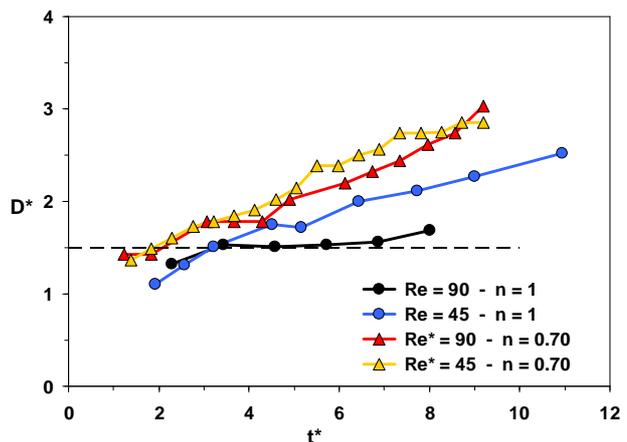


Figure 6 – Evolution du diamètre de l'anneau en fluide newtonien (H1, $n=1$) et non newtonien (Z1, $n=0.70$)

La figure 7 présente les champs de vorticité calculés à partir des champs de vitesse. La vorticité est adimensionnée par le temps de référence D_p/V_p et les champs sont représentés au même instant adimensionnel $t^* = 5.85$, pour les fluides H1, Z1 et Z2. Les résultats obtenus montrent que l'anneau tourbillonnaire est toujours détecté, y compris pour

les faibles valeurs d'indice de comportement n . Par contre, on observe que le niveau de vorticité diminue notablement lorsque la rhéofluidification augmente. On remarque également que la structure de l'anneau évolue et adopte une forme en « ailes de papillon » pour le fluide Z1 (Fig. 7.b). Comparés aux fluides H1 et Z1, les résultats obtenus avec le fluide Z2 (Fig. 7.c) diff rent significativement, le plus remarquable étant que l'anneau perd sa convexité ($Re^*=90$, Fig 7.b et 7.c). Pour $Re^*=90$, il conserve une branche pointant vers la section de sortie du cylindre, et pour $Re^*=45$ on observe un anneau secondaire et un anneau tertiaire. Sur la même installation expérimentale, un anneau secondaire avait également été observé en newtonien, mais pour des nombres de Reynolds plus faibles ($Re=15$) et avec un rapport L_p/D_p plus grand ($L_p/D_p=4.5$) [15].

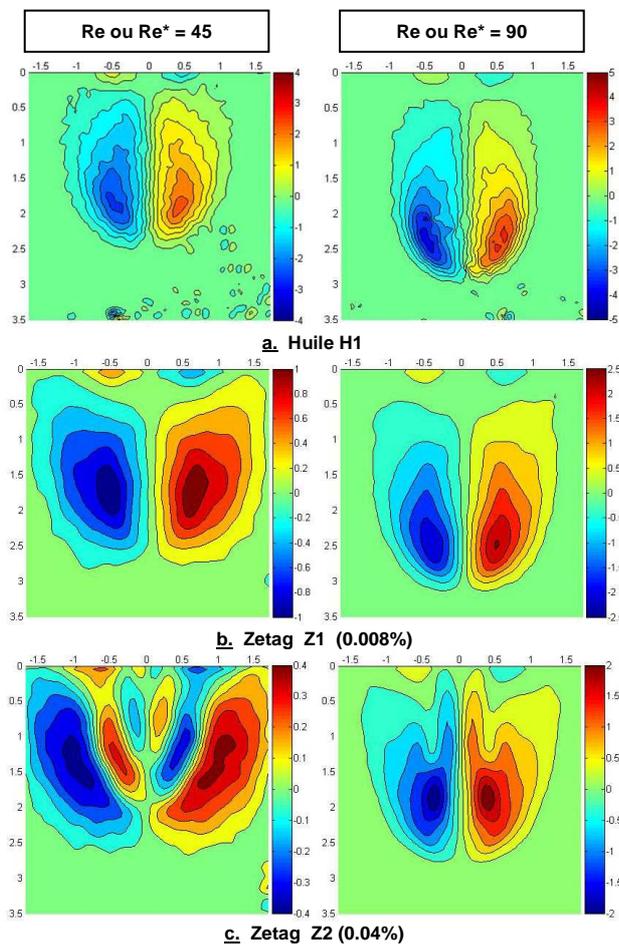


Figure 7 – Champs de vorticité à $t^* = 5.85$.

La seule différence d'indice de comportement entre les deux fluides Z1 et Z2 peut sembler insuffisante pour expliquer les profondes modifications observées et celles-ci sont vraisemblablement dues à l'élasticité du fluide Z2, plus importante que celle de Z1. A cela s'ajoute le fait que, la viscosité de Z2 étant plus élevée, la condition $Re^*=90$ est réalisée pour une vitesse de piston plus importante. Le temps de descente du piston, qui est un temps

caractéristique de l'écoulement, devient faible (0.79s pour Z2 et $Re^*=90$) et permet une expression plus importante de l'élasticité.

5. Conclusion

Une étude expérimentale de la dynamique d'anneaux tourbillonnaires a été menée et a permis d'analyser la formation et l'évolution de ces structures tourbillonnaires en fluides newtonien et non newtonien. Des mesures quantitatives par PIV montrent l'influence de l'indice de comportement du fluide sur la géométrie et la dynamique globale de l'anneau tourbillonnaire. Enfin, l'influence de l'élasticité est également mise en évidence.

Références

- [1] Bouremel, Y. 2010 *On the circulation, strain, dynamics and scalar mixing in vortical flows*. PhD thesis, University of London, 2010.
- [2] Helmholtz, H., *Uber Integrale der hydrodynamischen Gleichungen, welche den Wirbelbewegungen entsprechen*. *J. Reine Angew. Math.*, 55, 25–55, (1858).
- [3] Thomson (Lord Kelvin), W., *The translatory velocity of a circular vortex ring*. *Phil. Mag.* 33, 511–512 (1867).
- [4] Thomson, J. J. *A treatise on the motion of vortex rings*. Macmillan, London, 1883.
- [5] Taylor, G. I., *Formation of a vortex ring by giving an impulse to a circular disk and then dissolving it away*. *J. Appl. Phys.* 24 (1), 104–105 (1953).
- [6] Maxworthy, T., *The structure and stability of vortex rings*. *J. Fluid Mech.* 51, 15–32 (1972).
- [7] Baird, M. H. I., Wairegi, T., Loo, H. J., *Velocity and momentum of vortex rings in relation to formation parameters*. *Can. J. Chem. Engng* 55, 19–26 (1977)
- [8] Didden, N., *On the formation of vortex rings: rolling-up and production of circulation*. *J. Appl. Maths Phys.* 30, 101–116 (1979).
- [9] Shariff, K., Leonard, A., *Vortex Rings*. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 24, 235–279 (1992).
- [10] Sullivan, I. S., Niemela, J. J., Hershberger, R. E., Bolster, D., Donnelly, R. J., *Dynamics of thin vortex rings*. *J. Fluid Mech.* 609, 319–347 (2008).
- [11] Dazin., A., Dupont, P., Stanislas, M., *Experimental characterization of the instability of the vortex ring. Part I: Linear phase*. *Exp. Fluids*, 40, 383-399 (2006)
- [12] Dazin., A., Dupont, P., Stanislas, M., *Experimental characterization of the instability of the vortex ring. Part II: Non-Linear phase*. *Exp. Fluids*, 41, 401–413 (2006).
- [13] Tanner, R. I. *Engineering Rheology*, Clarendon Press, Oxford, 1988.
- [14] Maurel, S., *Etude par imagerie laser de la génération et de la rupture d'un écoulement tourbillonnaire compressé. Situation modèle pour la validation de simulations aux grandes échelles dans les moteurs*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France, 2000.
- [15] O. Bentata, D. Anne-Archard, P. Brancher, *Génération et maturation d'un anneau tourbillonnaire à faible nombre de Reynolds*. *Congrès Français de Mécanique*, Besançon, France, 2011.

Propriétés adhésives et rhéologiques des mortiers joints

A. Kaci, R. Bouras¹, M. Chaouche, P-A. Andréani² and H. Brossas²

*Laboratoire de Mécanique et Technologie – Cachan (ENS Cachan/CNRS UMR8535/UPMC/PRES
UniverSud Paris) 61, av. du Président Wilson, 94230 Cachan, France*

¹*Laboratoire de modélisation expérimentale et numérique des matériaux de génie civil, Université Mouloud
Mammeri de Tizi-Ouzou.*

²*Centre d'Innovation de ParexLanko, BP 5 – 38, rue du Montmurier, ZI Parc des Chesnes,
38291 Saint Quentin Fallavier Lyon, France*

Résumé: Les propriétés adhésives des mortiers joints contenant différents taux de dosage en polymère hydrosoluble (à base d'éther de cellulose) sont étudiées en utilisant un test d'arrachement. Ce dernier consiste à mesurer l'évolution de la force normale nécessaire pour séparer, à une vitesse donnée, deux plateaux parallèles entre lesquels se trouve une couche mince d'un échantillon pré-comprimé. Trois différentes composantes caractérisant les paramètres adhésives du matériau sont déterminées à partir de la force d'arrachement mesurée : la cohésion, l'adhésion et l'adhérence. L'influence du taux de dosage en polymère et de la vitesse d'arrachement sur l'évolution de ces paramètres est étudiée. Les paramètres adhésifs sont reliés aux propriétés rhéologiques. Ces dernières sont déterminées en montrant que les mortiers sont bien modélisés par un fluide d'Herschel-Bulkley rhéofluidifiant

Mortier frais au contact d'une paroi indéformable en mouvement Apport de la polarisation électrique sur la réduction du frottement

Y. Mélinge, V.H. Hoang et C. Lanos

UeB, LGCGM – EA 3913 – Equipe M, T-Rhéo, INSA de Rennes, France

Résumé : Les propriétés tribologiques de matériaux à base cimentaire en contact avec une paroi métallique à rugosité imposée sont analysées dans une gamme de vitesse de glissement limite de 0,1m/s. Nous montrons ensuite que l'application d'un champ électrique continu convenablement orienté conduit à la réduction du frottement pariétal. Un cadre expérimental conduit à la construction d'un modèle pour tenter d'expliquer les propriétés du régime lubrifié imposé par polarisation et son contrôle.

Mots-clé : Pâte de ciment, mortier, frottement pariétal, rhéologie, polarisation électrique, lubrification contrôlée

1. Introduction

Les travaux proposés s'inscrivent dans la compréhension du comportement de matériaux à base cimentaire en écoulement dans les process de mise en forme par extrusion, Toutou [1], Perrot [2], Perrot et al [3]. L'adéquation process/matériaux conduit à une adaptation de la formulation (par adjuvantation par exemple) au process de mise en forme et/ou une adaptation du process de mise en forme aux spécificités des fluides (vibro-extrusion, électro-extrusion par exemple). Dans nos travaux, nous utilisons la formulation d'un mortier issue des travaux de Toutou [1]. Celle-ci résulte d'un compromis entre process, formulation et rhéologie.

D'un point de vue écoulement dans les procédés à piston, il convient de distinguer l'écoulement au voisinage de la filière (Perrot et al. [3]) et l'écoulement au loin pour lequel le frottement pariétal est important. Dans cet article, nous présentons une étude du comportement tribologique de tels matériaux minéraux au contact d'une paroi métallique indéformable et nous démontrons l'apport de la polarisation électrique, Paillat [4] (en champ continu) pour réduire le frottement pariétal, Mélinge et al [5]. Le recours à une telle technique impose un régime lubrifié dont nous étudions les propriétés expérimentalement et à partir de la mise en œuvre d'un modèle analytique.

2. Moyens expérimentaux et protocoles

L'identification des propriétés tribologiques des mélanges est réalisée au moyen d'un tribomètre pion/plan dont les détails sont présentés dans [6]. Les essais électro-tribologiques sont réalisés au moyen d'un plan incliné indéformable. Ce dispositif est composé d'une plaque plane en acier inoxydable de 2m x 0,3m x

0,005m et de rugosité $R_a = 0,9 \mu\text{m}$. Le domaine de variation de l'inclinaison de cette plaque est compris entre 4° et 20° . Un capteur de déplacement magnétostrictif équipe le tribomètre pour suivre le déplacement des échantillons sur la totalité de la longueur. Le dispositif électrique est composé d'un générateur à courant continu, d'un interrupteur général, d'une résistance électrique placée en série (mesure de l'intensité du courant) et de deux électrodes. La plaque plane inclinée est utilisée comme cathode et une seconde (0,12m x 0,08m x 0,001m), déposée sur le dessus des échantillons forme l'anode en acier inoxydable. Le schéma électrique est fermé par l'échantillon à tester de forme parallélépipédique (0,12m x 0,08m x 0,037m). Les échantillons sont moulés dans un support en PVC et le fond du moule reçoit l'anode. Ce moule est également équipé d'une rehausse amovible pour éviter que le support en PVC ne soit en contact avec la paroi. La face supérieure (en contact avec la paroi) est dressée à la règle afin qu'elle soit la plus plane possible. Après préparation et après l'essai de frottement, l'échantillon est pesé (on note respectivement M et ΔM la variation de masse résultante) et tous les essais débutent après 23 min (le temps de référence correspond au début du versement des fluides sur les poudres), [2]. L'ensemble, échantillon, moule et l'anode, est ensuite simplement déposé sur la paroi sans exercer d'effort normal autre que son poids propre. Le capteur de déplacement est ensuite connecté et l'interrupteur du montage électrique est fermé. Les essais sont menés à différence de potentiel imposée et en condition quasi isotherme (20°C). Par ailleurs, chaque étape du protocole expérimental (comprenant la préparation des mélanges) est chronométrée afin d'intégrer l'évolution des propriétés des mélanges au cours du temps [2]. La tension aux bornes du générateur, aux bornes de la

Rhéologie, Vol 13 (2008)

résistance et celle délivrée par le capteur de déplacement sont enregistrées au moyen d'un système d'acquisition de données Orion-schlumberger piloté par le logiciel LookOUT FMS.

3. Propriétés rhéologiques et tribologiques des mélanges

Au jeune âge, les propriétés rhéologiques des mélanges sont identifiées selon un protocole identique à celui de [7]. On distingue le comportement de la pâte de ciment et celui du mortier. Le caractère thixotrope probable est négligé dans nos travaux. Les courbes d'écoulement des mélanges sont bien représentées par le modèle d'Hershell-Bulkley. La variation de la fraction volumique solide agit sur le seuil selon le modèle de Lagrand et sur le caractère visqueux selon le modèle de Krieger-Dougherty. Les résultats en restructuration (R) et destruction (D) sont présentés dans le tableau 1.

	τ_{0*}	A	k_0	ϕ_M	$[\eta]$	\bar{n}
	(Pa)	(-)	(Pa.s)	(-)	(-)	(-)
Pâte de ciment						
R	36.5	30.48	44.10^{-5}	0.46	5.48	1.28
D	117.24	39.65	6.10^{-4}	0.46	3.58	1.49
Mortier						
R	0.0519	77.28	338.10^{-5}	0.58	2.45	1.26
D	0.6	36.3	$8.9.10^{-4}$	0.58	2.54	1.47

Tableau 1 : Identification des propriétés rhéologiques des mélanges. $\tau = \tau_{0*} \cdot e^{A(\phi-0.5)} + k_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta] \cdot \phi_M} \cdot \gamma^n$

L'étude tribologique a porté sur le mortier en contact avec une paroi en acier inoxydable indéformable et caractérisée par une rugosité d'aspérité : $R_a = 0,52 ; 2,77 ; 125 \mu\text{m}$. La condition de vitesse de glissement est de 10 mm.s^{-1} . L'influence de la vitesse de glissement est analysée pour la plus faible rugosité : $V_g = 1 ; 10 ; 50$ et 100 mm.s^{-1} . Les travaux réalisés montrent bien le caractère coulombien du contact matériau/paroi en mouvement dans une gamme de chargement normale limite de 0,2 MPa. La cohésion demeure pratiquement nulle. La vitesse de glissement n'a pas d'influence significative sur la loi de frottement en condition de paroi lisse. Enfin, pour la condition $V_g = 10 \text{ mm.s}^{-1}$, l'influence de la rugosité sur l'angle de frottement dynamique (μ_d) est présentée sur la figure 1. Sur la base de ces résultats, compte tenu du niveau de rugosité du plan incliné et que les essais sont menés à masse calibrée, l'angle de frottement mortier en mouvement/plan incliné est de $0,48$. Ce qui représente une inclinaison de la paroi de $25,7^\circ$.

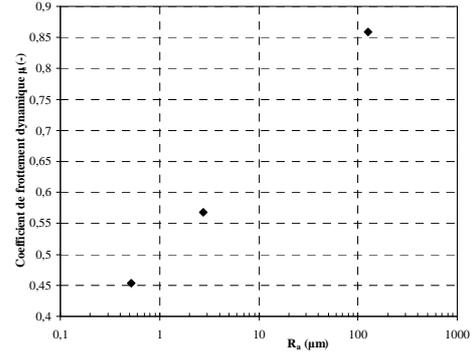


Figure 1 : Influence de la rugosité sur l'angle de frottement dynamique. Tests réalisés avec le mortier à $V_g = 10 \text{ mm.s}^{-1}$. $\mu_d = \tan(\phi_p) = 0,17 \cdot \text{Log}_{10}(R_a) + 0,49$.

4. Tribométrie sous champ électrique

4.1 Apport expérimental

Lors de la mise sous tension du système, le mouvement de l'échantillon n'est pas immédiat et un temps d'attente, noté T est observé. L'augmentation de la différence de potentiel réduit ce paramètre en particulier avec le mortier. A la suite, on distingue une phase d'accélération suivie, dans le cas général, par un mouvement uniforme. Les échantillons glissent à vitesse constante, V_0 , tout le long de la paroi inclinée sans rotation. Ce cas est le plus représentatif des essais réalisés entre 10 et 30 V (respectivement $\frac{\Delta U}{H} = 270,3$ et

$810,8 \text{ V.m}^{-1}$). Dans tous les cas un dépôt solide est observé à l'arrière des échantillons. L'essai est stoppé lorsque l'échantillon a parcouru la longueur totale de la plaque du tribomètre. L'augmentation de la différence de potentiel induit l'augmentation de V_0 . La lubrification d'un contact matériaux à base cimentaire/paroi métallique indéformable en mouvement relatif est donc rendue possible par électro-osmose perpendiculaire sous courant électrique continu. Les longueurs de parcours représentent approximativement 16 fois la longueur de l'échantillon et les vitesses de glissement sont de quelques millimètres par seconde. L'existence de la durée T avant l'apparition du mouvement dénote un effet de seuil limite de frottement à l'interface auquel est associé un caractère visqueux dès lors que le mouvement existe (augmentation de V_0 induite par l'augmentation de la pente de la paroi à ΔU fixé). Par conséquent, un comportement visco-plastique d'un fluide à l'interface traduit bien le comportement rhéologique des matériaux à base cimentaire, ce qui cadre bien avec l'observation du dépôt sur la plaque du tribomètre derrière les échantillons.

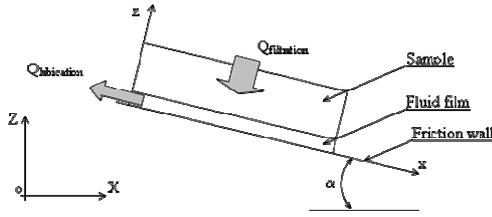


Figure 2 : Représentation schématique du couplage filtration et mouvement glissant des échantillons. Les débits $Q_{filtration}$ et $Q_{lubrification}$ sont exprimés en m^3/s .

Le couplage filtration/lubrification abordé ici avec le tribomètre peut être présenté sous trois formes distinctes, figure 2.

- $Q_{filtration} > Q_{lubrification}$: Dans ce cas, on s'attend à observer le glissement des échantillons. Toutefois, l'accélération du mouvement le long de la plaque du tribomètre ne peut être exclue.

- $Q_{filtration} < Q_{lubrification}$: Dans ce cas, le mouvement des échantillons est également possible, mais la continuité du mouvement peut ne pas être assurée comme c'est le cas, par exemple, lorsque la différence de potentiel est faible (5V dans le cas présent). Le mouvement des échantillons s'apparente à une succession de phase de glissement et d'arrêt.

- $Q_{filtration} = Q_{lubrification}$: Le mouvement des échantillons est possible et ce cas est le plus représentatif des essais réalisés par le fait que la vitesse de glissement reste constante et que les matériaux sont bien représentés par un comportement unique résistif au cours de l'essai de frottement, pour la pâte de ciment et le mortier ($R = 684,2 \Omega$).

Enfin, nous présentons sur la figure 3 un exemple de courbes tribométriques obtenues avec le mortier. La variation de la pente indique surtout une modulation de la contrainte tangentielle à la paroi compte tenu des inclinaisons étudiées. Dans tous les cas, ces résultats montrent un réel apport de la technique de polarisation électrique sur l'angle de frottement dynamique.

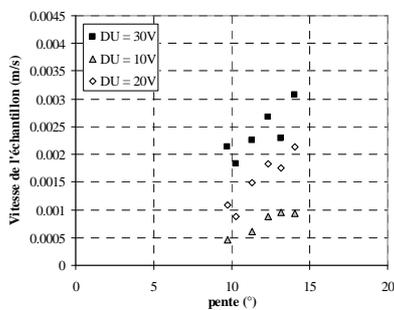


Figure 3 : Evolution de la vitesse des échantillons en fonction de l'inclinaison de la paroi à ΔU imposée.

4.2 Modélisation de l'écoulement à l'interface

Dans cette partie, nous retenons les essais représentatifs où $Q_{filtration} = Q_{lubrification}$ et nous proposons d'établir

quelques propriétés de l'écoulement à l'interface matériau/paroi. Nous développons une approche 1D en régime permanent en admettant l'existence d'un film fluide cisailé d'épaisseur constante (h) et caractérisé par une fraction volumique solide moyenne constante (ϕ). L'interface est supposée incompressible. Dans cette approche, la représentation du champ électrique n'est pas formulée explicitement. Nous cherchons seulement à déterminer si les variables du modèle permettent de montrer son influence. Dans une approche préliminaire, on démontre que le lubrifiant ne peut pas être représenté par un film d'eau, ce que les essais ont permis de vérifier via le dépôt solide à l'arrière des échantillons en mouvement. Par conséquent, nous admettons que les propriétés rhéologiques identifiées au jeune âge sont représentatives du comportement rhéologique du fluide moyen à l'interface. Le modèle résulte d'un couplage du bilan de conservation de la masse et de la quantité de mouvement. Dans ce dernier, compte tenu du rapport probable entre l'épaisseur du film lubrifiant et la longueur de l'échantillon, nous admettons un gradient de pression longitudinal constant. Par ailleurs, nous admettons que la partie déviatorique du tenseur des contraintes est seulement composée d'une composante de cisaillement.

Les conditions limites sont formulées comme suit :
 $z = 0 ; u = 0$.

$$z = h ; \tau = \tau_0 + k \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^n = \frac{Mg \sin(\alpha)}{S} ; \int_0^L p dx dz = Mg \cos(\alpha) \cdot$$

Enfin, à une des extrémités de l'échantillon, la condition de pression longitudinale est nulle.

Finalement, l'intégration du système différentiel permet d'obtenir le champ solution suivant où seules la fraction volumique solide et l'épaisseur du film sont inconnues :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{2Mg \cos(\alpha)}{LS} \quad (1)$$

$$V_0 = \frac{k_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M} \right)^{-[\eta]\phi_M}}{\left[\frac{2 Mg \cos \alpha}{L S} - \rho_m \cdot g \cdot \sin \alpha \right] \cdot \left(\frac{1}{n} + 1 \right)}$$

$$\left[\left(\frac{Mg \sin \alpha}{S} - \tau_0^* \cdot e^{A \cdot (\phi - 0.5)} \right)^{\frac{1}{n} + 1} - \left(\frac{B}{k_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M} \right)^{-[\eta]\phi_M}} \right)^{\frac{1}{n} + 1} \right] \quad (2)$$

$$B = \frac{Mg \sin \alpha}{S} - \tau_0^* \cdot e^{A \cdot (\phi - 0.5)} - \frac{2 Mg \cos \alpha}{L S} \frac{\Delta M}{\rho_m \cdot l \cdot L_T} + g \cdot \frac{\Delta M}{l \cdot L_T} \sin \alpha$$

$$\Delta M = [\phi \rho_s + (1 - \phi) \rho_e] \cdot h \cdot l \cdot L_T \quad (3)$$

$$\rho_m = \phi \rho_s + (1 - \phi) \rho_e \quad (4)$$

La résolution numérique de ce système d'équations pour chaque essai de frottement à l'échelle de la pâte de ciment et du mortier permet d'obtenir

systématiquement une fraction volumique solide physiquement acceptable et en deçà du packing. Les calculs ont été réalisés en condition de restructuration et déstructuration sans que des écarts significatifs soient observés. Les résultats obtenus montrent que l'accroissement de la différence de potentiel induit une diminution linéaire de ϕ , figure 4. On note que la pente négative est similaire pour les deux échelles du matériau. Par ailleurs, le décalage entre les deux courbes est conditionné par le comportement rhéologique et est de l'ordre de 13%. Ce décalage ($\Delta\phi$) est similaire à celui obtenu au cours de l'analyse rhéologique pour passer de l'échelle de la pâte de ciment vers le mortier. Pour compléter ces résultats, le calcul de l'épaisseur du film lubrifiant fourni une valeur non affectée par la variation de la différence de potentiel (h voisin de $1,2 \cdot 10^{-5}$ m) à l'échelle de la pâte de ciment et du mortier. Nos résultats suggèrent donc que le film lubrifiant concerne pratiquement que la pâte de ciment qui, en première approximation, draine au travers de la matrice granulaire. Cette proposition reste vraisemblable car l'échelle de la pâte domine le comportement rhéologique et le sable apparaît comme des inclusions bien enrobées. En complément, la résolution du système d'équations en tenant compte seulement du mortier mais en retenant le comportement rhéologique de la pâte de ciment permet de retrouver une fraction volumique solide similaire à celle obtenue avec les essais de frottement à l'échelle de la pâte, figure 4.

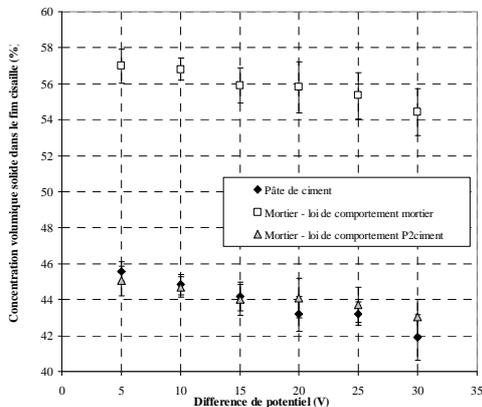


Figure 4: Influence de la différence de potentiel sur la concentration volumique solide au sein de l'interface. Calculs effectués en restructuration.

Enfin, compte tenu de notre champ d'hypothèses et des données expérimentales acquises, nous avons testé la possibilité de « contrôle » de ce forçage. Pour ce faire, nous reprenons le modèle de Casagrande [8] que nous adaptons au cas étudié, eq. (5). Cette adaptation est rendue possible de par le caractère purement résistif des mélanges tout au long des essais.

$$Q_{filtration} = \frac{\Delta M \cdot V_0}{[\phi \cdot \rho_s + (1 - \phi) \rho_e] L_T} = k_{eq} \cdot S \cdot \frac{\Delta U}{H} \quad (5)$$

Dans cette équation, k_{eq} , représente la perméabilité électro-osmotique, qui dans le cas de la pâte de ciment est de $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($R^2 = 90\%$) et de $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($R^2 = 91\%$) avec le mortier.

5. Conclusion

Dans cet article, nous avons montré la possibilité de forcer l'existence d'un régime lubrifié à l'interface de matériaux à base cimentaire en écoulement au voisinage d'une paroi métallique indéformable au moyen d'une technique de polarisation électrique. L'application d'un champ électrique continu induit, par électro-osmose, l'existence d'un film lubrifiant. En condition de différence de potentiel imposé, nous avons caractérisé le mouvement d'échantillon sur un plan incliné en condition de cisaillement simple. Nos travaux montrent une forte réduction des forces de frottement. Enfin, compte tenu du caractère résistif des mélanges étudiés, il est possible d'explicitier une perméabilité électro-osmotique qui apparaît comme un paramètre de contrôle pour la réduction du frottement pariétal.

6. Références

- [1] Toutou, Z. *Rhéologie et formulation des géosuspensions concentrées : évaluation des conditions d'extrudabilité*. Thèse de l'INSA Rennes (2002)
- [2] Perrot, A. *Propriétés d'extrusion des pâtes de ciment et de mortiers*. Thèse de l'INSA Rennes (2006).
- [3] Perrot, A. Mélinge, Y. Estellé, P. Lanos, C. The multiphase flow typology of a firm extrudible mortar during ram extrusion. *Rheologica Acta*, Vol. 46, N8, 1065-1073 (2007).
- [4] Paillat, T. *Contribution à l'étude des phénomènes électrocinétiques dans les milieux poreux. Application au stockage géologique de déchets et à la prévention contre l'électrisation dans les transformateurs*. Thèse de l'Université de Poitiers (1998).
- [5] Mélinge, Y. Lanos, C. Mortreuil, F.X. Laquerbe M. Heterogeneity and electric properties of sheared mineral paste. *XIIIth International Congress on Rheology, Cambridge*, vol. 3, 95-97 (2000).
- [6] Hoang, V.H. Mélinge, Y. Perrot, A. Lanos C. Identification des propriétés de frottement de mélanges liquide-solide fermes au moyen d'une technique tribométrique. *Actes des XXVI^{ème} Rencontres Universitaires de Génie Civil à Nancy* (2008).
- [7] Toutou, Z. Roussel, N. Lanos, C. Mélinge Y. Monnet P. Pantet, A. Le Roy, R. Rhéologie des suspensions à matrice cimentaire : approche expérimentale multi-échelle. *Revue Européenne de Génie Civil*, vol. 9, n°3, 309-320, (2005).
- [8] Casagrande, L. Electro-osmosis in soils. *Geotechnique* 1, (3), 159-177 (1949)

Investigation of Early Age Hydration of Calcium SulfoAluminate Cements by a Borated Solution using a Coupled Conductimetry and Rheometry Cell

J.B. Champenois¹, C. Cau dit Coumes^{1,*}, P. Le Bescop², D. Damidot^{3,4} and A. Poulesquen¹

¹ Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, CEA/DEN/MAR/DTCD/SPDE, BP17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France

² Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, CEA/DEN/SAC/DPC/SCCME, 91192 Gif/Yvette, France

³ Univ. Lille Nord de France, 59000 Lille, France

⁴ EM Douai, MPE-GCE, 59508 Douai, France

*Corresponding author: celine.cau-dit-coumes@cea.fr

Abstract: A specific cell was designed to follow simultaneously the evolutions of the viscoelastic properties, conductivity and temperature of cement pastes with ongoing hydration. Hydration of Calcium SulfoAluminate cements by a solution containing borate anions was studied as an example. It was shown that borate anions act as set retarders, as they do with Ordinary Portland Cement, but to an extent that can be reduced by adjusting the gypsum content of the binder. The formation of an amorphous calcium borate compound, which is postulated to be responsible for the delay of hydration, does not contribute significantly to the cohesion of the cement pastes.

Key words: coupled conductivity and rheology analysis, calcium sulfoaluminate cements, borate anions

1. Introduction

Hydration of cements has been extensively studied during the past years. To carry out these researches, lots of different characterization techniques have been developed. Among these techniques, conductimetry and isothermal calorimetry are widespread to follow cement hydration; fewer authors have used dynamic mode rheometry to investigate how these evolutionary materials gain cohesion [1,2,3]. In this work, a specific cell was developed to monitor simultaneously the evolution of the conductivity, the viscoelastic properties and the temperature of the paste.

As an application example, hydration of Calcium SulfoAluminate cements with a highly concentrated borate solution was investigated using this specific cell. CSA cements differ from Ordinary Portland Cements by their mineralogical composition, and consequently by the hydrated phases that are formed during hydration. Hydration of OPC mainly yields hydrated calcium silicate C-S-H and portlandite CH, whereas hydration of CSA cements mainly forms ettringite $C_3S.3C\check{S}.36H$, an AluminoFerrite trisubstituted type phase, hydrated calcium monosulfoaluminate $C_3S.C\check{S}.12H$, an AluminoFerrite monosubstituted type phase, aluminate hydroxide AH_3 , and strätlingite[4].

Calcium silicate cements, such as Ordinary Portland cement (OPC), are widely used for low- and intermediate- level radioactive waste conditioning. However, the wastes produced by the nuclear industry are very diverse and some of their components may chemically react with cement phases. Among these components, soluble borates are well-known to interfere with hydration of OPC [5]: they act as set retarders and false set may also occur [6]. The use of CSA cements to solidify and stabilize soluble borates might be promising since their main hydrates (AFt-type and AFm-type phases) can incorporate borate anions into their structures [7,8].

This work aims at using dynamic mode rheometry coupled with conductimetry and calorimetry to follow the early hydration of two CSA cements with different gypsum contents by a solution containing borate anions.

2. Experimental

2.1 Materials and specimen preparation

Two CSA cements were prepared by mixing a ground industrial clinker ($d_{50} = 15.1 \mu m$, specific surface area = $4.8 m^2/g$) with the appropriate amount (0 and 10% by weight of cement) of analytical grade gypsum ($d_{50} = 18.7 \mu m$, specific surface area = $0.5 m^2/g$) for 15 minutes. The mineralogical composition of the CSA clinker is reported in Table 1. In the clinker, ye'elinite

predominated over belite and mayenite. The other minor constituents, mainly phases containing titanium and iron, could be regarded as hydraulically inactive.

Table 1. CSA clinker mineralogical composition (Belitex KTS 100)

Minerals	C ₄ A ₃ S̄	C2S	C ₁₂ A ₇	CT	MgO	Others
Wt%	66.2	13.5	9.4	2.6	0,9	7.4

Cement pastes were prepared using a water/cement ratio of 0.6. The mixing solution was prepared by dissolving the appropriate amount of analytical grade boric acid in distilled water (1 mol/L of boric acid); pH of the mixing solution was then raised up to 11 by adding analytical grade sodium hydroxide (960 μmol/L of sodium hydroxyde). Both cements were also mixed with pure water; the resulting pastes were used as references. Mixing was performed for 5 min using a laboratory mixer with a U stirrer blade.

2.2 Dynamic mode rheometry and conductimetry

A specific cell, presented in figure 1, was designed to follow simultaneously the evolution of the viscoelastic properties and of the conductivity of the pastes during early age hydration. Temperature in the cement paste was recorded using a thermocouple probe placed at the top of the cell.

The cell, mainly made of Plexiglass (PMMA), was cylindrically shaped with two annular stainless steel electrodes and an inner radius of 15 mm. The use of a BNC cable allowed connecting the cell to the

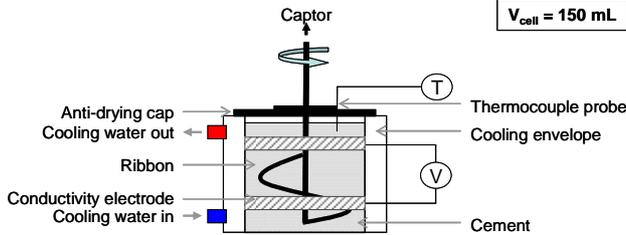


Figure 1: diagram of the coupled cell

EC channel of an electrochemistry meter (Consort C 861). A specific data acquisition software (Consort Dis Data) was used in order to collect conductivity measurements. The conductivity cell was calibrated using a 12,888 mS/cm standardized KCl solution at 25°C. Temperature values were collected by a Testo 735 thermometer using a Type K thermocouple (resolution of 0.1°C; accuracy of 0.3°C).

The evolution of the viscoelastic properties of the pastes was followed by dynamic mode rheometry using a strain-driven controlled stress rheometer (AR-G2 TA Instrument, USA). A sinusoidal shear strain γ was applied to the cement paste under investigation at constant frequency ω . The resulting stress τ was measured by the intermediary of the torque and was

also sinusoidal with a δ phase lag with respect to the applied strain.

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 e^{i\omega t + \delta} \quad (2)$$

Within the linear viscoelasticity range, the ratio between the stress and the shear strain is equal to the complex shear modulus G^* and is defined by:

$$G^* = G' + iG'' \quad (3)$$

with G' the shear storage modulus, and G'' the shear loss modulus.

For the investigated cement pastes, the critical strain γ_c was found to be equal to about 0.05%. To avoid destructive measurements and in order to work in the linear viscoelasticity range of the materials, experiments were performed using a 10^{-4} shear strain and a 1 rad/s frequency. A specific helicoidally ribbon geometry (stainless steel, radius of 14 mm) was used to carry out all experiments. This unconventional geometry was calibrated by using standard oil (S600, 2.089 Pa.s, PSL)⁹. As the shear modulus G'' was quickly equal to zero, only the storage modulus G' was taken under consideration in this study.

2.3 Isothermal microcalorimetry

Hydration of samples was followed using a highly sensitive SETARAM – C80 type microcalorimeter under isothermal conditions at $24.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Evolution of heat flux was compared to that of temperature recorded on samples used for simultaneous rheometry and conductimetry measurements. Figure 2 shows that similar trends were observed. However, the time when the thermal phenomena occurred could slightly differ because of the high thermodependency of cement hydration.

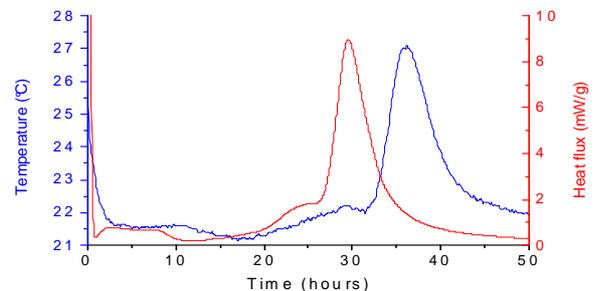


Figure 2: Comparison between the evolutions of temperature during hydration at $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ of a gypsum-free binder with a borated solution and the heat flux measured by isothermal calorimetry at $24.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

The coupled cell allowed us to record the evolutions of conductivity, viscoelastic properties and temperature

under exactly the same conditions of hydration. Any bias due to slight temperature differences between two experiments aiming at characterizing the same material using complementary techniques could thus be avoided.

2.4 Mineralogical analysis and measurement of pH pore solution

Cement hydration was stopped after fixed periods of time, depending on the sample, by successively immersing the crushed pastes into isopropanol and drying them in a controlled humidity chamber (with 20% relative humidity at $22 \pm 2^\circ\text{C}$). Crystallized phases were identified by X-Ray diffraction (Siemens D8 – copper anode $\lambda_{\text{Cu}\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ generated at 40 mA and 40 KV) on pastes ground to a particle size of less than 100 μm . Thermogravimetric analyses were carried out using a TGA/DSC Netzsch STA 409 PC instrument at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ up to 1000°C . Diffractograms and thermograms are not presented here. During the induction period, the pore solution of the cement pastes was extracted by pressing in order to measure its pH with a high-alkalinity electrode.

3. Results and discussion

3.1 Hydration of cements with pure water

Hydration of OPC has been extensively studied in the past years. From a rheological point of view [1,2,3], it comprises three successive main steps. The present work shows that hydration of CSA cements can be described in the same way. A fresh cement paste could be assumed as a concentrated suspension. During the first step, the mechanical strength of the material was due to the coagulation of cement particles, which yielded to the reversible formation of aggregates. This phenomenon resulted in an increase in the storage modulus during the first minutes after mixing. The aggregation step could not be referred in figures 3 and 4 because of its short length. During the second step, reported as step II in figures 3 and 4, the precipitation of a low amount of hydrated phases led to a slow stiffening of the system, which was evidenced by a slow increase in the storage modulus G' . From a thermal point of view, this step corresponded to the induction period, where few anhydrous phases were dissolved, as shown by the low rise in temperature of the paste. The last step, referred as step III in figures 3 and 4, consisted in the rapid stiffening of the system due to the massive formation of cement hydrates. The rapid stiffening step was characterized by a strong increase in the storage modulus. This step occurred simultaneously with the acceleration of hydration, corresponding to massive dissolution of anhydrous phases and resulting in an increase in the temperature of the paste.

All these phenomena were consistent with the global decrease in conductivity values during hydration. The conductivity of a cement paste depends simultaneously on the concentration of ionic species in solution and on the mobility of these ionic species. During the induction period, the chemical composition of the solution was almost constant, resulting from a pseudo-stationary state controlled by dissolution of the anhydrous phases and nucleation of the first hydrates; Thus, conductivity values showed little variation during this period. The rapid stiffening process resulted in the depercolation of the porous network due to the precipitation of large amounts of hydrated phases. Although the chemical composition of the interstitial solution varied significantly during the rapid stiffening step, the mobility of the ionic species decreased, which resulted in a decrease in conductivity.

When mixing a CSA cement free from gypsum with pure water, slow stiffening of the materials ended 3h 30min after the beginning of hydration. During step II, the storage modulus increased a little and the conductivity decreased slightly. The precipitation of few amounts of ettringite and of aluminium hydroxide was observed during this step. The rapid stiffening step started 3h 30min after mixing; during this step, some anhydrous phases dissolved first, yielding aluminium hydroxide and ettringite as long as sulphate ions were available in solution. The depletion of sulphate ions in solution led to a slowing down of hydration. Hydration then restarted by dissolving part of the ettringite initially formed and anhydrous phases, yielding hydrated calcium monosulfoaluminate and aluminium hydroxide mainly. This sequential mechanism of hydration explains the two consecutive rises in temperature of the paste and may explain the inflexion point in the storage modulus evolution, referred as point I on figure 3 *top*. Increasing the hydration degree yielded strätlingite, resulting from the dissolution of C_2S [10,11].

Adding 10 % gypsum to the cement reduced the length of the induction period significantly: rapid stiffening occurred about 3h30 after mixing for a gypsum-free binder versus 1h30 for a cement containing 10% of gypsum. Dissolution of the anhydrous phases and precipitation of hydrated phases was enhanced by the presence of gypsum. The presence of two peaks of temperature during the rapid stiffening step could be explained in the same manner as before, even though the amount of hydrated calcium monosulfoaluminate that formed was lower when the cement comprised 10% gypsum. From a mineralogical point of view, the presence of higher amounts of sulphate due to the dissolution of gypsum produced an assemblage containing mostly ettringite, small amounts of calcium

monosulfoaluminate hydrate, aluminum hydroxide and strätlingite [10,11].

3.2 Hydration of cements with a solution containing borate anions

The evolutions of the shear storage modulus G' , conductivity and heat released during hydration with a borated solution are compared in figure 4 (*top* and *bottom*) for cements containing 0 wt % and 10 wt % gypsum respectively.

Adding borates to the mixing solution strongly delayed the hydration of both cements.

The duration of the slow stiffening step was around 10h 30min for the gypsum-free CSA cement, instead of 3h 30min for the reference prepared with pure water. During this step, precipitation of very few amounts of an AFt type phase, containing sulfates and borates, and of an amorphous calcium borate compound was observed. From 10 h to 27h 30min after mixing, consolidation became more rapid (step III.a): the storage modulus G' raised up slowly and a first decrease in the paste conductivity was observed. Simultaneously, XRD and TGA analysis showed the precipitation of a small amount of hydrates (an AFt-type phase and aluminum hydroxide AH_3) and the dissolution of a small amount of anhydrous phases, as evidenced by the rise in temperature of the paste.

Stiffening process accelerated still further from 27h 30min and corresponded to the period where hydration accelerated (step III.b). During this last step, massive dissolution of anhydrous phases occurred, as shown by huge rise in temperature of the paste, and the precipitation of large amounts of hydrated phases was observed (an AFt type phase, hydrated calcium aluminate phase CAH_{10} , aluminum hydroxide, and strätlingite). The precipitation of these hydrates was responsible for the last decrease in the paste conductivity and for the huge increase in the storage modulus G' by greatly consolidating the network. Thus, mixing a CSA cement free from gypsum with a borated solution slowed down hydration greatly. Moreover, the massive precipitation of hydrates, which corresponded to the second stiffening step, occurred slowly and could be decomposed in two steps (III.a; III.b).

The retardation induced by borate ions increased still further when the cement comprised 10% gypsum. The slow stiffening step ended about 80 hours after mixing, compared to 1h 30min for the reference. During this step, very few amounts of anhydrous phases were dissolved, as shown by the low temperature rise. Very few amounts of an AFt-type phase and of aluminum hydroxide were observed by XRD and TGA. However, large amounts of an amorphous calcium borate

compound were evidenced by TGA (weight loss at about 70°C). The decrease in the paste conductivity and the cohesion gain of the paste during this step were mainly due to the precipitation of this compound. About 80h after mixing, the amorphous compound was destabilized and the rapid stiffening process began thanks to the massive precipitation of an AFt phase containing borates and sulfates, of aluminum hydroxide and of strätlingite, which was consecutive to the massive dissolution of the anhydrous phases. Under these conditions, the rapid stiffening step occurred in one step.

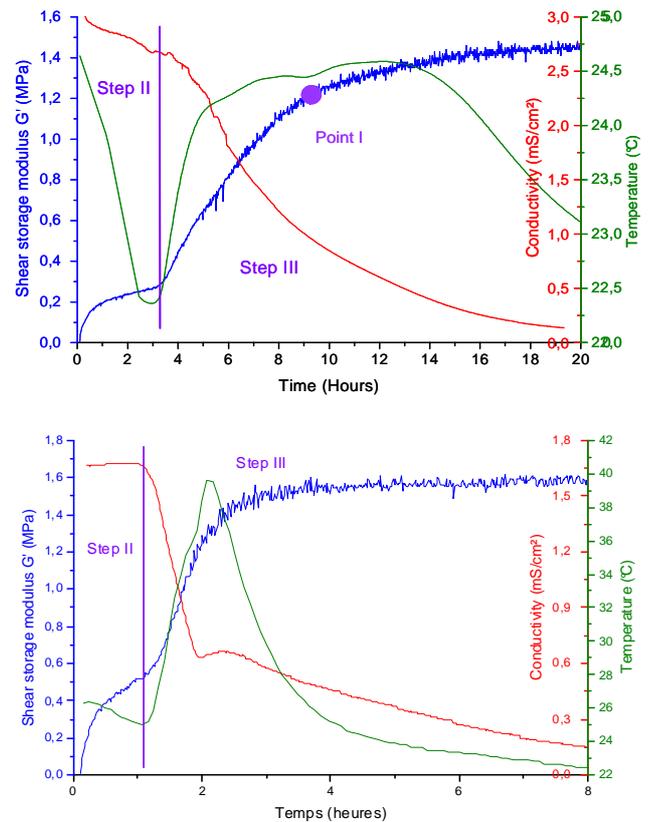


Figure 3: Evolution of the storage modulus, conductivity and temperature during hydration by pure water of a CSA cement free from gypsum (*top*) and of a CSA cement comprising 10% gypsum (*bottom*).

The retarding effect of borate anions on the hydration of CSA cements was attributed to the formation of an amorphous calcium borate compound with $C_2B_3H_8$ stoichiometry, as already postulated to explain the retarding effect of borate anions on OPC and calcium aluminate cements [5,12]. The formation of this compound would slow down ionic transfers that are needed for hydration of anhydrous phases. According to Casabone (XXXX), the amorphous calcium borate compound is stable within a pH range from 9 to 11 and within B/Ca molar ratios from 6 to 12.

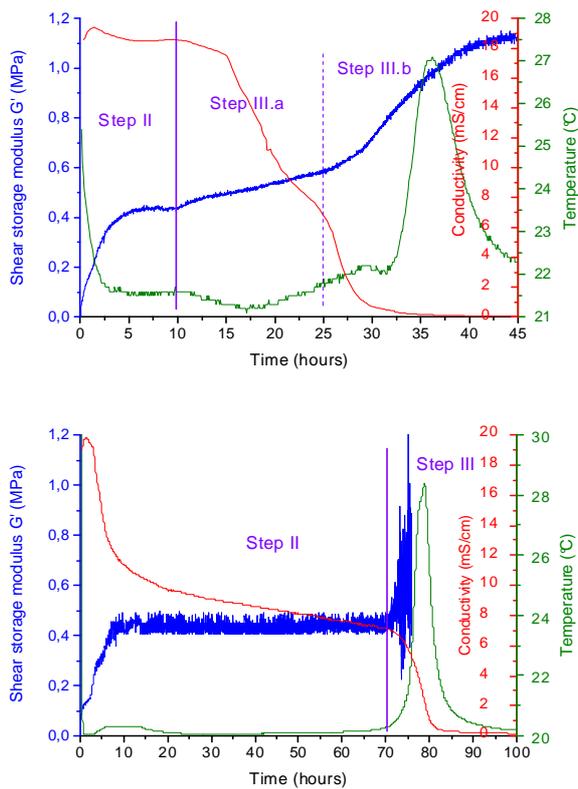


Figure 4: Evolution of the storage modulus, conductivity and temperature during hydration by a borated solution of a CSA cement free from gypsum (*top*) and of a CSA cement comprising 10% gypsum (*bottom*) (bottom figure is very noisy and will be redone)

Without any gypsum, the pore solution pH of the CSA cement rapidly increased from 11 (initial pH) to 12 at the end of the coagulation step, and 12.8 at the end of the slow stiffening step. Amorphous C₂B₃H₈

Résumé : Pour s'affranchir de l'influence de la température ambiante sur l'hydratation des ciments, une cellule spécifique a été spécifiquement conçue afin de suivre simultanément l'évolution des propriétés viscoélastiques, de la conductivité des pâtes de ciment et de la température. A titre d'application, l'hydratation de ciments sulfoalumineux par une solution boratée a été étudiée. Comme pour les ciments Portland, il est montré que les ions borate présentent une action retardatrice sur l'hydratation des ciments sulfoalumineux. L'amplitude de ce retard est cependant plus faible et dépend du taux de gypse du liant. La formation d'un borate de calcium amorphe, responsable de ce retard, ne semble pas participer de manière significative à la cohésion des pâtes de ciment.

¹ Nachbaur L. et al. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. *Cem. and Con. Res.*, 31, 183-192 (2001).

² Nonat A., Modeling hydration and setting of cement, *Ceramika/Ceramics*, vol. 92 (2005)

³ Benard P. et al, Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition. *J. of the Eur. Cer. Soc.*, 25, 1877-1883 (2005).

⁴ Alaoui A. et al, Experimental studies of hydration mechanisms of sulfoaluminate clinker, in *12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, Canada, (2007)

⁵ Ramachandran V.S. et al, Conduction Calorimetric Investigation of the Effect of Retarders on the Hydration of Portland Cement. *Therm. Acta*, 195, 373-387 (1992)

⁶ Roux, C., *Conditionnement par des Liants Hydrauliques de Concentrats Boratés Radioactifs*, Thèse de doctorat, Paris Sud-Orsay, France, (1989)

⁷ Wenda, R., Kuzel, H.J., Proc. 8th International Congress on the Chemistry of Cement Rio de Janeiro, 3, 31-38 (1983)

⁸ Bothe, J.V., Brown, P.W. Phase formation in the system CaO – Al₂O₃ – B₂O₃ – H₂O at 23 +/- 1 °C. *Journal of Hazardous Material B:63*, 199-210 (1997)

⁹ Ait-Kadi A. Et al, *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 80, 1166-1174 (2002).

¹⁰ Winnefeld F., Barlag S., Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulphate on the hydration of ye'elimite, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 101, 949-957 (2010)

¹¹ Berger S. et al, Influence of a thermal cycle at early age on the hydration of calcium sulfoaluminate cements with variable gypsum contents, *Cem. and Conc. Res.*, 41, 149-160 (2011)

¹² Casabonne, J.M. *Immobilisation des Radioéléments Provenant de Déchets Nucléaires Sous forme de Composés Insolubles ou Par Réactions d'Echanges dans une Matrice de Béton*, Thèse de doctorat, Dijon, Bourgogne, France (1987)

transitorily formed at the beginning of hydration, as shown by thermogravimetry analysis, but the high pH rapidly reached favoured its destabilization. However, because of the absence of gypsum, the precipitation of the AFt phase was rather slow at the beginning (step III.a), as it was the case for the reference. In contrast, when the cement comprised gypsum, the pore solution pH was buffered at a value close to 11 until full depletion of this phase, which occurred only after xx h. These pH conditions stabilized the amorphous calcium borate compound and hydration was greatly delayed. Once this compound was destabilized, the presence of sulfate ions in the pore solution seemed to favor a rapid precipitation of the AFt phase, as it was the case for the reference.

3. Conclusion

A conductivity and rheology coupled cell also comprising a thermocouple was successfully used to characterize the hydration of two CSA cements with varying gypsum contents by pure water or by a concentrated borate solution. When supported by mineralogical analysis, these three techniques revealed complementary to understand cements hydration. The real advantage of the cell was the possibility to collect data simultaneously, and so to avoid any bias resulting from the strong thermodependency of CSA hydration. As far as the hydration of CSA cements with borated solution is concerned, it was shown that, besides its retarding effect on hydration, the precipitation of the amorphous calcium borate compound gave poor cohesion to the cement paste.

Etude des propriétés rhéologiques du système Bentonite-Polyéthylène oxyde (PEO)

M. Gareche¹, N. Zeraibi¹, A. Allal², J.C. Dupin³ et F. Roby²

¹ Labo. Génie physique des Hydrocarbures. Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie. UMBB (Algérie)

² IPREM-EPCP, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, Pau 64053, (France)

³ IPREM-ECP, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, Pau 64053, (France)

Résumé : Les systèmes bentonite-polymères sont couramment utilisés dans la formulation des fluides de forage. Les propriétés rhéologiques de ces suspensions argileuses à base d'eau sont largement modifiées par la présence de polymères et de tensioactifs. Dans cet article, nous avons étudié le comportement rhéologique des suspensions de bentonite seules et en présence d'un polymère non ionique, le polyéthylène oxyde (PEO) de poids moléculaire 6000 g/mol. et pour différentes concentrations massiques. Notre objectif est d'une part, simuler le comportement des microstructures présentes dans le fluide (chaînes de polymères, particules en suspension, etc...) et d'autre part, déterminer l'impact de ce polymère sur les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite et plus particulièrement la contrainte seuil d'écoulement, caractéristique des fluides complexes viscoplastiques. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé un ensemble d'expériences croisées (rhéologie, pHmétrie, diffraction des rayons X) qui nous a permis de mieux comprendre le comportement rhéologique de la structure du système bentonite-PEO. Une bonne loi constitutive type phénoménologique à trois paramètres a été utilisée pour la corrélation des résultats expérimentaux.

Mots-clé : Rhéologie, Viscoélasticité, Bentonite, Polyéthylène oxyde, Fluide non Newtonien

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Dans les boues de forage à base d'eau (solutions aqueuses d'argiles et de polymères), l'argile est un produit texturant et viscosifiant qui est associée à des polymères pour permettre au fluide de forage de remplir les fonctions principales multiples: transporter les déblais rocheux en surface, maintenir une pression au droit de la formation rocheuse, lubrifier et refroidir l'outil; pour assurer le bon déroulement des opérations de forage. L'influence des interactions interparticulaires sur les propriétés rhéologiques a largement été étudiée dans des systèmes comme les fluides de forage ou fluides modèles [1-4]. En effet, les nanoparticules constituants principalement les suspensions considérées, présentent un rapport surface/volume très important, qui devrait théoriquement augmenter de façon générale toutes leurs propriétés physiques (viscosité, module). Dans le cas des argiles, qui sont constituées de nano-plaquettes chargées, nous aurions la possibilité d'avoir une gélification du mélange et donc une contrainte seuil élevée. Malheureusement, la dispersion de ces plaquettes est problématique et les propriétés obtenues sont médiocres. Ainsi un axe fort de recherche porte sur l'amélioration des

propriétés de ces argiles par ajout de polymères [5,6], en vu d'adapter la composition du fluide aux conditions de forage et réussir l'opération elle-même.

Notre objectif est de nous focaliser sur les mélanges eau-argile-polymère en s'intéressant particulièrement à l'influence du polyéthylène oxyde (PEO) de poids moléculaire 6000 g/mol. sur la rhéologie des suspensions de bentonite pour mieux comprendre le lien de la structure de ces suspensions de via la contrainte seuil, la viscosité et les modules viscoélastiques.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Bentonite

L'argile utilisée est la bentonite calcique (B3378). Sa composition moyenne est (% massique) : SiO₂-48.35, Al₂O₃-12.15, Fe₂O₃-8.26, CaO-6.68, MgO-5.47, Na₂O-3.65, K₂O-2.39. Elle possède une surface spécifique de 39.3 m²/g et une capacité d'échange cationique de 0.88 meq/g, un pH=9 et une masse volumique de 2.4g/cm³.

2.2. Polyéthylène oxyde

Le PEO est un polymère de la famille des polyéthers. Les unités d'éthylène (CH₂-CH₂)

constituent les parties hydrophobiques du polymère et l'atome d'oxygène forme la partie hydrophile du PEO. Cet arrangement hydrophile, hydrophobe est responsable des propriétés particulières de ce polymère, et notamment de sa solubilité dans l'eau.

Pour ce travail, nous avons sélectionné un PEO de masse 6000 g/mol. avec une masse volumique 1173 kg/m³, un rayon de giration de 30 Å et un nombre de monomères par chaîne de 136.

2.3. Préparation des suspensions

Des suspensions de mélanges eau-bentonite-PEO, ont été préparées en adoptant le protocole expérimental suivant: à la quantité d'eau distillée préfixée, on ajoute d'abord, intimement la masse de la poudre bentonite préfixée à 6%. Après un temps d'agitation le PEO est introduit intimement dans la suspension de base de bentonite correspondant aux concentrations voulues. L'homogénéisation est obtenue par agitation pendant 48 h.

Avant d'effectuer les mesures rhéologiques sur le rhéomètre à contrainte imposée SR-5000, chaque échantillon est agité préalablement jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène. Cela permet d'assurer une très bonne reproductibilité des mesures.

3. Résultats et discussions

3.1. Rhéologie de la susp. de bentonite de base

La Figure 1 présente la courbe d'écoulement à l'équilibre et l'évolution de la contrainte seuil pour la suspension de bentonite de base de concentration massique 6%. Nous remarquons l'existence d'un seuil d'écoulement aux faibles vitesses de cisaillement et un comportement rhéofluidifiant au-delà de la contrainte seuil. C'est donc un fluide non-newtonien, type rhéofluidifiant à contrainte seuil d'écoulement.

Durant la phase de montée en contrainte, l'écoulement peut être décomposé en 3 états.

Etat 1: Quand la contrainte de cisaillement est inférieure au "seuil d'écoulement apparent", les suspensions de bentonite ont un comportement de type solide. Il n'y a pas d'écoulement. Le seuil d'écoulement dépend de la concentration massique en bentonite. L'existence du seuil d'écoulement est associée à l'existence des forces de Van Der

Waals, qui favorisent la formation de floques ou d'agrégats de particules et qui provoquent une résistance à l'écoulement [7].

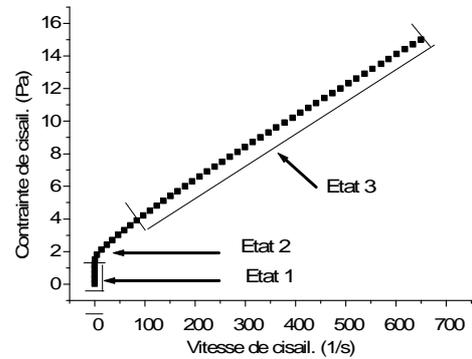


FIG. 1- Décomposition de la courbe d'écoulement en charge pour la susp. de bentonite de concentration massique 6%.

Etat 2: Pendant cette phase, les liaisons ioniques et électrostatiques entre les particules et les agrégats de particules se brisent progressivement. Güven [8] décrit ce phénomène par une succession de ruptures et de reformation de liaison sous l'effet de la contrainte de cisaillement. Des transferts d'énergie peuvent s'effectuer durant la rupture et la reconstitution des liaisons. Lorsqu'elles se brisent, le gradient de vitesse augmente et la viscosité diminue. Inversement, lorsqu'elles se reforment, le gradient de vitesse diminue et la viscosité augmente. De plus, à faible gradient, l'arrangement des particules est favorisé par le mouvement brownien [9], c'est à dire une diffusion des éléments en suspension d'une zone de forte concentration vers une zone de faible concentration. Des études plus récentes [10,11] attribuent aussi cet état au cisaillement non homogène.

Etat 3: Quand la contrainte de cisaillement est suffisante pour maintenir un écoulement, le gradient de vitesse augmente brusquement. Le matériau se fluidifie rapidement. Les agrégats, pendant la première phase; ont été pratiquement tous détruits et les particules s'orientent selon les lignes de courant.

3.2. Rhéologie des suspensions bentonite-PEO

3.2.1. Etude en cisaillement simple

Le comportement rhéologique de la suspension de bentonite de base (6%), en présence du polymère (PEO) de concentrations massiques variables

(0.7%, 1%, 2% et 3%) demeure pratiquement rhéofluidifiant à contrainte seuil d'écoulement (fig. 2). Toutefois, le PEO entraîne globalement, la diminution de la viscosité apparente et la contrainte seuil d'écoulement du mélange.

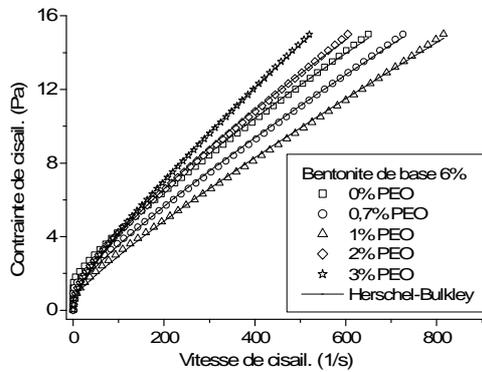


FIG. 2- Modélisation de la courbe d'écoulement du système bentonite-PEO par le modèle H-B.

Dans cette étude, le modèle de Herschel-Bulkley (H-B) [12] est utilisé pour la corrélation de nos résultats expérimentaux en cisaillement simple et l'analyse des propriétés rhéologiques du système bentonite-PEO. Ce modèle donne une contrainte de cisaillement de la forme suivante: $\tau = \tau_c + K \gamma^n$

où γ est la vitesse de cisaillement et les paramètres rhéologiques du modèle à identifier sont : τ_c est la contrainte seuil d'écoulement (Pa), K est la consistance, n est l'indice d'écoulement et μ_{HB} est la viscosité au fort cisaillement (Pa.s).

3.2.2. Discussion

La fig. 3 illustre l'évolution des paramètres du modèle rhéologique H-B en fonction de la concentration massique en PEO. Une légère réduction de la contrainte seuil (τ_c) est observée, accompagnée d'une baisse significative de la viscosité au cisaillement infini (μ_{HB}), quand la quantité de polymère sur la surface augmente. Au-delà d'une concentration polymérique de 1% en PEO, τ_c est essentiellement constante alors que μ_{HB} augmente de façon significative. Ce dernier effet est dû à l'augmentation de la phase continue de la viscosité par la présence du polymère. Des observations similaires ont été rapportées par Rossi et al. [4,13,14] sur des suspensions de Na^+ montmorillonite (5%) en présence de polymère non ionique (PEO de poids moléculaire 4000 g/mol.). Par conséquent, la présence du PEO fait

diminuer l'interaction entre les particules d'argile (plus rigide) au profit des interactions particules-additif (moins rigide) qui explique la chute de τ_c .

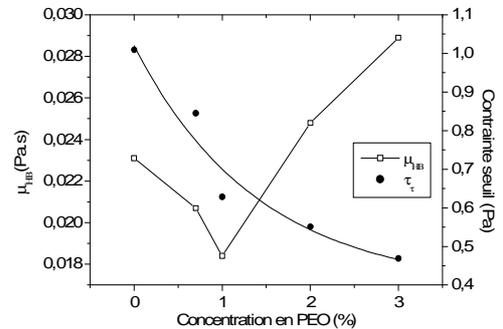


FIG.3- Evolution des paramètres du modèle de H-B

3.2.3. Etude en régime dynamique

En régime dynamique, nous avons effectué des essais de balayage en fonction du temps, afin de regarder l'influence de la concentration en PEO sur les cinétiques de gélification de nos suspensions de mélange.

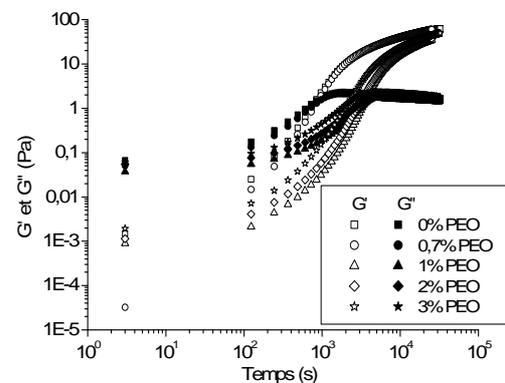


FIG.4- Cinétique de gélification en fonction de la concentration en PEO pour une suspension de bentonite 6%.

Des mesures de l'évolution temporelle des modules viscoélastiques G' et G'' ($\omega=1$ rad/s) pour des déformations très faibles ont été enregistrées durant huit heures en moyenne (fig. 4). On constate que le système le plus dilué gélifie le moins vite. Le temps de gel a été déterminé pour chaque système correspondant à l'instant où $G'=G''$ [15].

L'analyse de la table 1, montre l'évolution du temps de gélification en fonction de la concentration du mélange bentonite-PEO. Ce

temps de gel reste toujours supérieur à celui de la suspension de base, tout en passant par un optimum correspondant à la concentration critique (1%). Ainsi, on peut dire que le PEO-6000 ralentit la cinétique d'agrégation du système. Des études similaires récentes sur les suspensions de laponite en présence de PEO de poids moléculaire faible ont été obtenues par Mongondry [16].

Table 1. Temps de gélification des susp. bentonite-PEO

Systèmes	Bentonite + PEO					
	Conc. PEO (%)	0	0,7	1	2	3
T_{gel} (s)	800	843	3363	3004	2163	

Deux comportements rhéologiques caractéristiques sont alors observés: Le premier est celui, correspondant aux concentrations inférieures à 1% où les particules d'argile n'interagissent pas entre elles directement ou par l'entremise du polymère. La répulsion électrostatique étant forte, le PEO choisi alors, entre l'une ou l'autre des particules en s'adsorbant sans pouvoir les ponter. Dans ce cas, le PEO permet de stabiliser les particules d'argile. Le second comportement, au delà de la concentration critique, où le temps de gel commence à décroître sans toutefois dépasser celui de la suspension de base (800 s). On pourra penser qu'il y a apparition possible du phénomène de pontage entre les particules d'argile qui favorise la floculation du système tout en augmentant la concentration du polymère. Ces chaînes de polymère adsorbées à la surface de la particule peuvent interagir avec celles qui sont en solution ou si la chaîne est suffisamment longue et la saturation des particules non saturée, elles peuvent s'adsorber sur plusieurs particules à la fois.

4. Analyse par diffraction des rayons X

Pour mieux comprendre la structure du système, une analyse par diffractions des rayons X de nos échantillons bentonite-PEO, séchés à la température ambiante sous la hôte a été effectuée sur le diffractomètre Inel XRG-3000 utilisant une radiation CuK filtrée par du fer (source à 40 kV et 20 mA) a révélé les distances interfoliaires correspondant au premier pic de la raie (001) suivantes: 11.80Å, 13.83Å, 14.03Å, 17.57Å, 17.57Å, correspondant respectivement aux concentrations en PEO: 0%, 0.7%, 1%, 2% et 3%.

Nous pouvons remarquer une augmentation de la distance interfoliaire pour le système bentonite-PEO. En étant prudent et en tenant compte des résultats rhéologiques, nous pouvons penser que les molécules de PEO-6000 s'adsorbent et diffusent dans l'espace interfoliaire grâce à la présence de l'eau (double couche) et à l'échange ionique [17]. Le mécanisme envisagé possible est le suivant: pour des faibles concentrations en polymère (\leq à 1%), les chaînes adsorbées auront une configuration aplatie de telle sorte que le polymère ne dépasse pas la longueur d'écrantage de la particule. Dans ce cas la répulsion électrostatique continuera à imposer la stabilité du système. Si nous augmentons un peu la concentration en polymère ($>$ 1%), la conformation aplatie des chaînes n'est plus possible du fait de l'augmentation du nombre de polymère adsorbé. L'épaisseur des polymères sur la surface des particules de bentonite devient alors supérieure à la couche de Debye où les répulsions électrostatiques perdent rapidement de leur force. Aussi la probabilité de pontage de particules par une chaîne de polymère devient beaucoup plus forte, si les surfaces ne sont pas saturées en polymère, entraînant ainsi, la floculation de la suspension (la distance interfoliaire est pratiquement stable, alors que le temps de gel commence à décroître).

5. Conclusion

Dans cette étude, nous avons montré l'influence du PEO sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite. Les résultats obtenus, permettent de conclure que d'une part, ce polymère ayant une affinité pour les particules de bentonite ralentit leurs cinétique d'agrégation (formation de gel) et réduit pratiquement les propriétés rhéologiques (τ_c , μ , G' et G'') des suspensions de bentonite et d'autre part, l'analyse par diffraction des rayons X a révélé que le PEO peut adopter divers mécanismes possibles: adsorption à la surface des particules de bentonite, diffusion dans l'espace interfoliaire d'argile ou alors pontage entre les particules favorisant la floculation.

References

- [1] Almedar A. et Gungor N. *J. of materials sci.*, 40, 171-177 (2005).
- [2] Manoratne C. H. et al. *J. Electrochem. Sci.*, 1, 32-46 (2006).

- [3] Ogata, O., Kawakage, S. and Ogihara, T. *Polymer* vol. 38, N° 20, 5115-5118 (1997).
- [4] Rossi, S., luckham, P. F. and Tadros, T. *Colloids surf. A* 215, 1-10 (2003).
- [5] Lagaly, G. and Ziesmer, S. *Polymer sci.* 284, 947-956 (2006).
- [6] Menezes, R.R., Marques, L.N. *Applied Clay Science* 49, 13-20 (2010).
- [7] Guzik, J. M., Pantet, A., et Monnet, P. *Les cahiers de rhéologie*, vol. 13, n° 1-2, 150-159 (1994).
- [8] Guven, N. *C.M.S workshop lectures*, volume 4 clay water interface and its rheological implication, 2-79 (1992).
- [9] Guven, N. *C.M.S workshop lectures*, volume 4 clay water interface and its rheological implication, page 81-125, 1992.
- [10] Coussot, P., Raynaud, J.S., Bertrand, F., Moucheron P., Guilbaud, J.P., Huynh, H.T., Jarny, S., and Lesueur, D. *Phys. Rev. Lett.* 88, 218301 (2002).
- [11] Varnik F., Bocquet L., Barrat J.L. and Berthier, L., *Phys. Rev. Lett.* 90, 095702 (2003).
- [12] Herschel W.H., Bulkley R. *Kolloid Zeitschrift* 39, 291-300 (1926).
- [13] Rossi, S., luckham, P. F., Green, N., and Cosgrove, T. *Colloids and surf. A* 215, 11-24 (2003).
- [14] Rossi, S., luckham, P. F., and Tadros, T. *Colloids surf. A* 201, 85-100 (2002).
- [15] Tung, C.Y.M., and Dynes, P. J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 569-574 (1982).
- [16] Mongondry, P., Nicolai, T., and Tassin, F. *Journal of col. and interface sci.*, 275, 191-196 (2004).
- [17] Shen, Z., Simon, G.P. and Cheng, Y.B. *Polymer* 43, 251-4260 (2002).

Study of the rheological properties of the system Bentonite-Polyethylene oxide (PEO)

The bentonite-polymer systems are usually used in the formulation of the drilling fluids. The rheological properties of these clay suspensions in the water are widely modified by the presence of polymers and surfaces-actives agents. In this article, we studied the rheological behaviour of the only bentonite suspensions and in the presence of non ionic polymer, the polyethylene oxide (PEO) of molecular weight 6000 g/mol. for varying mass concentrations (0.7%, 1%, 2% and 3%). Our objective is on one hand, to simulate the behaviour of the present microstructures in the fluid (chains of polymers, particles in suspension, etc...) and on the other hand, to determine the impact of this polymer on the rheological properties of the bentonite suspensions and more particularly the yield shear stress, characteristic of the viscoplastic fluids. To reach this objective, we used a set of crossed experiences (rheology, pHmetry, X-rays diffraction) which has us allowed to understand the rheological behaviour of the structure for the bentonite-PEO system. A good phenomenological law in three parameters was used to correlate the experimental results.

Caractérisation et modélisation mésoscopique de films de latex adhésifs

François Tanguy¹, Lalaso Mohite², Dietmar Auhl², Johan T. Padding², Anke Lindner³, Costantino Creton¹

¹Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, ESPCI ParisTech, France

²Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences, Université catholique de Louvain, Belgique

³Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, ESPCI ParisTech, France

Résumé : Les problématiques environnementales actuelles visant à limiter les émissions de Composés Organiques Volatiles (COV) dans les produits chimiques, favorisent le développement et l'utilisation de latex, notamment pour la fabrication de films auto-adhésifs. Les latex sont des suspensions aqueuses de particules de taille contrôlée mesurant quelques centaines de nanomètres. L'évaporation de l'eau dans les latex permet d'assembler les particules pour former des films minces et transparents, en conservant une partie de la structure initiale des particules. Les films ainsi obtenus offrent des propriétés différentes de ceux issus de produits synthétisés en solution. Cette étude porte sur les relations structure-propriétés et sur la modélisation de tels films d'adhésifs sensibles à la pression (Pressure Sensitive Adhesives, PSAs). Une caractérisation détaillée des propriétés rhéologiques dans le domaine linéaire et non-linéaire a été réalisée. Deux modèles ont été étudiés pour comprendre les paramètres régissant les propriétés des matériaux étudiés.

Mots-clé : adhésifs, polymères, acrylates, modélisation, décollement

1. Introduction

L'objectif de cette étude est de faire le lien entre la structure des films et leurs propriétés mécaniques et adhésives, notamment dans le cas des adhésifs autocollants de type PSAs (Pressure Sensitive Adhesives) obtenus lors de la coalescence de particules de latex. La polymérisation en émulsion permet d'obtenir des latex, composés de particules (150-500 nm, cf fig. 1) qui, lors du séchage, forment des interfaces complexes car diffuses et lieu de multiples enchevêtrements et interactions dynamiques. L'effet de la structure de ces interfaces entre particules sur les propriétés mécaniques macroscopiques du film reste mal comprise et est l'objet de cette étude.

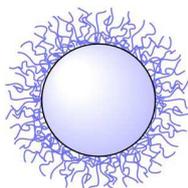


Fig 1 : Schéma représentatif d'une particule de latex

2. Synthèse des polymères et obtention des films

Nous nous sommes intéressés à des copolymères acryliques, composés majoritairement de n-butyl acrylate (fournissant une chaîne principale à faible

température de transition vitreuse) et d'acide acrylique en faible proportion (2% massique) pour obtenir une meilleure adhésion et optimiser les propriétés élongationnelles [1,2]. La synthèse a été effectuée par nos partenaires de DOW Chemical Company. La technique de polymérisation radicalaire en émulsion utilisée a permis d'obtenir dans chaque particule des polymères faiblement branchés, de masse molaire moyenne élevée ($M_w = 650 \text{ kg/mol}$ à 1570 kg/mol) (cf Tab 1).

Polymère	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Ip	d _{particules} (nm)
A1570	611	1572	2.57	400
A1070	466	1065	2.28	403
A650	298	651	2.18	400

Tab. 1 : Masses molaires et indices de polydispersité des polymères synthétisés.

Les latex obtenus par cette voie sont ensuite séchés pour obtenir des films solides. Ce séchage se fait à partir d'un dépôt de solution latex sur un substrat (verre ou silicone) à température ambiante, et se décompose en trois étapes décrites dans le schéma ci-dessous.

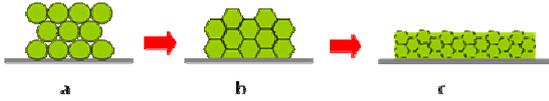


Fig. 2 : Etapes de la formation de films de latex

Dans un premier temps (Fig. 2a), l'eau commence à s'évaporer, ce qui permet aux particules de se rapprocher et de former un empilement compact de sphères. Quand l'eau s'est complètement évaporée (Fig. 2b), les particules se déforment pour combler les espaces vides entre elles. La dernière étape (Fig. 2c) est la coalescence des particules et la diffusion des chaînes de polymères entre particules voisines. C'est cette diffusion qui donne sa cohésion au film.

Le film après séchage semble conserver une structure de type «nid d'abeille»[3] en particulier par la présence d'acide acrylique hydrophile en excès dans la zone des interfaces. Cette morphologie influe sur les propriétés mécaniques des films et doit donc être prise en compte lors de modélisations à l'échelle mésoscopique.

2. Méthodes d'analyse des propriétés rhéologiques

Les propriétés viscoélastiques linéaires de nos polymères ont été caractérisées avec un rhéomètre ARES (TA) à déformation imposée en géométrie plan-plan. L'étude a porté sur une gamme de fréquence de 10^2 rad/s à 10^{-2} rad/s et de températures comprises entre 30°C et 90°C. Les propriétés non-linéaires ont été caractérisées par un test de déformation élongationnelle uniaxiale en géométrie de cylindres contra rotatifs (SER - AntonPaar) pour des taux de déformation de $0.01s^{-1}$ à $1s^{-1}$ à 30°C.

3.2 Modélisation des propriétés mécaniques

Les tests de rhéologie élongationnelle ont été utilisés pour être comparés à un modèle mécanique pouvant prendre en compte la viscoélasticité de nos polymères et le durcissement modéré observé à grande déformation. Nous avons choisi le modèle introduit par Deplace et al.[4], consistant à introduire un terme de durcissement du modèle hyperélastique de Gent[5] dans un modèle de Solide Linéaire Standard (SLS) (cf fig. 6).

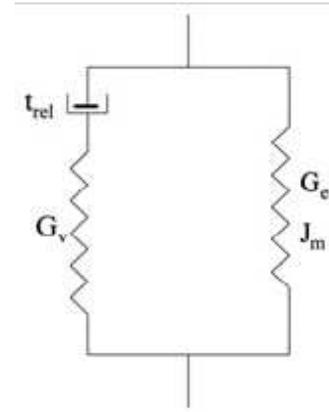


Fig. 6 : Schéma du modèle viscoélastique utilisé proposé par Deplace et al. [4].

Une prédiction de la courbe contrainte-déformation uniaxiale peut être obtenue en additionnant le terme du modèle SLS et le terme de Gent :

$$\sigma_N(\lambda) = \sigma_{N,v}(\lambda) + \sigma_{N,e}(\lambda)$$

où

$$\sigma_{N,v}(\lambda) = \frac{2G_v D_e}{1 - 2D_e} \left(1 - \exp\left(-\frac{1 - 2D_e}{D_e}(\lambda - 1)\right) \right) + \frac{G_v D_e}{1 + D_e} \left(1 - \exp\left(-\frac{1 - 2D_e}{D_e}(\lambda - 1)\right) \right)$$

et

$$\sigma_{N,e}(\lambda) = \left(\frac{G_e}{1 - \frac{\lambda^2 + 2/\lambda - 3}{J_m}} (\lambda^2 - 1/\lambda) \right) \cdot \lambda^{-1}$$

Dans cette expression, G_v est le module initial de la partie viscoélastique, D_e est le nombre de Deborah (produit du temps de relaxation de la composante visqueuse et du taux de déformation), G_e est le module de cisaillement de la composante élastique et J_m la valeur maximale admise pour le premier invariant en déformation, issu du modèle de Gent. Ce modèle a l'avantage de n'utiliser que quatre paramètres, liés aux propriétés mécaniques de nos polymères.

Pour une vitesse de déformation donnée, le modèle est en accord quantitatif avec les résultats expérimentaux (cf fig.7), mais lorsque le taux de déformation est modifié il est impossible d'obtenir un fit quantitatif avec le même jeu de paramètres.

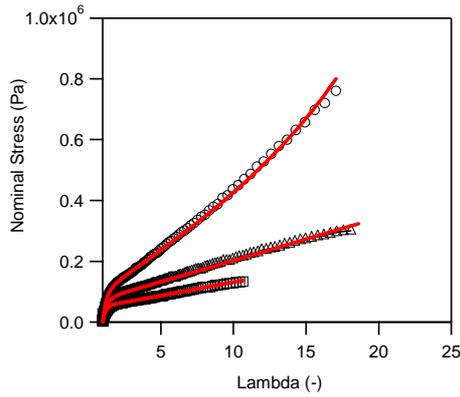


Fig. 7 : Déformation uniaxiale pour un taux de déformation de $0.1s^{-1}$ pour les matériaux A1570(cercles) A1070 (triangles) and A650 (carrés). En rouge : fit obtenu avec le modèle de Déplace et al. [4].

Polymère	Ge(Pa)	Gv(Pa)	Jm	De
A1570	33119	119530	1266	0.177
A1070	14911	91101	Inf	0.19
A650	9120	87413	Inf	0.155

Table 2 : paramètres de fit obtenus pour les expériences décrites sur la fig. 7.

Pour un taux de déformation de $0.1s^{-1}$, les paramètres de fit obtenus (cf tab. 2) sont cohérents avec les paramètres obtenus par rhéologie linéaire. Le matériau A1570 présente un durcissement modéré à grande déformation, ce qui est pris en compte par la valeur élevée de J_m . Pour A1070 et A650, aucun durcissement n'est observé, en accord avec une valeur infinie du J_m .

3.2 Modélisation mésoscopique

Une nouvelle approche pour modéliser nos polymères consiste à prendre en compte la structure et l'interpénétration des particules de latex après séchage[7]. Le modèle développé considère chaque particule de latex comme unité propre, avec une déformation et une interpénétration possibles avec les particules voisines (voir fig. 7). Chaque particule est caractérisée par un vecteur r définissant sa position, et un vecteur e définissant son extensibilité. La probabilité de distribution du centre de masse à l'équilibre thermodynamique P_{eq} peut alors s'écrire :

$$P_{eq}(r, e) \propto \exp \left[-\frac{A_{mf}(r, e)}{k_B T} \right]$$

où A_{mf} est le potentiel des forces appliquées à la particule. Nous décomposons ce potentiel de la manière suivante :

$$A_{mf} = \sum_i \varphi^{ext} + \sum_{i < j} [\varphi^{rep} + \varphi^s]$$

où φ^{ext} correspond au potentiel lié au caractère extensible de la particule, φ^{rep} aux forces répulsives entre particules et φ^s le potentiel lié à l'attraction entre les groupes polaires des particules.

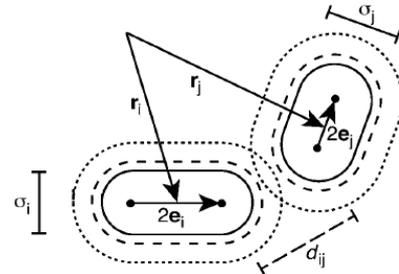


Fig. 7: Chaque particule de latex est représentée par un cylindre hémisphérique localisé en r , avec une orientation et une extension caractérisées par e . Les interactions sont régies par la distance d_{ij} entre deux particules. Le diamètre σ_i d'un cylindre décroît avec e_i afin de conserver le volume de la particule [6].

Ce modèle est en accord semi-quantitatif avec les résultats expérimentaux obtenus dans le domaine linéaire et en déformation uniaxiale. Des études sont en cours pour incorporer ce type de modèle dans un code éléments finis pour simuler la déformation d'une couche d'adhésif lors de son décollement. La simulation d'expériences de probe-tack[7] devrait permettre d'étudier la transition entre les différents mécanismes de décollement. Ceux-ci dépendent directement des propriétés viscoélastiques du film, et notamment du module dynamique $G'(\omega)$ et la dissipation déterminée par $\tan \delta(\omega)$ [8].

4. Conclusion

Une caractérisation rhéologique détaillée couplée avec des modèles mécaniques ou mésoscopiques permet de définir et d'identifier les paramètres principaux pilotant les propriétés mécaniques de nos polymères. Nous pouvons ainsi étudier l'effet de changements de paramètres expérimentaux ou de paramètres matériaux sur la transition entre les différents mécanismes observés lors du décollement d'un adhésif.

5. Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du Projet intégré MODIFY(228320) du 7ème programme cadre de la communauté Européenne.

- [1] M. do Amaral, A. Roos, J.M. Asua, C. Creton, *J. Coll. Int. Sci.*, 281, 325 (2005).
- [2] A. Lindner, B. Lestriez, S. Mariot, C. Creton, T. Maevis, B. Lüthmann, R. Brunner, *J. Adhes.*, 82, 267 (2006).

- [3] Celine Arnold, Fabrice Thalmann, Carlos Marques, Pascal Marie, and Yves Holl, *J.Phys.Chem.B* 114, 9135 (2010).
- [4] F. Deplace et al., *Soft Matter*, 5, 1440–1447 (2009).
- [5] A.N. Gent, *Rubber Chem. And Tech.*, 69, 59-61 (1996).
- [6] J. T. Padding, L.V. Mohite, D. Auhl, W. J. Briels and C. Bailly *Soft Matter*, 7, 5036–5046 (2011).
- [7] Lakrout, H.; Sergot, P.; Creton, C. *J. Adhes.*, 69, 307-359 (1999).
- [8] F. Deplace, C. Carelli, S. Mariot, H. Retsos, A. Chateauinois, K. Ouzineb, and C. Creton, *J. Adhes.*, 85, 18–54 (2008).

Etude des réactions d'échange entre des huiles silicones type PDMS fonctionnalisées « hydroxy » et les alcoxydes de titane $Ti(OR)_4$

L. Autin¹, P. Cassagnau¹, A. Seggio², V. Monteil², R. SpitzMonteil²

¹Ingénierie des Matériaux Polymères IMP@Lyon1

²Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymère et Procédés, équipe LCPP

Résumé : Le tétrabutoxyde de titane est impliqué dans de nombreuses réactions de polymérisation. Il est aussi utilisé dans les réactions de type sol-gel en présence d'alcoxydes de silane. Nous nous attachons à comprendre les réactions d'échange ayant lieu entre un polydiméthylsiloxane hydroxylé et un alcoxyde de titane. La rhéologie est un outil particulièrement adapté et simple d'utilisation pour l'étude d'un tel cas. L'objectif de ce travail est donc de préciser ces mécanismes réactionnels à partir de mesures rhéologiques combinées avec des caractérisations RMN.

Mots-clé : Alcoxyde de titane, Polydiméthylsiloxane, Polycondensation, Rhéologie

1. Introduction

Les alcoxydes de titane sont impliqués dans beaucoup de réactions chimiques, notamment, lors de la synthèse des polyesters comme par exemple la polymérisation par ouverture de cycle des caprolactones [1]. De plus, ils sont largement utilisés comme précurseurs des réactions sol-gel. De nombreux matériaux hybrides siloxane-oxyde ont été ainsi synthétisés en utilisant notamment des tétra-alcoxydes de silane ($Si(OR)_4$) ou des PDMS fonctionnalisés hydroxy. [2]

Les travaux présentés ici portent sur l'étude des réactions chimiques ayant lieu lors de la mise en contact d'un PDMS hydroxylé et d'un alcoxyde métallique, $Ti(OR)_4$. Il s'agit donc de préciser ces mécanismes réactionnels à partir de mesures rhéologiques combinées avec des analyses RMN. L'intérêt de l'étude réside dans le fait que ce type de mécanisme n'a jamais été clairement décrit dans la littérature.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Préparation des échantillons

Le polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisé est fourni par la société Bluestar Silicones. Il est utilisé sans purification et ni modifications supplémentaires.

L'étude est réalisée sur deux PDMS fonctionnalisés OH de masses molaires différentes. Le composé le plus utilisé est une huile silicone de masse molaire $M_w=80000g/mol$ et de viscosité $\eta_0=14Pa.s$, et

sera nommé PDMS1. Les caractéristiques de la deuxième huile testée sont les suivantes : $M_w=10000g/mol$ et $\eta_0=0.1Pa.s$, et sera nommé PDMS2.

Les masses molaires moyennes ont été déterminées par SEC (PL-GPC50 Plus, Polymer-Laboratories, A Varian, Inc., éluant: Toluène, température: 40°C, détecteur: RI). La concentration en OH terminaux est donnée par le fournisseur, c'est-à-dire 0.0365mmol OH/g et 0.56mmol OH/g pour l'huile la plus longue et l'huile la plus courte respectivement.

Les comportements rhéologiques des deux huiles silicone utilisées sont tracés dans la Fig1.

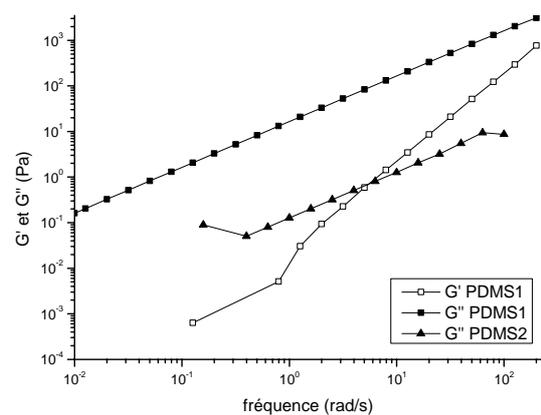


Figure1. Comportement viscoélastique des échantillons de PDMS1 et PDMS2, G' et G'' en fonction de la fréquence. $T=25^\circ C$

L.Autin, P.Cassagnau, A.Seggio, V.Monteil, R.Spitz. *Rhéologie*, Vol (2011)

Deux alcoxydes de titane sont alors ajoutés aux huiles précédemment décrites: le tétrabutoxyde de titane $Ti(OBu)_4$ fourni par Strem Chemicals et le tétraisopropoxyde de titane $Ti(OiPr)_4$ fourni par Sigma-Aldrich. Ces produits ont été utilisés sans purifications mais ont été toutefois conservés sous Argon.

Il est important de noter que le $Ti(OBu)_4$ se présente sous une forme d'oligomère (trimère) alors que $Ti(OiPr)_4$, en raison d'un encombrement stérique plus important des ligands portés par le titane, se présente sous forme monomérique.

Lors de cette étude, différentes quantités d'alcoxyde de titane ont été mélangées aux huiles silicones afin de faire varier le ratio $r = [Ti]/[OH]$. $r=0.16 ; 0.33 ; 0.50$ et 1.

2.2. Rhéologie

Les mesures rhéologiques ont été réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée AR2000, T.A Instruments. Le dispositif de sollicitation en cisaillement est un ensemble plan-plan, dont la température, fixée à 25°C, est contrôlée par un plan Peltier. Tous les essais sont menés sous azote afin d'éviter une éventuelle hydrolyse du composé. [3].

Après détermination du domaine de viscoélasticité linéaire, la contrainte de mesure pour tous les échantillons est fixée à 50Pa et la fréquence angulaire à 6.28rad/s pour la mesure de la cinétique de réaction.

Le comportement rhéologique du matériau en fin de réaction (après 25h sous azote) est également étudié afin de connaître son comportement viscoélastique. Pour cela, un balayage de G' et G'' en fonction de la fréquence (10^{-2} à 100rad/s) est réalisé.

Pour tous les essais effectués par la suite, on suppose que l'alcoxyde de titane est parfaitement dispersé dans l'huile, c'est-à-dire nous supposons que la réaction est conduite en milieu homogène.

2.3. RMN ^{29}Si et 1H .

La réaction entre le PDMS hydroxylé et le tétrabutoxyde de titane a été également caractérisée par RMN ^{29}Si et 1H .

Notamment, la RMN ^{29}Si permet de mettre en évidence la disparition du signal caractéristique des extrémités de chaîne Si-OH lorsque le PDMS est en présence de $Ti(OBu)_4$ ($r=0.16$ ou 0.33) et cela pour trois conditions d'analyse : sans solvant de solubilisation (DMSO en tube co-axial), en solvant polaire ($CDCl_3$) ou en solvant apolaire (Toluène D_8).

La RMN 1H permet de suivre la formation de butanol lors de la réaction entre l'extrémité de chaîne Si-OH et $Ti(OBu)_4$.

Dans cette partie, seule l'huile de faible viscosité, PDMS2, est étudiée ($\eta_0=0.1Pa.s$).

3. Résultats

3.1 Etude des propriétés viscoélastiques en fonction des différents paramètres

Dans un premier temps, une étude sur l'influence de la longueur de l'huile est étudiée et ce pour un rapport $r = [Ti]/[OH]=0.33$.

On mesure les modules G' et G'' en fonction de la fréquence 25h après la mise en contact des deux composés.

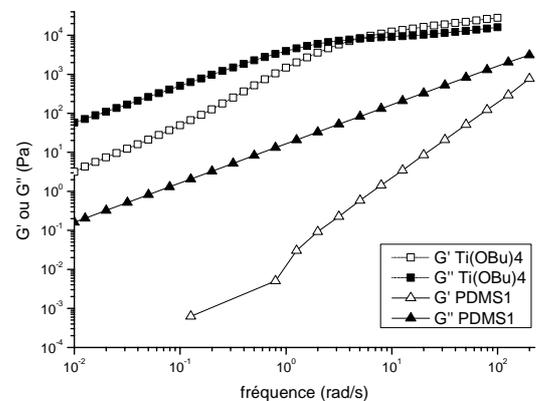


Figure2. Modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire pour le PDMS1+ $Ti(OBu)_4$ $r=0,33$.

D'une façon générale, le comportement rhéologique montre une augmentation de la masse molaire du PDMS initial avec une trainée de hautes masses molaires.

Ceci est confirmé par le diagramme cole-cole de la Fig3 montrant un deuxième domaine de relaxation aux faibles fréquences. Deux populations sont donc observées : une fortement majoritaire issue de l'allongement des chaînes et une deuxième, minoritaire dont on peut supposer qu'elle provient de structures en étoiles des chaînes.

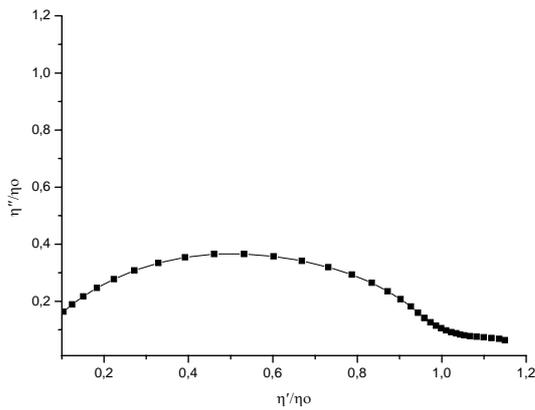


Figure3. Courbe cole-cole η''/η_0 en fonction de η'/η_0 PDMS1+Ti(OBu)₄, r=0.33.

Les études menées sur les autres rapports r confirment cette tendance d'augmentation de masses molaires comme le montre la Fig4 à travers de la variation de la viscosité.

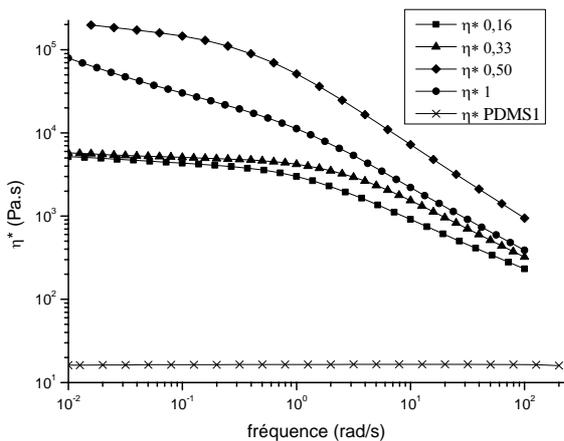


Figure4. Viscosité η^* en fonction de la fréquence angulaire pour PDMS1+Ti(OBu)₄ r=0.16, 0.33, 0.50 et 1.

L'étude rhéologique permet donc de supposer que l'alcoxyde de titane qui est potentiellement tétrafonctionnel tend plutôt à se comporter comme une molécule bifonctionnelle. En effet, on atteint le maximum d'allongement pour r=0,50. On peut ainsi supposer une croissance des éléments de chaîne PDMS via une réaction d'échange entre Si-OH et les fonctions Ti-OR

D'autre part et comme expliqué précédemment, la nature du groupement alcoxy modifie la structure du catalyseur. En effet, Ti(OBu)₄ est sous forme trimère alors que Ti(OiPr)₄, avec des ligands plus encombrants, se présente sous forme monomérique. L'effet du groupement alcoxy a été étudié dans

d'autres contextes et il a été montré que la réactivité des alcoxydes de titane dépend effectivement du groupement alcoxy en question. Cette différence est due tout d'abord à un effet d'encombrement stérique et par une différence intrinsèque de réactivité du groupement lui-même. [1][4].

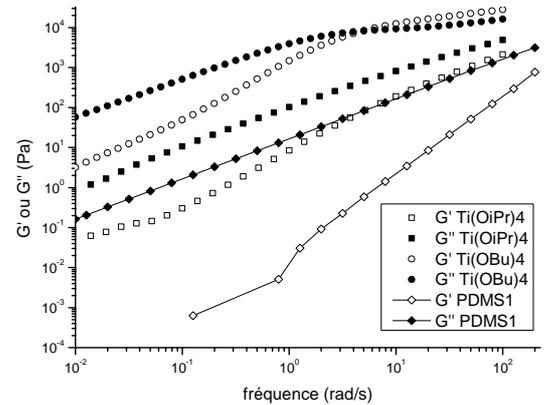


Figure5. Modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire pour le PDMS1+Ti(OBu)₄ ou Ti(OiPr)₄ r=0.33

Dans notre cas, ces différences sont aussi observées. Les courbes viscoélastiques de la Fig 5 montrent que le butoxyde de titane conduit à des chaînes de plus haute masse que l'isopropoxyde de titane. Ceci est dû à la configuration différente (trimère vs monomère) et à la différence de réactivité des deux composés.

Le tableau 1 complète tous les résultats présentés dans cette étude. Le calcul des ordres de grandeurs des masses molaires moyennes en masse sont extraits des travaux de Ressia *et al.* [5] en appliquant une méthode inverse du calcul de la masse molaire à partir de la viscosité newtonienne. On observe un maximum d'allongement pour PDMS1-Ti(OBu)₄ r=0.50. Ceci confirme que les composés de type Ti(OR)₄ se comportent comme un composé bifonctionnel comme illustré dans la Fig6.

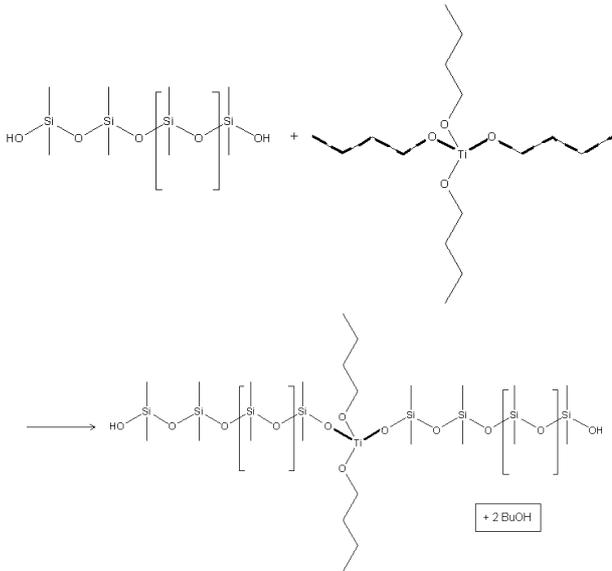


Figure6. Illustration du type de molécule formée lors de la réaction d'échange

	r	viscosité PDMS (Pa.s)	η_0^* (Pa.s)	Mw (g/mol)
PDMS1	x	x	$1,40 \times 10^1$	$8,00 \times 10^4$
PDMS2	x	x	$1,00 \times 10^1$	$1,00 \times 10^4$
Ti(OBu) ₄	0.33	14	$5,00 \times 10^3$	$4,00 \times 10^5$
Ti(OBu) ₄	0.16	14	$5,00 \times 10^3$	$4,00 \times 10^5$
Ti(OBu) ₄	0.50	14	$1,84 \times 10^5$	$2,00 \times 10^6$
Ti(OBu) ₄	1	14	$6,50 \times 10^4$	$6,50 \times 10^5$
Ti(OBu) ₄	0.33	0,1	$7,00 \times 10^4$	$7,00 \times 10^5$
Ti(OiPr) ₄	0.33	14	$1,00 \times 10^2$	$1,10 \times 10^5$

Tableau1 : Viscosité newtonienne et masse moyenne en masse en fonction du PDMS et de l'alcoxyde de titane.

3.2 Caractérisation par RMN

Les caractérisations par RMN permettent de compléter l'étude précédente.

La RMN ²⁹Si nous a permis de mettre en évidence la disparition du signal caractéristique des extrémités de chaîne Si-OH lorsque l'huile PDMS2 est en présence de Ti(OBu)₄ et cela quel que soient les conditions d'analyse. La disparition du signal des extrémités de chaîne laisse place à différents signaux qui se stabilisent après plusieurs jours de stockage en un seul signal à -12,9 ppm. (Fig7a). Ce dernier pourrait correspondre à la formation de liaisons de type Si-O-Ti(OBu)_x en extrémité de chaîne et impliquerait donc la libération de butanol. La formation de butanol dans le milieu a facilement été mise en évidence en RMN ¹H prouvant ainsi l'existence d'une réaction chimique entre les extrémités de chaîne Si-OH et Ti(OBu)₄ (Fig7b).

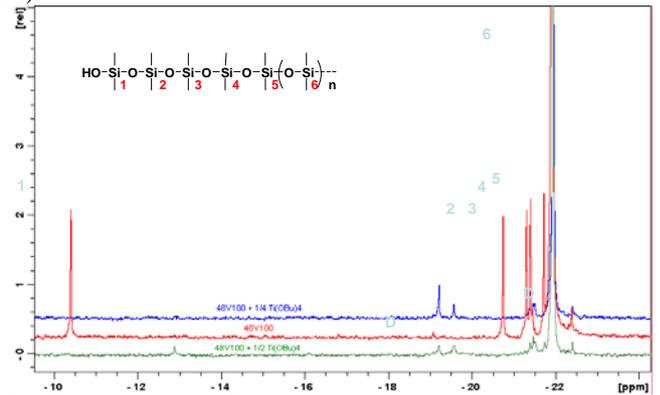


Figure 7a : RMN ²⁹Si dans CDCl₃. PDMS2, r=0.16 (bleu), 0.33 (vert) et Ti(OBu)₄ seul (rouge)

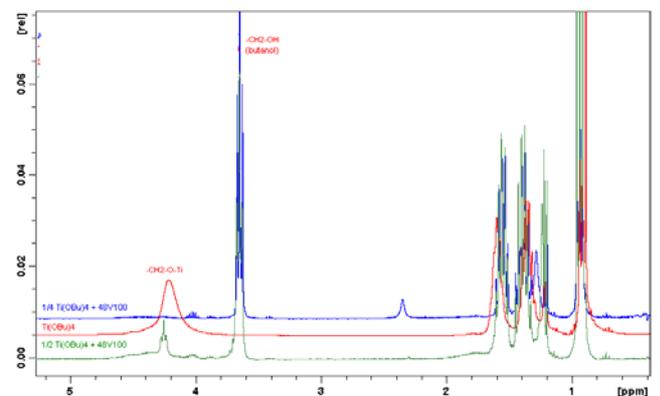


Figure 7b : RMN ¹H dans CDCl₃. PDMS2, r=0.16 (bleu), 0.33 (vert) et Ti(OBu)₄ seul (rouge)

De plus, cette réaction est réversible par hydrolyse. [6][7]. En effet, après ajout d'eau sur un mélange fraîchement préparé, on retrouve en RMN ²⁹Si le signal caractéristique du bout de chaîne Si-OH.

Afin de confirmer ces résultats, on place un mélange PDMS+Ti(OR)₄ dans un solvant (heptane supposé anhydre ou THF). Après agitation, le mélange est séché et les propriétés viscoélastiques sont mesurées selon le même protocole que précédemment. On observe alors que les systèmes analysés tendent à se comporter comme l'huile silicone de départ et ce, quelque soit le solvant, quelque soit le rapport et quelque soit le groupement R (butoxy ou isopropoxy). Ceci est très probablement dû à la présence d'eau dans les solvants qui entraîne la coupure des liaisons Ti-O-Si

4. Conclusion

Différents techniques ont été utilisées pour étudier la réaction d'échange entre des huiles silicones (PDMS hydroxylés) et des alcoxydes de titane. La rhéologie montre que les alcoxydes de titane tendent à se comporter comme des composés bifonctionnels bien qu'ils soient potentiellement tétrafonctionnels. Par

L.Autin, P.Cassagnau, A.Seggio, V.Monteil, R.Spitz. *Rhéologie*, Vol (2011) conséquent, des chaînes de grandes masses molaires sont ainsi synthétisées.

Les analyses par RMN montrent qu'il existe bien une réaction chimique d'échange entre les groupements de type Ti(OBu) et les Si-OH terminaux de l'huile PDMS. La nature de la liaison et des intermédiaires formés reste toujours à déterminer.

Remerciements

Ces travaux ont été effectués grâce au projet ECOMAT, projet réalisé dans le cadre d'un FUI labellisé par Techtera et Axelera.

Références

- [1] J.Cayuela, V.Bounor-Legaré, P.Cassagnau, A.Michel, Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated with titanium *n*-propoxide or titanium phenoxide. *Macromolecules*, 39, 1338-1346 (2006).
- [2] F. Babonneau, NMR characterization of hybrid siloxane-oxide materials. *New J. Chem.* 18, 1065-1071 (1994).
- [3] S. Mani, P. Cassagnau, M. Bousmina, P. Chaumont, Cross-linking control of PDMS rubber at high temperatures using TEMPO nitroxides. *Macromolecules*, 42, 21, 8460-8467 (2009).
- [4] M.E Simonsen, E.G. Sogaard, Sol-gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of water and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 53, 485-497 (2010).
- [5] J.A. Ressia, M.A Villar, E.M Vallés, Influence of the polydispersity on the viscoelastic properties of linear PDMS and their binary blends. *Polymer*, 41, 6885-6894 (2000).
- [6] L.Delattre, F.Babonneau. *Chem. Mater.* 9, 2385 (1997).
- [7] F.Babonneau, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 346, 949 (1994).

Dégradation mécanique de solutions de polymères en récupération assistée du pétrole

A. Dupas¹, I. Hénaut¹, J.-F. Argillier¹ et T. Aubry²

¹ : IFPEN, 1&4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil Malmaison - France

² : LIMATB, Université de Bretagne Occidentale, 6 avenue Victor Le Gorgeu, CS 93837, 29238 Brest Cedex 3 – France

Résumé : Lors du procédé de récupération du pétrole (EOR), l'effet viscosifiant des solutions aqueuses de polymère permet d'assurer un meilleur balayage dans le réservoir. Cependant, les polymères utilisés subissent des écoulements élongationnels laminaires et turbulents responsables en grande partie de leur dégradation mécanique. Le but de ces travaux est de caractériser et mieux comprendre la dégradation mécanique afin d'améliorer le procédé EOR. Des solutions de poly(oxyde d'éthylène) (POE) sont dégradées à l'aide i) d'un système développé par l'API (American Institute of Petroleum) ii) un rhéomètre rotatif AR2000. L'utilisation de ces deux systèmes permet d'étudier la dégradation en écoulement laminaire et inertiel. Pour chaque type d'écoulement, une loi de puissance reliant le taux de déformation critique, nécessaire pour casser les chaînes, et la masse

moléculaire a été déterminée : $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-k}$. En écoulement laminaire ou inertiel, à concentration constante, le passage d'un régime dilué à semi-dilué entraîne une augmentation de l'exposant k . Cependant, en régime semi-dilué à c/c^* constant, en écoulement laminaire, la dégradation ne dépend pas de la masse moléculaire. Par ailleurs, les effets inertiels ne semblent modifier ces lois de dégradation que pour les solutions semi-diluées. Les propriétés rhéologiques des solutions de POE avant et après dégradation ont été étudiées avec un rhéomètre classique et un rhéomètre élongationnel microfluidique. Les résultats ont montré que les propriétés élongationnelles sont plus affectées par la dégradation que la viscosité de cisaillement.

Mots-clé : Rhéologie, dégradation, polymères, écoulement inertiel et laminaire, régime de concentration

1. Introduction

La récupération primaire d'hydrocarbures (récupération assurée par la pression existante dans le réservoir) ne permet de produire qu'une partie du pétrole en place. Pour améliorer les capacités de production, les compagnies pétrolières développent des techniques de récupération assistée (EOR pour Enhanced Oil Recovery) comme l'injection de solutions de polymères. Cette méthode permet, entre autres choses, de viscosifier l'eau, facilitant ainsi la poussée du pétrole vers la sortie. Les polymères les plus couramment utilisés sont les polyacrylamides. Une limite importante de cette technique est la dégradation mécanique des polymères lors de l'injection et dans le réservoir. Cet article se consacre ainsi à la dégradation mécanique subie par le polymère dans des écoulements inertiels (puits d'injection) ou laminaire (réservoir). La rupture des chaînes entraîne une diminution du pouvoir viscosifiant. Dans la littérature, beaucoup de travaux traitant de la dégradation mécanique des solutions diluées de polymères concernent des écoulements élongationnels, de type stationnaire [1] ou transitoire [2]. Ils ont permis d'établir une dépendance du taux d'élongation critique respectivement en M^2 et M^1 , M étant la masse moléculaire du polymère. La différence

d'exposants est expliquée par la conformation étirée ou non du polymère. En revanche, pour ces deux types d'écoulement, la scission a lieu au milieu de la chaîne [1,2]. Ces écoulements ont été aussi utilisés pour étudier la dégradation de solutions semi-diluées de polymères mais la littérature est plus restreinte. Avec un nouvel outil microfluidique, Nghe et *al.* ont obtenu

une loi de puissance : $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1,7 \pm 0,3}$ [3]. Il a été aussi montré que la dégradation des solutions semi-diluées s'accompagnait d'une rupture aléatoire des chaînes [4]. En applications EOR, la concentration étant généralement comprise entre 1000 et 2000 ppm, il est indispensable d'étudier les deux régimes de concentration. Dans ce papier, nous discuterons des premiers résultats expérimentaux de la dégradation mécanique de solutions de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et de l'effet de la dégradation sur la viscosité de cisaillement et les propriétés élongationnelles.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Le poly(oxyde d'éthylène) de masse moléculaire compris entre 2 et 8 10^6 g.mol⁻¹ est dissous dans un mélange Glycérine/Eau distillée 60/40 (w/w) ou dans l'eau distillée sous agitation modérée pour éviter la

dégradation causée par l'agitation. La concentration des solutions est comprise entre 500 et 5400ppm, permettant l'étude du régime dilué et semi-dilué.

2.2 Dispositifs de dégradation

2.2.1 Système API

L'Institut Américain du Pétrole (API) a développé un dispositif capillaire dédié à la dégradation des solutions de polymère utilisées en récupération du pétrole. Un tel appareil a été construit par IFPEN en respectant la norme RP63 de l'API [5].



Figure 1 : Système de dégradation API

Les échantillons sont introduits dans un réservoir cylindrique puis passent à travers un capillaire sous l'action d'une pression exercée imposée de 0,5 à 7 bars. Pour chaque pression appliquée, le débit volumique Q est déterminé par mesures des volumes collectés en fonction du temps. En écoulement laminaire et pour un fluide Newtonien, la loi de Poiseuille permet de déterminer le taux de cisaillement apparent en paroi du capillaire :

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (1)$$

avec R : rayon du capillaire

D'après l'analyse de Cogswell (1972), le taux d'élongation moyen à l'entrée $\dot{\epsilon}$ est du même ordre de grandeur que le taux de cisaillement apparent à la paroi du capillaire $\dot{\gamma}$ [6]. Nous utiliserons donc le taux d'élongation moyen à l'entrée comme grandeur caractéristique de la dégradation.

2.2.2 Rhéomètre AR 2000

Le rhéomètre rotatif à contrainte imposée AR2000 avec des géométries Couette de différentes dimensions a été utilisé pour l'étude de la dégradation en écoulement inertiel. Pour caractériser la sollicitation dans ces écoulements complexes, nous utilisons la notion de vitesse moyenne.

2.3 Caractérisation rhéologique

2.3.1 Rhéomètre AR 2000

La viscosité de cisaillement a été mesurée avec le rhéomètre AR 2000 à 20°C. Pour les solutions semi-diluées, la géométrie utilisée est un cône-plan de 4cm de diamètre, d'angle 1°59 ; le cône-plan de 6cm de diamètre et d'angle 2° a été utilisé pour les solutions diluées.

2.3.2 Puce élongationnelle RheoSense

La société américaine RheoSense a commercialisé un dispositif microfluidique permettant de mesurer les pertes de charges à débit imposé dans des puces de différentes géométries. Pour les propriétés élongationnelles, la puce EVROC (Extensional Viscosimeter and Rheometer On Chip) a été utilisée : il s'agit d'une cellule microfluidique présentant une contraction et une expansion hyperboliques et équipée de quatre capteurs de pressions.

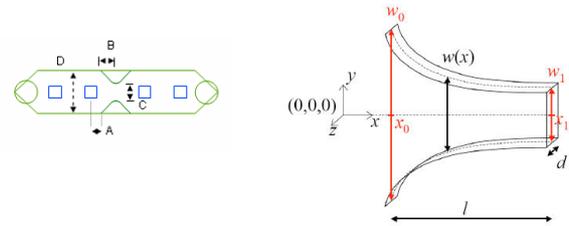


Figure 2 : Représentation de la puce EVROC

La déformation élongationnelle notée ϵ est constante et égale à $\epsilon = \ln\left(\frac{w_0}{w_1}\right)$ avec $w(x) \approx \frac{1}{x}$. Le taux

d'élongation imposée $\dot{\epsilon}$ est calculée par la relation suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{Q}{dl} \left(\frac{1}{w_1} - \frac{1}{w_0} \right) \quad (2)$$

La viscosité élongationnelle est déterminée à partir des pertes de charges mesurées [7] :

$$\eta_E = \frac{Q \Delta P_{elong.}}{2 v \dot{\epsilon}} \quad (3)$$

avec $\Delta P_{elong.}$ pertes de charge élongationnelles, v volume de la contraction - expansion.

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation de la dégradation

La dégradation mécanique d'une solution de polymère est caractérisée par l'évolution de la viscosité de cisaillement. Après sollicitation dans le dégradeur API ou l'AR2000, la viscosité de cisaillement est mesurée. Lorsque que la viscosité de la solution a diminué de 10%, nous considérons que la dégradation a débuté. A titre d'exemple, pour une solution de POE 2 10⁶ g.mol⁻¹

à $c = 750\text{ppm}$ ($c/c^* = 0,38$) soumise à un écoulement inertiel, la vitesse requise pour initier la scission des macromolécules est de $6,5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

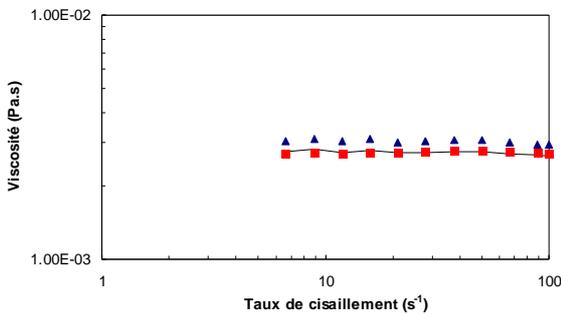


Figure 3 : Viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement de solutions de POE $2 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $c=750\text{ppm}$: solution initiale (\blacktriangle), perte de viscosité de 10% (---), solution dégradée à une vitesse de $6,5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec l'AR 2000 (\blacksquare).

3.2 Effet de la masse moléculaire

3.2.1 Écoulement laminaire (API)

D'après la littérature, au moins en écoulement laminaire, le taux d'élongation critique est une fonction

puissance de la masse moléculaire : $\mathcal{E}_f \approx M^{-k}$

- Solutions diluées

La dégradation mécanique des solutions diluées a été étudiée avec des solutions de POE dans un mélange Glycérine/Eau (60/40) pour permettre l'étude en écoulement laminaire. La Figure 4 montre que pour une concentration de 750ppm, la relation entre le taux d'élongation critique et le poids moléculaire est :

$\mathcal{E}_f \approx M^{-1,3 \pm 0,1}$. Un exposant k proche de 1 a été trouvé, ce qui est conforme aux résultats décrits dans la littérature. Le fait qu'il soit plus élevé que 1 pourrait être attribué à la qualité du solvant utilisé.

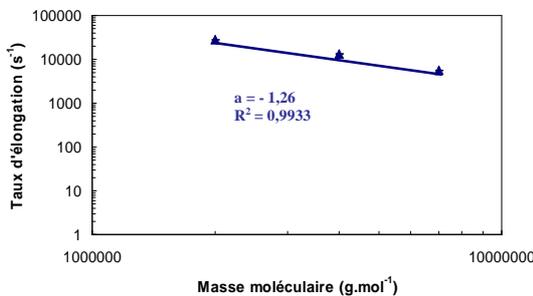


Figure 4 : Cas des solutions diluées de POE à 750ppm dans un mélange Glycérine/eau dégradée en écoulement laminaire (API).

- Solutions semi-diluées

Dans un premier temps, les lois de puissance ont été établies à concentration constante ; l'exposant est alors égal à $3,1 \pm 0,2$ (cf. Figure 5). Il semblerait donc que la

dégradation d'une solution semi-diluée dépende fortement de la masse moléculaire. Notons que la prise en compte de la viscosité des solutions conduit à une

loi de dégradation modifiée $\mathcal{E}_f \approx \frac{M^{-k'}}{\eta}$, où $k' = 2$. Ces

résultats sont en accord avec ceux obtenus par Nghe et al. [3]. Dans un deuxième temps, nous avons analysé les résultats à c/c^* constant ($c/c^* = 2$) puisqu'en régime semi-dilué ce paramètre gouverne la physique des systèmes polymères. A c/c^* constant, l'interpénétration des macromolécules est identique malgré des masses moléculaires différentes. La détermination de la loi de puissance pour des solutions semi-diluées de POE à $c/c^*=2$ conduit à une valeur de k très faible. Ces résultats confirment qu'à même degré d'enchevêtrement, les propriétés des solutions ne dépendent pas de la masse moléculaire des chaînes qui constituent le réseau.

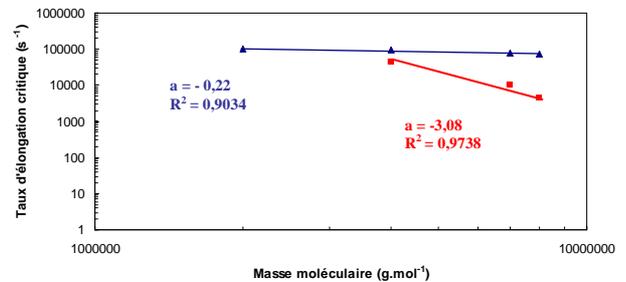


Figure 5 : Loi de puissance pour des solutions aqueuses semi-diluées de POE : (\blacktriangle) pour $c/c^* = 2$ et (\blacksquare) pour $c = 3000\text{ppm}$.

3.2.2 Écoulement inertiel (AR2000)

En écoulement inertiel, la vitesse moyenne critique

U_f est également une fonction puissance de la masse moléculaire : $U_f \approx M^{-k}$

- Solutions diluées

La dégradation en régime inertiel est réalisée en utilisant la géométrie Couette à double entrefer de l'AR2000. Des solutions de POE à 2, 4, 7 et $8 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $c = 500$ et 750ppm ont été soumises à différentes vitesses de rotation pendant une même durée afin de déterminer la vitesse moyenne critique correspondant à la scission des chaînes. D'après la Figure 6, la vitesse moyenne critique suit la loi de puissance : $M^{1,3 \pm 0,1}$. La dégradation en écoulement inertiel apparaît donc aussi sensible à la masse moléculaire qu'en écoulement laminaire. Ces résultats semblent confirmer que le mécanisme de dégradation des solutions diluées de polymères sont identiques en régime laminaire et inertiel, avec coupure des chaînes en leur milieu [2,8].

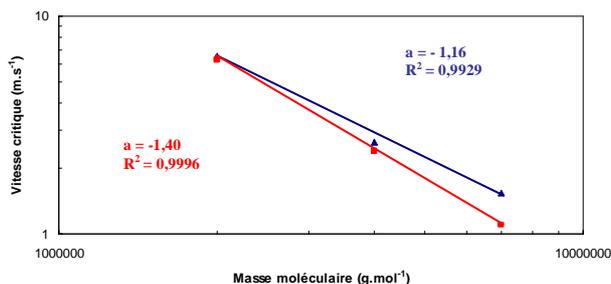


Figure 6 : Dépendance du taux d'élongation critique avec la masse moléculaire pour des solutions aqueuses diluées de POE : (▲) pour $c = 750\text{ppm}$ et (■) pour $c = 500\text{ppm}$.

- Solutions semi-diluées

Comme précédemment, les lois pour les solutions semi-diluées ont été exprimées à concentration constante, puis à c/c^* constant. A concentration constante, l'exposant k est égal à $1,0 \pm 0,1$. Les effets inertiels diminuent la sensibilité de la dégradation à la masse moléculaire. Si c/c^* est constant, la Figure 7 montre que l'exposant est égal à $0,5 \pm 0,2$, traduisant une encore plus faible sensibilité de la dégradation mécanique à la masse des chaînes, lorsque le degré d'enchevêtrement est maintenu constant.

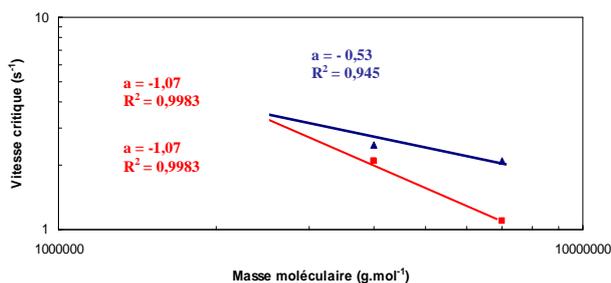


Figure 7 : Dépendance du taux d'élongation critique avec la masse moléculaire pour des solutions aqueuses semi-diluées de POE : (▲) pour $c/c^*=2$ et (■) pour $c = 3000\text{ppm}$.

3.3 Propriétés rhéologiques

Les solutions de polymère dégradées mécaniquement ont été étudiées avec l'AR2000 et la puce microfluidique EVROC. Comme précédemment, la perte de viscosité de cisaillement est de 10%. La viscosité élongationnelle a été mesurée et comparée pour chacune des solutions, dégradées ou non. A chaque taux d'élongation imposé, l'équation (3) est utilisée pour calculer la viscosité élongationnelle. La Figure 8 illustre les résultats obtenus pour une solution de POE à 2000ppm: la viscosité élongationnelle diminue significativement par rapport à celle de la solution initiale. Pour chaque taux d'élongation, la perte relative de viscosité élongationnelle est supérieure à 50%. Les propriétés élongationnelles sont donc significativement plus affectées par la dégradation que la viscosité de cisaillement, aussi bien en régime diluée que semi-diluée [9].

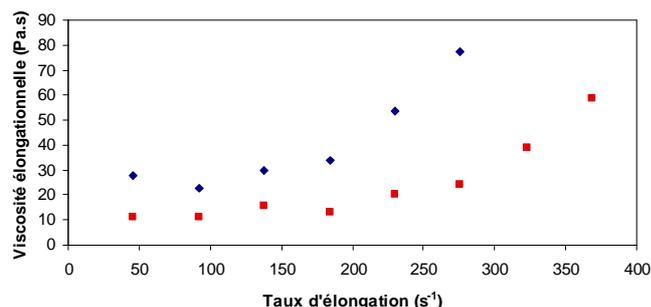


Figure 8 : Viscosité élongationnelle mesurée avec l'EVROC pour une solution semi-diluée de POE $c=2000\text{ppm}$ dégradée par l'AR2000 (écoulement inertiel) : (◇) solution non dégradée, (■) solution dégradée à $95\,000\text{ s}^{-1}$.

4. Conclusion

La dégradation mécanique des solutions de polymères a fait l'objet de nombreux travaux. La présente étude a permis d'étudier avec les mêmes dispositifs la dégradation des solutions diluées et semi-diluées en écoulement laminaire et inertiel. L'étude des lois de puissance a montré que la dégradation dépendait fortement du régime de concentration et du régime d'écoulement, et qu'elle influençait principalement les propriétés élongationnelles. Afin de compléter cette étude, des analyses en chromatographie d'exclusion stérique et en diffusion de lumière seront menées, afin de valider les scénarii de rupture des chaînes.

5. Références

- [1] Odell J.A. *et al.*, Flow-induced scission of isolated macromolecules, *J. Chem. Phys.*, 88, 4022-4028 (1988).
- [2] Nguyen T.Q. et Kausch H.H., Chain Scission in Transient Extensional Flow Kinetics and Molecular Weight Dependence, *J. of Non-New. Fluid Mech.*, 30, 125-140 (1988).
- [3] Nghe P, Écoulements de fluides complexes en géométries microfluidiques, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2009).
- [4] Muller A.J. et Odell J.A., Degradation of Semi-dilute Polymer Solutions in Elongational Flow, *Polymer.*, 33, 2598-2604 (1992).
- [5] Norme RP 63, API.
- [6] Cogswell F.N., Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies, *Polymer Eng. and Sc.*, 12, 64-73 (1972).
- [7] Pipe C., Quantitative evaluation of the pressure drop in planar hyperbolic contraction-expansions, AERC (2007).
- [8] Horn A.F. et Merrill E.W., Midpoint Scission of macromolecules in dilute solution in turbulent flow, *Nature*, 312, 140-141 (1984).
- [9] Ghoniem S. *et al.*, Mechanical degradation of semi dilute polymer solutions in laminar flows, *Can. J. Chem. Eng.*, 59, 450-454 (1981).

Effet de la surface de la filière sur l'apparition du défaut oscillant en extrusion de polymère linéaire

A. Allal¹, B. Vergnes²

¹ IPREM-EPCP, Université de Pau et des Pays de l'Adour,
Hélioparc, 2 Avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9 (France).

² MINES ParisTech, CEMEF, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex (France)

Résumé : Ce travail porte sur la relation entre le défaut oscillant (stick-slip) et le glissement moléculaire à la surface de la filière pour les polymères linéaires. En considérant le modèle de glissement de Brochard-de Gennes et la dynamique moléculaire à la paroi, nous proposons une expression qui donne la contrainte critique de cisaillement à l'apparition du défaut oscillant en fonction de la mouillabilité du polymère sur la surface de la filière et, plus précisément, en fonction de l'angle de contact apparent entre le polymère et la paroi.

Abstract: In this paper, we investigate the relationships between stick-slip defect and molecular slip at the wall for linear polymers. By considering Brochard-de Gennes slip model and molecular chain dynamics at the wall, we propose an expression for the critical shear stress at the onset of stick-slip as a function of the wettability of the polymer on the die surface or, more precisely, as a function of the apparent contact angle between polymer and die surface.

Mots clés : Instabilités d'écoulement, défaut oscillant, glissement, polymères fondus, mouillage.

1. Introduction

Dans l'industrie de la plasturgie, le procédé d'obtention de produits finis ou semi-finis le plus utilisé est l'extrusion. Ce procédé consiste à faire passer un matériau plastique ou fondu à travers une filière. Par ce procédé sont obtenus les films, les plaques, les tubes, les profilés ...

Le caractère viscoélastique des polymères fondus donne lieu en écoulement à des défauts de surface (peau de requin ou « *sharkskin* ») ou de volume (défaut oscillant ou « stick-slip », hélicoïdal et/ou chaotique) qui sont nommés de façon générale instabilités. Ces phénomènes sont un problème pour l'industrie de la transformation car ils limitent la cadence de production ainsi que la qualité des produits extrudés [1].

Par son importance économique, ce problème fait, depuis ces cinquante dernières années, l'objet de nombreuses études qui tentent de relier les propriétés rhéologiques du polymère fondu aux instabilités d'extrusion. Notre travail s'inscrit dans cette thématique, avec pour objectif de relier ces instabilités (peau de requin, « stick-slip ») aux propriétés rhéologiques et à la structure moléculaire du polymère, ainsi qu'aux conditions interfaciales. Dans cet article, nous présentons un développement des relations entre le « stick-slip » et le glissement à

la paroi de polymères linéaires. En partant du modèle de Brochard-de Gennes [2], nous avons précédemment proposé une expression de la contrainte critique d'apparition du défaut oscillant (stick-slip), qui tient compte des propriétés rhéologiques et de la distribution de masse molaire [3] :

$$\sigma_c = \frac{9C_{ad}}{4\pi} \frac{G_N^0 N_e}{\sqrt{N_0}} \quad (1)$$

où G_N^0 est le module de plateau, N_e le nombre de monomères entre deux points d'enchevêtrement successifs et N_0 le nombre de monomères par chaîne. Le paramètre C_{ad} prend en compte les contacts entre les molécules adsorbées et la surface de la filière. Dans le présent travail, nous allons exprimer ce coefficient en fonction de la mouillabilité du polymère sur la surface de la filière ou, plus précisément, en fonction de l'angle de contact apparent entre le polymère et la surface.

2. Angle de contact

Le paramètre de base pour caractériser le mouillage d'un liquide sur un solide est l'angle de contact, défini sur la Figure 1. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la

surface solide est appelé angle de contact. A l'équilibre, la forme de la goutte est donnée par la tension interfaciale solide-vapeur γ_{sv} , la tension interfaciale solide-liquide γ_{sl} et la tension interfaciale liquide-vapeur γ_{lv} . Des considérations géométriques simples, indiquées sur la Figure 1, mènent à l'équation de Young écrite en 1805 [4] :

$$\gamma_{sv} - \gamma_{lv} \cos \theta - \gamma_{sl} = 0 \quad (2)$$

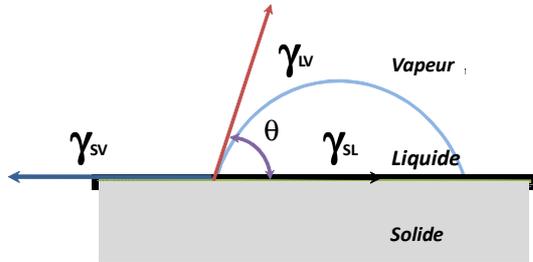


Fig. 1. Schéma d'une goutte de liquide sur une surface plane montrant l'angle de contact et les tensions interfaciales.

Le travail de l'équipe de Zisman [5-8] montre que l'angle de contact d'un liquide sur un solide est influencé par la composition chimique de la surface. Cela pourrait expliquer des résultats sur l'effet des matériaux constituant la filière sur la contrainte critique d'apparition des instabilités d'écoulement [9-11].

2. Travail d'adhésion

La notion de travail d'adhésion W_{adh} a été introduite par Dupré [12] en 1869. Elle est basée sur une approche thermodynamique de l'adhésion. L'équation de Dupré donne l'énergie par unité de surface qu'il faut fournir pour séparer un liquide L de la surface S qu'il mouille :

$$W_{adh} = \gamma_s + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

où γ_s est l'énergie surfacique du solide (dans le vide). La différence $\gamma_s - \gamma_{SL}$ est nulle ou essentiellement négative. En la négligeant et en introduisant l'équation de Young (Eq. (2)) dans celle de Dupré (Eq. (3)), nous obtenons :

$$W_{adh} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (4)$$

Récemment, nous avons montré [13] que le coefficient C_{ad} peut s'exprimer de la façon suivante :

$$C_{ad} = \frac{W_{adh}}{2\gamma_{LV}} \quad (5)$$

Avec l'équation (4), C_{ad} devient :

$$C_{ad} = \frac{1 + \cos \theta}{2} \quad (6)$$

L'équation (6) montre que la fraction de monomères adsorbés à la surface de la filière est contrôlée par la mouillabilité du polymère fondu. Avec cette expression, la contrainte critique de cisaillement à l'apparition du stick-slip s'écrit maintenant :

$$\sigma_c = \frac{9(1 + \cos \theta)}{8\pi} \frac{G_N^0 N_e}{\sqrt{N_0}} \quad (7)$$

3. Confrontation avec l'expérience

Pour comparer le modèle (Eq. (7)) aux données expérimentales, nous avons sélectionné des travaux de la littérature où ont été mesurés simultanément les angles de contact et les contraintes de cisaillement critiques. Nous présentons sur la Figure 2 la comparaison des prévisions du modèle avec les données d'Anastasiadis et Hatzikiriakos [15] et Larrazabal et al. [10]. La Figure 2 montre une variation linéaire de la contrainte critique en fonction de l'angle de contact, comme prévue par l'Eq. (7). Enfin, on note un bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux.

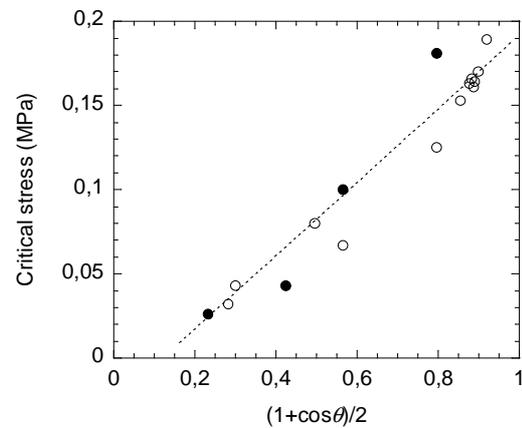


Fig. 2. Variation de la contrainte critique en fonction de l'angle de contact. Données de [10] (○) et [15] (●).

4. Effet de la rugosité

Dans l'équation de Young (Eq. (2)), les surfaces sont considérées parfaitement lisses, homogènes chimiquement et à l'état d'équilibre. Expérimentalement, il est impossible d'obtenir de telles conditions ; par conséquent, l'angle de contact, donné par l'équation de Young, est une quantité idéale. La condition qu'il est très difficile de respecter dans la mesure de l'angle de contact d'équilibre est l'homogénéité, en termes de rugosité et de composition chimique. Il y a eu beaucoup de

tentatives pour relier l'angle de contact apparent θ_A à l'angle de contact θ en tenant compte de la rugosité. Pour Wenzel [14], la rugosité augmente les tensions interfaciales solide-liquide et solide-vapeur par un facteur r , le coefficient d'aspérité. La relation entre θ_A et θ est :

$$r = \frac{\cos \theta_A}{\cos \theta} \quad (8)$$

Puisque r est toujours plus grand que 1, il s'en suit que, quand θ est inférieur à 90° , θ_A augmente avec l'accroissement de θ . A l'opposé, quand θ est plus grand que 90° , θ_A diminue avec l'augmentation de θ . Autrement dit, dans le cas d'un bon mouillage, θ_A diminue quand la rugosité de la surface augmente. A l'inverse, dans le cas d'un mauvais mouillage, θ_A augmente avec la rugosité de la surface. C'est habituellement ce qui est observé expérimentalement, bien que la situation puisse être plus complexe comme discuté plus tard. En prenant en compte cette condition, le coefficient C_{ad} est maintenant donné par :

$$C_{ad} = \frac{1 + r \cos \theta}{2} \quad (9)$$

et la contrainte critique de cisaillement à l'apparition du stick-slip devient :

$$\sigma_c = \frac{9(1 + r \cos \theta) G_N^0 N_e}{8\pi \sqrt{N_0}} \quad (10)$$

Cette dernière expression fait intervenir à la fois la nature de la surface (paramètre θ) et sa rugosité (paramètre r). Il est malheureusement difficile d'obtenir des données expérimentales permettant sa validation.

5. Conclusion

En nous appuyant sur le modèle de Brochard –de Gennes et les notions de travail d'adhésion et d'angle de contact, nous proposons dans ce travail une nouvelle expression de la contrainte critique de cisaillement à l'apparition du stick-slip. Elle prend en considération la structure moléculaire du polymère, la distribution de poids moléculaire, les interactions polymère/surface et l'effet de la rugosité de la filière.

Références

1. S.G. Hatzikiriakos, K.B. Migler, *Polymer Processing Instabilities: Understanding and Control*, Marcel Dekker, New York (2004).
2. F. Brochard, P.G. de Gennes, Shear dependant slippage at a polymer interface, *Langmuir*, **8**, 3033-3037 (1992).
3. A. Allal, B. Vergnes, Molecular interpretation of the « stick-slip » defect of linear polymers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **164**, 1-8 (2009).
4. T. Young, an essay on the cohesion of fluids, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **95**, 65-87 (1805).
5. E.G. Shafrin, W.A. Zisman, constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers, *J. Phys. Chem.*, **64**, 5, 519-524 (1960).
6. H.W. Fox, W.A. Zisman, The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene, *J. Colloid Sci.*, **5**, 514-531 (1950).
7. A.H. Ellison, H.W. Fox, W.A. Zisman, wettin of fluorinated solids by hydrogen-bonging liquids, *J. Phys. Chem.*, **57**,7, 622-627 (1953).
8. H.W. Fox, E.F. Hare, W.A. Zisman, wetting properties of organic liquids on high-energy surfaces, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1097-1106 (1955)
9. A.V. Ramamurthy, Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction, *J. Rheol.*, **30**, 337-357 (1986).
10. H.J. Larrazabal, A.N. Hrymak, J. Vlacho-poulos, On the relationship between the work of adhesion and the critical shear stress for the onset of flow instabilities, *Rheol. Acta*, **45**, 705-715 (2006).
11. V.G. Ghanta, B.L. Riise, M.M. Denn, Disappearance of extrusion instabilities in brass capillary dies, *J. Rheol.*, **43**, 435-442 (1999).
12. Duprè A. *Théorie Mécanique de la Chaleur*, Gautier-Villars, Paris (1869).
13. A. Allal, B. Vergnes, 6th Annual European Rheology Conference, Göteborg (2010).
14. R.W. Wenzel, resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988-994 (1936).
15. H. Anastasiadis, S.G. Hatzikiriakos, The work of adhesion of polymer/wall interfaces and its association with the onset of wall slip, *J. Rheol.*, **42**, 795-812 (1998)