

Mise en évidence expérimentale de l'instabilité de Rayleigh-Bénard dans le cas de fluides à seuil

Z. Kebiche* et T. Burghelea et C. Castelain

*Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, LTN UMR CNRS 6607
Polytech, La Chantrerie, rue Christian Pauc 44306 Nantes, cedex03
(auteur correspondant : zineddine.kebiche@univ-nantes.fr)

Résumé : De nombreux procédés industriels induisent un transfert de chaleur via la convection thermique. En dépit des larges et nombreuses applications associées aux fluides non newtoniens et plus particulièrement aux fluides viscoplastiques, les études de stabilité pour ces fluides restent très limitées, probablement à cause des difficultés liées au traitement des deux phases. L'objectif de cette étude est de mieux comprendre l'interaction entre une instabilité thermo-convective et les propriétés rhéologiques d'un fluide viscoplastique (Carbopol 980).

Mots-clé : convection Rayleigh Bénard, fluide à seuil.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

De nombreux procédés industriels induisent un transfert de chaleur via la convection thermique. En dépit des larges et nombreuses applications associées aux fluides non newtoniens et plus particulièrement aux fluides viscoplastiques, les études de stabilité pour ces fluides restent très limitées, probablement à cause des difficultés liées au traitement des deux phases. Dans les écoulements rencontrés dans les procédés (échangeurs, mélangeurs), la complexité du couplage entre les écoulements secondaires, les instabilités hydrodynamiques ou convectives et les propriétés rhéologiques non newtoniennes rendent les analyses relativement complexes. Afin de pouvoir découpler les phénomènes, la configuration que nous avons choisie d'étudier est la configuration académique de Rayleigh-Bénard associée à différents types de fluide. Cette configuration permettra de comprendre les phénomènes physiques en l'absence d'écoulement de base. Dans la configuration de Rayleigh-Bénard, l'origine de l'instabilité convective est due à un gradient vertical de température entre deux plaques horizontales qui induisent une force de poussée, caractérisée par le nombre de Rayleigh. L'équilibre entre les facteurs stabilisant et déstabilisant dans cette situation est décrit par le nombre de Rayleigh.

$$R_a = \frac{\alpha \Delta T \cdot g \cdot d^3}{\kappa \nu} \quad (1)$$

Où d est l'épaisseur de la couche du fluide, κ sa diffusivité thermique, ν sa viscosité cinématique, α le coefficient d'expansion thermique, ΔT la différence de températures entre les plaques et g l'accélération gravitationnelle. L'équation (1) n'est applicable que dans le cas d'un fluide à viscosité constante. Dans le cas des fluides à seuil, qui ont une viscosité qui dépend de la vitesse de cisaillement, une contrainte seuil, une transition solide fluide pouvant présenter une hystérésis, et un comportement rhéologique dans lequel il faut tenir compte du glissement, la construction d'un nombre de Rayleigh pour ce type de fluide devient complexe et nécessite l'utilisation du théorème de Buckingham Pi. L'écoulement de base correspond à un état statique purement conductif. Pour des fluides visqueux, tant que le nombre de Rayleigh est suffisamment petit, les forces de poussée ne peuvent pas vaincre les effets stabilisants de la diffusion visqueuse et thermique. A partir d'une valeur critique R_{ac} , l'équilibre est rompu et des rouleaux thermo-convectifs apparaissent (Figure 1). Dans le cas des fluides à seuil, le déclenchement des instabilités ne sera possible que si la force de poussée est suffisamment importante pour vaincre à la fois la contrainte seuil et les effets conjugués de dissipation thermique et visqueuse.

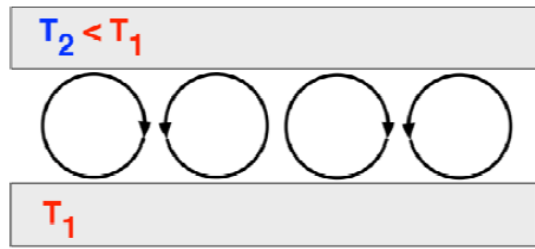


Figure 1 : Rouleaux convectifs de Rayleigh-Bénard

La configuration de Rayleigh-Bénard a été largement étudiée pour des fluides newtoniens et représente l'archétype du problème de stabilité, où la bifurcation primaire est supercritique. L'analyse détaillée de ces problèmes est présentée dans [1, 2 et 3]. Cependant la plupart des fluides rencontrés dans les procédés industriels (verres, industries alimentaires, chimiques, fabrication de bétons) ou ceux rencontrés en géologie (laves, manteaux terrestres) sont non newtoniens.

La plupart des fluides non-newtoniens ont une structure interne microscopique. Si la concentration de ces microstructures est suffisamment forte, la résistance à l'écoulement est importante et peut conduire à un matériau qui ne s'écoule plus en dessous d'une contrainte. Ces fluides sont appelés fluides viscoplastiques ou fluides à seuil. Pour de faibles contraintes, le matériau se comporte comme un gel élastique, voir comme un solide. Au-delà de la contrainte seuil, il s'écoule comme un fluide rhéofluidifiant. La contrainte seuil est communément considérée comme la contrainte de transition entre le comportement solide élastique et le comportement fluide visqueux. En ce qui concerne les fluides viscoplastiques, la configuration de Rayleigh-Bénard a reçu très peu d'attention. Le premier article qui a traité ce problème est celui de Zhang et al. [4], mais dans le cas d'un fluide de Bingham. L'écoulement de base est statique, et comme la viscosité est indéterminée dans les régions en dessous du seuil, les auteurs montrent dans ce cas, que l'analyse de stabilité basée sur l'approche par modes normaux, ne peut être utilisée.

Ils ont montré que l'écoulement est linéairement stable pour tous les nombres de Rayleigh. Ces résultats analytiques sont complétés par une modélisation numérique. Si des perturbations sont initialement imposées, les résultats numériques trouvés mettent en évidence la diminution des perturbations en un temps fini. Les auteurs montrent donc que les fluides viscoplastiques inhibent l'apparition de la convection lorsque le système est soumis à des perturbations infinitésimales, même si la contrainte seuil est faible. Ces conclusions ont été confirmées par des observations expérimentales de Rust et al. [5]. De récentes expériences ont mis en évidence la présence d'une instabilité pour les fluides ayant une contrainte seuil très faible, Abdelali et al. [6]. L'objectif de cette étude est d'étudier par voie expérimentale le déclenchement et développement éventuel de

l'instabilité dans le cas des fluides à seuil, pour la configuration académique de Rayleigh-Bénard. Ce travail passe au préalable obligatoirement par une caractérisation rhéologique fine, le choix d'un modèle le plus proche des propriétés du fluide, et la mise en place d'un dispositif expérimental permettant de détecter l'apparition de l'instabilité dès son déclenchement.

2. Présentation du dispositif expérimental, des techniques de mesure et du fluide utilisé

2.1. Présentation et caractérisation du fluide viscoplastique utilisé

La relation rhéologique entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement de ces fluides peut être linéaire ou non. Les fluides à seuil sont des fluides plastiques dont la structure tridimensionnelle rigide se rompt lorsque la contrainte de cisaillement dépasse une certaine valeur appelée contrainte seuil τ_c . L'écoulement de ces fluides ne se fait qu'à partir de cette contrainte. Le seuil de l'écoulement correspond à la force à appliquer pour séparer les chaînes moléculaires. Dès que l'on dépasse cette contrainte, la structure se rompt totalement et le fluide se comporte comme un vrai fluide visqueux. Si de nouveau la contrainte appliquée devient inférieure à la contrainte seuil la structure se reforme en un temps suffisamment court pour qu'on puisse le négliger. Plusieurs relations constitutives ont été proposées entre la contrainte et le taux de cisaillement de ces fluides (modèle de Bingham, de Herschel-Bulkley et plus récemment celui de Putz et Burghilea [7]). Les propriétés rhéologiques des solutions ont été étudiées en utilisant un rhéomètre HAAKE MARS (Modular Advanced Rheometer System). Le test rhéologique appliqué est la rampe linéaire de contrainte contrôlée (CS test). Le temps d'application de chaque rampe est de 2 secondes pour chaque valeur de contrainte appliquée sachant que cette dernière varie entre 0.002 Pa et 40 Pa (en montant) puis l'inverse (relaxation). La figure 2 représente les courbes d'écoulement en mode contrainte contrôlée pour un Carbopol 0.05 wt%, et plus particulièrement la relation entre la vitesse de cisaillement (valeurs absolues) et la contrainte appliquée. Pour les différentes concentrations de Carbopol 980 (de 0.05 wt% à 0.5 wt%) la vitesse de cisaillement suit la même allure en fonction de la contrainte appliquée. Le modèle rhéologique choisi est celui de Putz et Burghilea. On peut distinguer trois zones de variation citées par Putz and Burghilea [7]:

- Un état de déformation élastique solide: $\sigma < \sigma_1$ pour des faibles valeurs de contrainte appliquée, cette déformation est caractérisée par une dépendance contrainte-déformation linéaire.

- Un état de coexistence Solide-Fluide : $\sigma_1 < \sigma < \sigma_2$ caractérisé par une compétition entre la destruction et la reformation du gel
- Un état purement visqueux : $\sigma > \sigma_2$ caractérisé par une dépendance entre contrainte et déformation modélisée par une loi de puissance.

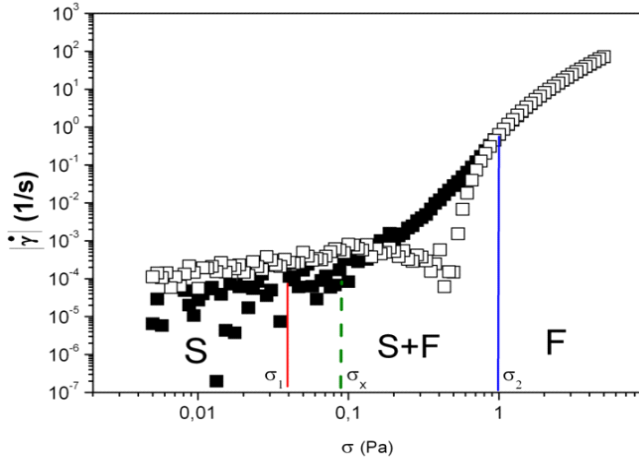


Figure 2 : Courbes d'écoulement en mode contrainte contrôlée pour une solution de Carbopol 0.05 wt% : Dépendance de la vitesse de cisaillement (valeurs absolues) avec la contrainte appliquée, les cubes pleins correspondent au test aller, les cubes vides correspondent au test retour, trait discontinu délimite l'état rhéologique, S : solide, F : fluide

Les mesures rhéologiques ont été faites pour six concentrations (0.05%-0.06%-0.075%- 0.08%-0.1%-0.11%). En analysant les courbes rhéologiques avec un modèle de type Herschel-Bulkley, les six concentrations présentent un comportement à seuil (Figure 3).

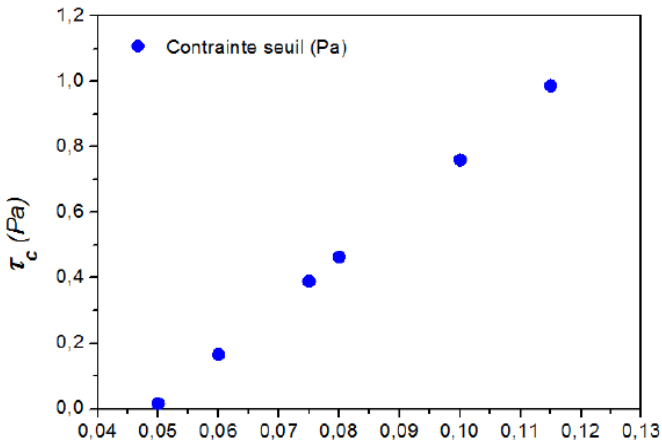


Figure 3 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la concentration en Carbopol

Concentration (% wt)	τ_c (Pa)
0,05	0,016
0,06	0,1652
0,075	0,389
0,08	0,4636
0,1	0,76
0,115	0,9858

Tableau 1 : Variation de la contrainte seuil avec la concentration

2.2. Présentation du dispositif expérimental et des techniques de mesure associées

Le dispositif expérimental a été réalisé complètement au sein du laboratoire. Il est représenté sur la figure 4. Il est constitué essentiellement d'une cavité contenant le fluide de dimensions intérieures 386 mm×186 mm×20 mm. Le fluide de travail est contenu dans une cellule de hauteur h, les plans extrêmes supérieur et inférieur sont isothermes aux températures T_0 et $T_0 + \Delta T_0$, la régulation de température est assurée à l'aide des résistances chauffantes sur la plaque inférieure. La partie haute de la cavité est refroidie grâce à une circulation d'antigel en régime turbulent, générée à l'aide d'un bain thermostaté.

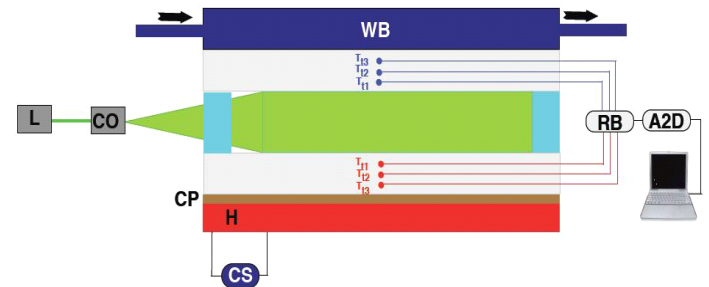


Figure 4 : Schéma représentatif du dispositif expérimental (L : laser, WB : circulation froide de l'eau, H : source chaude, A2D : convertisseur analogique numérique, R-B : boîte de référence, CP : plaque de cuivre pour l'homogénéisation de température.

Une fois le régime permanent établi, on commence à chauffer le fluide par le bas à l'aide de 3 résistances électriques de 8.3 Ω chacune. On fait varier le courant électrique de 0.5A à 2.3A de façon croissante puis décroissante. Pour s'assurer de l'homogénéité en température des plaques supérieures et inférieures, une cartographie infrarouge a été réalisée sur l'enceinte qui contient le fluide complexe, comme l'indique la figure 5.

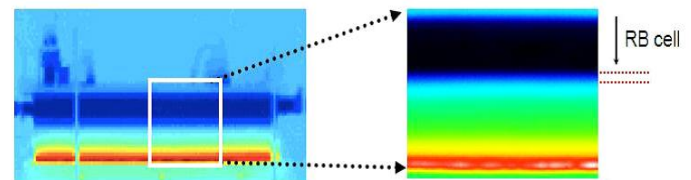


Figure 5 : Dispositif expérimental-cartographie infrarouge

Six thermocouples de type k sont insérés de part et d'autre de l'enceinte de fluide au niveau des plaques de polycarbonate. La plaque de polycarbonate positionnée entre la source froide et le fluide, ainsi que la plaque de polycarbonate et la plaque de cuivre positionnée entre la source chaude et le fluide, assurent l'uniformité des températures au niveau des points de contact entre le fluide et les plaques de polycarbonate comme illustré dans la cartographie infrarouge. Le fluide est ainsi soumis à des conditions limites de type température constante (température froide en haut et température chaude en bas). Les plaques de polycarbonate instrumentées de thermocouples, permettent une mesure du gradient de température au sein des plaques. Par extrapolation, la température pariétale fluide-plaque est obtenue sans perturber la zone de mesure.

La technique de visualisation est basée sur le suivi de particules de polyamide de $20\mu\text{m}$ de diamètre. Ces visualisations permettent d'observer les structures thermo-convectives et de réaliser la mesure des champs de vitesse. Le système de visualisation optique est constitué essentiellement (figure 4) :

- d'un laser (Ray Power 2000-DANTEC DYNAMYCS) avec une puissance maximale de 5 Watts
- d'une lentille cylindrique (THOR-LABS) qui transforme le faisceau laser cylindrique en une nappe laser verticale
- d'une lentille convergente qui focalise le faisceau laser sur la zone de visualisation
- d'une caméra (THOR-LABS) pour prendre des vidéos en temps réel
- d'un logiciel de post-traitement qui permet de remonter depuis la vidéo enregistrée avec la caméra jusqu'au tracé du gradient de vitesse (DPIV)

3. Présentation des résultats expérimentaux

Le dispositif expérimental et les techniques de mesures ont été validées en utilisant un fluide newtonien (Glycérine pure : Figure 6) avec les propriétés suivantes : $\alpha=5*10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\nu = 872*10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\kappa=1.37*10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $d=2\text{cm}$, $\Delta T=5.3^\circ\text{C}$ (correspond au gradient de température de la transition du régime conductif vers le régime convectif). Le nombre de Rayleigh critique calculé est $Ra_c=1774$ Ce résultat est en conformité avec la valeur théorique du Rayleigh critique $Ra_t=1708$ (erreur relative inférieure à 4%).

3.2. Essais avec le fluide à seuil Carbopol 980

Les essais réalisés pour six types de concentrations de Carbopol 980 (0.05%-0.06%-0.075%-0.08%-0.1%-0.11%) ont consisté à augmenter la différence de température imposée, à la mesurer une fois le régime thermique établi et à mesurer en parallèle les champs de vitesse.

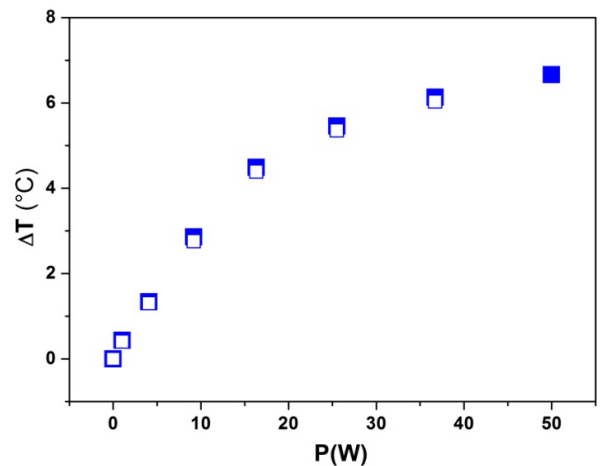


Figure 6 : Gradient de température en fonction de la puissance injectée pour la glycérine, les symboles pleins correspondent aux essais ascendants, les symboles vides correspondent aux essais descendants.

La figure 7 représente l'évolution du gradient de température en fonction de la puissance injectée pour différentes concentrations de Carbopol. En observant la figure 7, on constate que le phénomène physique est réversible (les points d'aller se confondent avec ceux du retour). Les courbes peuvent être décomposées en deux parties distinctes. Une première partie est linéaire. Le transfert thermique au sein du fluide est purement conductif. Le changement de pente de cette courbe indique que l'échange n'est plus uniquement conductif. Un nouveau mode de transfert de la chaleur qui apparaît (transfert convectif) et qui vient s'ajouter au transfert par conduction, ce qui engendre une diminution de la différence de température (la convection augmente l'homogénéisation de la température dans le fluide).

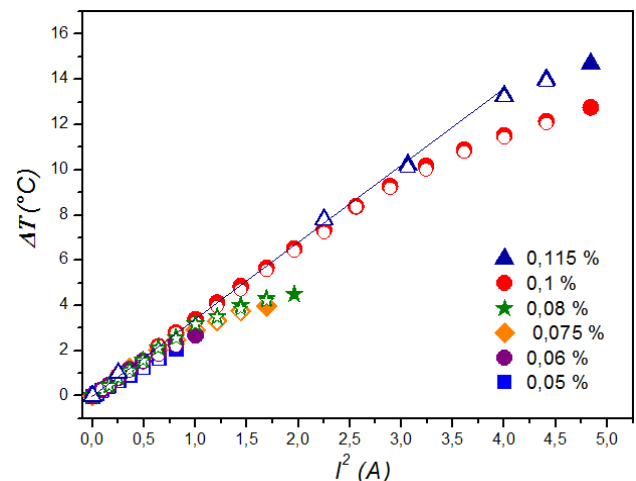


Figure 7 : Gradient de température en fonction de la puissance injectée, les symboles pleins correspondent aux essais ascendants, les symboles vides correspondent aux essais descendants.

Ce résultat est confirmé par l'observation et la mesure des champs de vitesse des structures convectives présentée sur la Figure 8. Par exemple, pour une concentration à 0.05 wt%, la formation des rouleaux de Rayleigh Bénard ne se fait pas dès l'apparition de

l'instabilité caractérisée par le changement de pente du gradient de température, mais progressivement jusqu'à aboutir à la forme finale.

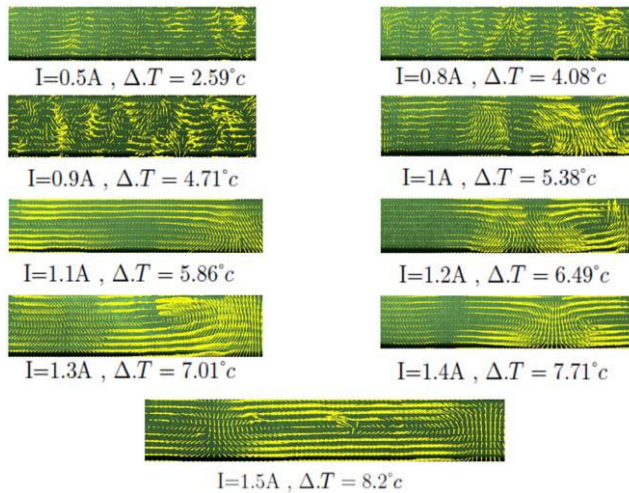


Figure 8 : Evolution des rouleaux de Rayleigh-Bénard dans le Carbopol 980 (0.05 wt%) en fonction de la puissance injectée.

5. Conclusion et perspectives

Alors que la bibliographie indiquait que la contrainte seuil empêche le développement de l'instabilité de Rayleigh-Bénard [8], les résultats expérimentaux mettent évidence l'apparition du mode convectif et que le phénomène est réversible en aller retour, et cela pour différentes concentrations de fluide. L'étape suivante va être de mesurer les champs de température dans le volume par utilisation de cristaux liquides, et aussi de regarder plus finement l'interaction entre le modèle rhéologique le plus pertinent et les gradients de vitesse présents dans la cavité. L'effet du glissement à la paroi sera aussi abordé.

Remerciements

Ces travaux ont bénéficié d'un financement dans le cadre de l'ANR blanche ThIM. Les auteurs souhaitent remercier Christophe Le Bozec pour le travail réalisé lors de la mise en route du dispositif expérimental.

Références

- [1] S. Chandrasekhar, Hydrodynamic and hydromagnetic stability (Clarendon Press, Oxford, 1961).
- [2] P.G. Drazin & H.W. Reid, Hydrodynamic stability, Cambridge University Press (1981).
- [3] E. L. Koschmieder, Bénard Cells and Taylor vortices, Cambridge University Press, (1993).
- [4] J. Zhang, D. Vola, I. Frigaard, Yield stress effects on Rayleigh-Bénard convection, J. Fluid Mech., **566**, 389-419, (2006).
- [5] A.C. Rust, N. Balmforth, and A.M. Jellinek, The nature of yield strength and effects on Rayleigh-Bénard convection, Geophysical Research Abstracts, **8**, 1173-1178 (1969).
- [6] Darbouli et al, Rayleigh-Bénard convection for viscoplastic fluids. Physics of Fluids, (2013)

[7] A. M.V.Putz, T. I.Burghlea *Rheologica Acta* **48**, 673-689 (2009).

[8] Weakly nonlinear viscoplastic convection (Neil J.Balmforth-Alison C.Rust, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics: Volume 158, Issues 1–3, May 2009, Pages 36–45*).

Experimental study of the Rayleigh-Bénard convection in a yield stress fluid

Abstract

An experimental investigation of the Rayleigh-Bénard convection in a yield stress fluid by combined local visualization of the flow fields and integral temperature measurements is presented. First, the experimental system and the measuring techniques are validated by conducting experiments with a Newtonian fluid (Glycerin). The classical continuous imperfect bifurcation to convective states is confirmed (Fig.6) and the critical Rayleigh number is found in a fair agreement with both theoretical prediction and previous experimental studies. Similar measurements were performed for Carbopol solutions at various concentrations (various yield stresses). For each of these yield stress fluids an imperfect bifurcation to convective states is found. As the rheological behaviour of the solutions is highly nonlinear and irreversible upon increasing/decreasing applied stresses this result is somewhat surprising. In spite of rheological nonlinearity and irreversibility of deformation states illustrated in Fig. 2 the reversibility of the bifurcation towards convective states in a Carbopol gel is preserved (Fig. 7). Future theoretical and numerical developments able to rationalise our experimental findings are needed. What is clear for now, however, is that Rayleigh-Bénard stability problem with elasto-viscoplastic fluids should be tackled via non-linear methods and, perhaps, a more sophisticated rheological picture of the solid-fluid transition in a yield stress fluid should be employed.

Rheological study of concentrated nanotube suspensions

R. Mezher, E. Abisset-Chavanne and F.Chinesta

Institut de Recherche GeM, Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noe, BP 92101, 44321 Nantes Cedex 3, France

Abstract: Suspensions involving nanoparticles - in particular nanofibers and nanotubes - are in much use in the development of functional materials. Thus in order to optimize the usage of these materials and their fabrication, it is essential to have a thorough knowledge of the microstructure and its evolution during the suspension flow. The study of such suspensions is divided into two parts: the diluted regime, where each particle can be described independently and whose modeling has been the object of many works; and the concentrated one where particle-particle interactions cannot be neglected and whose modeling is still problematic. In this paper we are interested in modeling the rheology of different concentrated suspensions of carbon nanotubes (CNT) dispersed in an epoxy matrix whilst applying a simple shear flow. The objective is to develop a model able to mirror the shear-thinning characteristics, while taking the cluster's microstructure evolution into account. A two-scale kinetic theory description of concentrated suspensions is then developed in order to address the effect of clusters, and their evolution, on the apparent rheology of the suspensions. An identification procedure is then proposed, based on experimental tests.

Keywords: concentrated suspensions, kinetic theory, carbon nanotubes, multi-scale model, numerical rheology

[Version abrégée en Français sur la dernière page]

1. Introduction

In order to improve the mechanical and thermal performances of a liquid, a solution is to introduce micro/nanoparticles that change its properties. A challenge is then to be able to predict the macro properties of the modified fluid that depends on the particles type, their concentration and the flow induced microstructure evolution. In this work the focus is made on the rheological properties induced by a more or less high concentration of rods in the suspending fluid [1].

Different approaches can be considered to derive such macroscopic properties of suspensions. The simplest way is to fit some power law constitutive equation at the macroscale as it is the scale of interest. However, this description is not based on the microstructure and does not take into account the possible evolution of it, as the aggregation/disaggregation of the rods in the case of concentrated suspensions. On the opposite, at the microscopic scale, direct simulations describing complex fiber-fiber interactions can be carried out in small enough representative volumes to describe such microstructure evolution. But, the derivation of macroscopic properties from this scale is not obvious.

A reasonable choice is then to study the concentrated suspension at the mesoscale, between fine (micro) and fast (macro) descriptions. Most of the models defined at this scale are based on the work of Advani and

Tucker, that first propose the use of the second-order orientation tensor of the suspension to describe its evolution [2]. This theory was first developed in the case of dilute suspension. When it comes to consider more concentrated suspensions, the main issue was to introduce the fiber-fiber interactions effect on the suspension kinematics.

Different proposals were made to take into account the consequence of these interactions. First, its randomizing effects were considered by Folgar and Tucker in [3] as well as the slower rotary velocity of the particles [4,5], and the not aligned final configuration [6,7,8]. However, even if these models give reasonable results compared to experimental observations, they remain quite phenomenological and introduce non-physical parameters. More, they loose their accuracy when the suspension concentration increases and when new microstructures, namely aggregates of particles, appear in the suspension.

In this work, we aim at defining a model at the mesoscale but based on the microscale, in order to avoid phenomenological terms in the final suspension evolution law. To do so, we use the kinetic theory framework to go from the micro- to the mesoscale. Thus, the approach used to build the model can be summed up in three points [1]: (i) the microstructure is defined at the microscale, via the introduction of different conformational parameters; its time evolution

is obtained by writing its mechanical equilibrium; (ii) a distribution function ψ is defined at the mesoscale, representing the fraction of particles exhibiting a certain conformation present in the suspension at a certain position and a certain time; by definition, this function contains all the information about the microstructure; (iii) the macroscopic properties of the suspension are calculated based on the moments of ψ .

This approach allows addressing the system at the macroscale while keeping the fine physics through a number of conformational coordinates introduced for describing the microstructure and its time evolution. In fact, the main simplicity of kinetic theory approaches is that it ignores the individuality of the entities (fibers, molecules...) by introducing the function ψ [9].

In this work, this approach is used to derive the evolution of the rheological properties of suspensions, namely the viscosity. Indeed, such information is crucial to perform accurate simulation of forming processes involving reinforced fluids. To do so, we first apply the described approach in order to derive the extra-stress tensor due to the presence of particles -here carbon nanotubes (CNT)- in a suspending fluid, from which the viscosity will be calculated. The identification of the material parameters introduced in the model is then performed, based on experimental results obtained at the University of Cambridge [10].

2. Rods suspensions modeling

Depending on the concentration, the suspensions involving rods present different morphologies. When the concentration is dilute enough, the microstructure can be described by tracking a population of rods that move with the suspending fluid and orient according to the Jeffery's equation [11]. In that case the motion and orientation of each fiber is assumed decoupled from the others. When the concentration increases, fiber-fiber interactions occur leading to the formation of clusters of entangled particles.

In the following, the two-scales approach described in the introduction is first applied to dilute suspensions in order to illustrate the approach and demonstrate its simplicity. We then move to more concentrated suspensions and introduce the notion of rods aggregates, also called clusters. For each kind of suspension, the macroscopic extra-stress tensor due to the presence of the rods and the clusters in the suspending fluid is derived.

2.1 Dilute suspensions

When the concentration of particles in the suspension is low enough, each particle can be described independently from the others. At the microscale, each nanotube is modeled as a rigid segment joining two

opposite beads. Its orientation is defined by the unit vector $\mathbf{p}$. The hydrodynamic force due to the flow is applied on the beads.

Considering the rods inertialess, the moment balance leads to the Jeffery's equation for infinite aspect ratio ellipsoids:

$$\dot{\mathbf{p}} = \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{p} - (\mathbf{p}^T \cdot \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{p}) \cdot \mathbf{p} \quad (1)$$

where $\mathbf{v}$ is the fluid velocity.

Starting from this model we define at the mesoscale the distribution function $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$, given the fraction of rods that at position $\mathbf{x}$ and time t are oriented in the direction $\mathbf{p}$ [1]. The evolution of this distribution function is governed by the Fokker-Planck equation:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\mathbf{v} \cdot \psi) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\dot{\mathbf{p}} \cdot \psi) = 0 \quad (2)$$

where $\dot{\mathbf{p}}$ is defined by equation (1).

At the macroscopic scale the orientation distribution function is substituted by its second moment $\mathbf{a}$, the second order orientation tensor:

$$\mathbf{a} = \int_{S(0,1)} \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3)$$

Taking the derivatives of equation (3) and using equation (1), we obtain the equation governing the evolution of $\mathbf{a}$:

$$\dot{\mathbf{a}} = \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{a} \cdot (\nabla \mathbf{v})^T - 2 \mathbf{A} : \nabla \mathbf{v} \quad (4)$$

where $\mathbf{A}$ is the fourth order moment of the distribution.

Finally, the stress tensor $\boldsymbol{\tau}$ is defined as the addition of the suspending medium contribution $\boldsymbol{\tau}^F$ and the contribution due to the force applying on the rods $\boldsymbol{\tau}^R$. This last contribution is the sum of the contributions of all the rods present in the suspension and results:

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}^F + \boldsymbol{\tau}^R = 2\eta \mathbf{D} + 2\eta N_p (\mathbf{D} : \mathbf{A}) \quad (5)$$

where $\mathbf{D}$ is the strain rate tensor (symmetric part of the velocity gradient).

2.2 Concentrated suspensions: rigid cluster modeling

When the concentration of the suspension is high enough, sort of clusters composed of entangled rods are observed experimentally. In two dimensions, these clusters can be sketched as entangled aggregates of N rods.



Figure 1: Aggregates of carbon nanotubes

First, we consider rigid aggregates, meaning that there is no relative motion between the rods inside the aggregates. Only the hydrodynamic forces act on each rod. Then, at the microscale, by writing the equilibrium of the N rods constituting the cluster, we can derive the rotation rate $\boldsymbol{\omega}$ of the rigid 2D cluster:

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \times (\nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{p}_i)}{N} \quad (6)$$

where $\times$ denotes the cross product. The angular velocity of rod j reads:

$$\dot{\mathbf{p}}_j = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{p}_j = \frac{\left(\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \times (\nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{p}_i) \right) \times \mathbf{p}_j}{N} \quad (7)$$

At the mesoscale, the cluster is no more represented by the N discrete rods studied individually but by the function $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ representing the distribution of the rods in the aggregate at time t and position $\mathbf{x}$. The discrete sum is then substituted by the corresponding integrals weighted with the distribution function ψ .

The rotation velocity of each rod constituting the cluster, and then the one of the cluster results:

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{p} \quad (8)$$

with

$$\mathbf{W} = \boldsymbol{\Omega} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{a} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{D} \quad (9)$$

where $\boldsymbol{\Omega}$ is the skew-symmetric part of the velocity gradient.

Thus, the kinematics of a unique cluster can be described by the evolution of $\mathbf{a}$:

$$\dot{\mathbf{a}} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{a} \cdot \mathbf{W}^T \quad (10)$$

Finally, in order to derive the extra-stress tensor due to the presence of rigid clusters in the suspension, it is necessary to consider an entire population of clusters. As a cluster rotation only depend on its orientation tensor $\mathbf{a}$, a microstructure involving suspensions of rigid clusters can be represented by a distribution function $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{a}, t)$, giving the fraction of clusters that

at a position $\mathbf{x}$, and time t , have a configuration described by $\mathbf{a}$.

The extra-stress tensor $\boldsymbol{\tau}^R$, due to the presence of several rigid clusters in the suspension, then writes:

$$\boldsymbol{\tau}^R = 2 N_p \int_A (\mathbf{D} \cdot \mathbf{a} - \mathbf{F} \cdot \mathbf{a}) \Psi(\mathbf{a}) d\mathbf{a} \quad (11)$$

where A is the domain in which $\mathbf{a}$ takes values, $\mathbf{F} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{a} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{D}$, and N_p is the particle number, related to the rods geometry and concentration [1].

However, this description of rigid clusters, with no relative motion of the rods inside the aggregate can become inaccurate when the hydrodynamic forces increase. Indeed, in this case, one can easily imagine that these forces will tend to deform the cluster and even disaggregate it. In this case, the relative motion between the different rods constituting the cluster cannot be neglected anymore. This is why we now consider the more realistic case of deformable clusters.

2.3 Concentrated suspensions: deformable cluster modeling

At the microscopic scale the treatment of rods involved in a deformable cluster is similar to the one considered in the case of a dilute suspension, but now hydrodynamic forces are no more the unique forces applied on the beads. We consider a second force due to the rods entanglements. This force is assumed scaling with the difference between the rigid motion velocity (the one that the bead would have if the cluster would be rigid) and the real one. The moment balance of the rod now leads to the following rod rotary velocity:

$$\dot{\mathbf{p}} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \dot{\mathbf{p}}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \dot{\mathbf{p}}^R \quad (12)$$

where $\dot{\mathbf{p}}^J$, stands for the Jeffery's rotary velocity defined in equation (1), and $\dot{\mathbf{p}}^R$ stands for the rigid cluster rotary velocity defined in equation (8).

The parameter α represents the competition between the effect of the hydrodynamic forces and the ones due to the rods entanglements. Indeed, if $\alpha \ll 1$ the hydrodynamic forces effect is larger than the one due to the entanglements and then rods in the cluster experience flow induced orientation. Thus, rods tend to behave as they are in a dilute suspension, obeying the Jeffery's model. On the contrary, if $\alpha \gg 1$ the entanglements effect is much larger than the hydrodynamic forces and then the cluster behaves as a rigid one.

Starting from this microscopic description, we can now derive a mesoscopic description characterized by the distribution function $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ and its associated orientation tensor $\mathbf{a}$. The time derivative of the orientation tensor writes:

$$\dot{\mathbf{a}} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \dot{\mathbf{a}}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \dot{\mathbf{a}}^R \quad (13)$$

where $\dot{\mathbf{a}}^J$ is given by equation (4) and $\dot{\mathbf{a}}^R$ is given by equation (10).

To represent all the clusters involved in the suspension, we define again the distribution function $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{a}, t)$. Finally the extra-stress tensor associated to those clusters writes:

$$\boldsymbol{\tau}^r = 2N_p \left(\frac{1}{1+\alpha} \cdot \boldsymbol{\tau}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \boldsymbol{\tau}^R \right) \quad (14)$$

where

$$\boldsymbol{\tau}^J = \int_A (\mathbf{A} : \mathbf{D}) \Psi(\mathbf{a}) d\mathbf{a} \quad (15)$$

$$\boldsymbol{\tau}^R = \int_A (\mathbf{D} \cdot \mathbf{a} - \mathbf{F} \cdot \mathbf{a}) \Psi(\mathbf{a}) d\mathbf{a}$$

2.4 Elasticity of the aggregates

The model we just derived is purely viscous. Therefore, it cannot account for the elastic component evidenced during classical rheological experiments on such suspensions [10]. To account for this elasticity, we introduce in the model a elastic mechanism at the aggregates scale.

At the microscale, observations show that, during a simple shear flow, the deformable aggregates rotate with the flow and stretch. When the flow stops stretching relaxes and a reference configuration is recovered. This relaxation mechanism depends on the stretching duration. Indeed, if the aggregate has undergone a short-time deformation, it will come back to its initial conformation. However, if the deformation state has been prolonged, the cluster will experience internal reconfigurations and will not come back to its initial conformation but to one close to the deformed state. To introduce this “aggregate” elasticity in the model, an extra-term is added in the evolution equation of $\mathbf{a}$:

$$\dot{\mathbf{a}} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \dot{\mathbf{a}}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \dot{\mathbf{a}}^R - \beta^e \cdot (\mathbf{a} - \mathbf{a}^r) \quad (16)$$

where β^e is the elasticity coefficient that depends on α (it vanishes in the two limit cases $\alpha = 0$ and $\alpha = \infty$).

The reference conformation $\mathbf{a}^r$ is built by considering a fading memory function that takes into account the deformation history experienced by the cluster.

In the model, the cluster conformation is described by the tensor $\mathbf{a}$ whose eigenvalues can be used to evaluate the cluster stretching. Assuming $\mathbf{a}_\tau$ known at times $\tau \leq t$ we can calculate the previous stretching states of the cluster by:

$$\mathbf{a}_\tau = \mathbf{R}_\tau^T \cdot \boldsymbol{\Lambda}_\tau \cdot \mathbf{R}_\tau \quad (17)$$

We then define the equilibrium stretching state $\boldsymbol{\Lambda}_t^r$ that the cluster tries to recover at time t as:

$$\boldsymbol{\Lambda}_t^r = \int_0^t m(t-\tau) \cdot \boldsymbol{\Lambda}_\tau d\tau \quad (18)$$

where $m(t-\tau)$ is a memory function [12] [13] which decreases as $t-\tau$ increases. Here we consider the memory function:

$$m(t-\tau) = e^{-\frac{-(t-\tau)}{\lambda}} \quad (19)$$

where λ is the relaxation time (the characteristic time of the elastic recover).

Finally, the equilibrium configuration at time t , $\mathbf{a}_t^r$, is obtained by applying:

$$\mathbf{a}_t^r = \mathbf{R}_t^T \cdot \boldsymbol{\Lambda}_t^r \cdot \mathbf{R}_t \quad (20)$$

In steady shear flows the elasticity vanishes because at long time the reference orientation coincides with the actual one.

2.5 Clusters interactions

In concentrated regimes clusters interact hydrodynamically and tend to randomize the orientation distribution. To mimic this randomizing effect, a fourth term is added in the right hand side of equation (16):

$$\dot{\mathbf{a}} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \dot{\mathbf{a}}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \dot{\mathbf{a}}^R + \beta^r \cdot \left(\mathbf{a} - \frac{\mathbf{I}}{2} \right) \quad (21)$$

where $\mathbf{I}$ is the unit matrix and β^r accounts for these randomizing effects. These effects are weighted by $1/(1+\alpha)$ because randomizing effects cannot apply on the rigid component of the orientation tensor.

3. Identification of the model parameters

To validate the proposed model we are considering the experimental results obtained at Cambridge and reported in [3] for different concentrations of CNTs in simple shear flow. We are considering a mono-disperse clusters population characterized by an isotropic initial state. This fact avoids the necessity of solving the Fokker-Planck equation for calculating the clusters distribution. Eq. (21) suffices for describing the whole evolution of the microstructure from which the stress can be evaluated.

3.1 Experimental data used for the identification

The suspending fluid is an epoxy resin of viscosity $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. The evolution of the viscosity η with the shear rate $\dot{\gamma}$ for different concentrations is represented on figure 1.

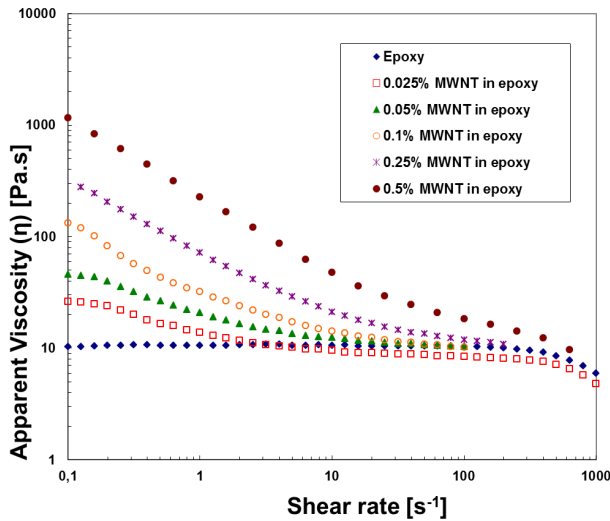


Figure 1: Experimental evolution of viscosity with shear rate

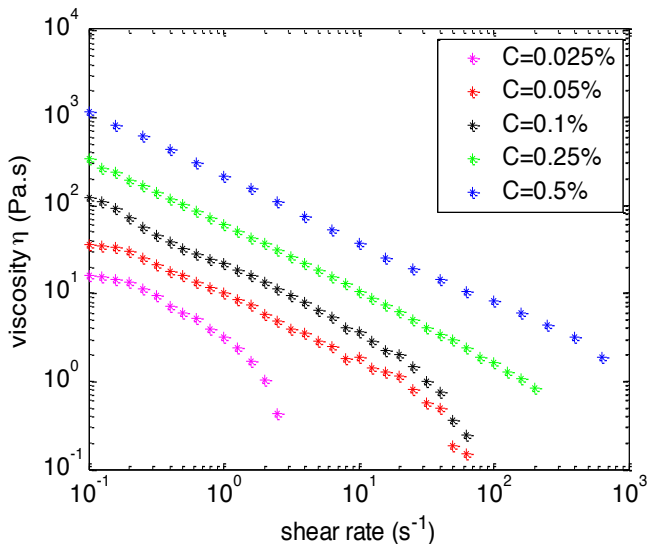


Figure 2: Viscosity due to the presence of CNTs

By subtracting the base fluid (epoxy resin) viscosity to all the curves we obtained the contribution of the clusters to the viscosity (Figure 2) that will be used in the fitting process.

3.2 Identification approach

In simple shear flows the flow velocity is given by $\mathbf{v}^T = (\dot{\gamma}y, 0)$. As mentioned above elasticity effects vanish and the evolution of the cluster conformation reduces to:

$$\dot{\mathbf{a}} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \dot{\mathbf{a}}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \dot{\mathbf{a}}^R + \beta^r \cdot \frac{1}{1+\alpha} \cdot \left(\mathbf{a} - \frac{\mathbf{I}}{2} \right) \quad (22)$$

The apparent viscosity due to the presence of the aggregates writes:

$$\eta = \frac{\tau_{12}^r}{\dot{\gamma}} \quad (23)$$

where τ_{12}^r represents the shear stress due to the clusters presence (14).

Once the steady state is reached the extra-viscosity that depends on N_p , α and β^r results:

$$\eta = 2N_p \left[\frac{\alpha}{\alpha+1} a_{11}(1-a_{11}) + \frac{1}{1+\alpha} a_{12}^2 \right] \quad (24)$$

where a_{11} and a_{12} are the components of the steady state conformation tensor $\mathbf{a}$.

For the fitting purposes we use a classical minimization algorithm in order to identify the three parameters: the cluster's softness α , the particle number N_p and the coefficient β^r .

Remarks:

- Coefficients α and β^r are assumed to be roughly independent of the CNTs concentration. On the contrary the particle number N_p is expected to depend on it.

- The coefficient β^r does not appear explicitly in the expression of the viscosity but it determines the steady state conformation, that is a_{11} and a_{12} .

- One can note that expression (24) does not depend on the shear rate whereas the experimental results clearly show a shear thinning behavior. This dependency on the shear rate has then to be introduced in one of the

parameters to be identified. Among the three parameters to be identified, N_p only depends on the type and the concentration of particles considered and β^r cannot explain such dependency. From a physical point of view one can imagine that when the shear rate increases, aggregates can break and the resulting aggregates will have a lower density of entanglement, fact that results in a lower α . As breaking process scales with the square of the shear rate (energy) and the aggregation mechanisms scales with the shear rate (interaction rate) we assume the following dependence:

$$\alpha = \frac{A}{\dot{\gamma}} \quad (25)$$

3.3 Results and Discussion

As expected, the parameter N_p is found to increase with the concentration (figure 3).

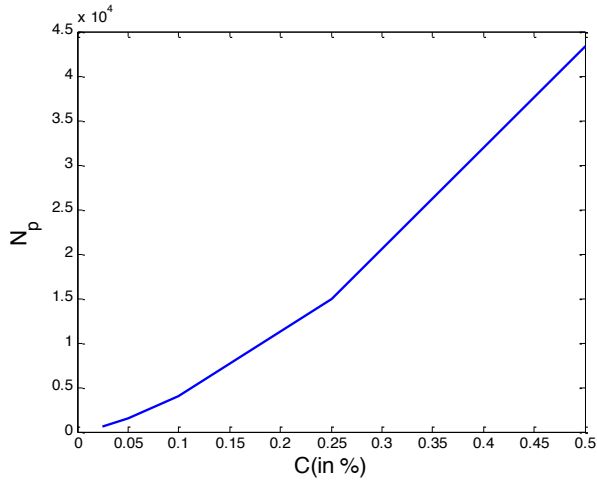


Figure 3: Evolution of N_p with the concentration of CNTs

The identified values for the two other parameters are $\beta^r = 0.001$ and $A = 0.05$.

Figure 4 compares predicted and measured viscosities.

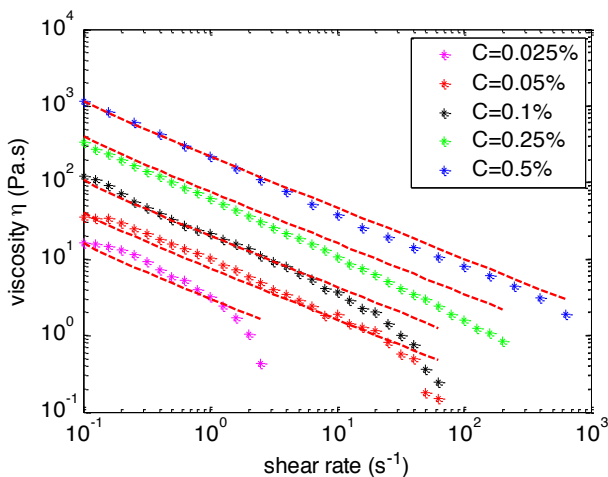


Figure 4: Predicted and measured viscosities.

In figure 4 it can be noticed that the identification is less accurate for the smallest concentrations ($C=0.025\%$ and $C=0.05\%$) and for large shear rates. As the model is based on the assumption of concentrated suspensions involving entangled clusters, it is expected to fail in the case of dilute suspensions or when large shear rates break the aggregates.

The next step is the evaluation of the proposed model in transient rheometric flows as well as in small amplitude oscillatory flows that allows for an identification and validation of the elastic term that proposed the model involved.

4. Conclusion

In this work we propose a simple model for describing the microstructure evolution in concentrated suspensions of CNTs exhibiting aggregation mechanisms. Within the kinetic theory framework we introduced many physical effects as the clustering, the hydrodynamical interactions and cluster elasticity..

Then, an identification approach is proposed and carried out in the case of steady state simple shear flows. With only three rheological parameters involved in the model the fitting seems very good, but now the model should be considered in more complex scenarios as the one implying transient flows or the ones activating elasticity mechanisms.

References

- [1] F. Chinesta, From Single-Scale to two scales kinetic theory descriptions of rods suspensions(Archives in Computational Methods in Engineering 2012).
- [2] S. Advani, C. Tucker The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites. Journal of Rheology Vol.31 (1987) p. 751-784.
- [3] F. Folgar, Ch. Tucker Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions. Journal of Reinforced Plastic Composites Vol.3 (1984) p. 98-119.
- [4] H.M. Huynh, Improved fiber orientation predictions for injection-molded composites, Master's thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign (2001).
- [5] J. Wang, J. F. O'Gara, C. L. Tucker, III, An

- objective model for slowing orientation kinetics in concentrated fiber suspensions: Theory and rheological evidence, *Journal of Rheology* Vol.52 (2007) p. 1179-1200.
- [6] S. Ranganathan, S. G. Advani, Fiber-fiber interaction in homogeneous flows of nondilute suspensions, *Journal of Rheology* Vol.35 (1991) p. 1499-1522.
- [7] N. Phan-Thien, X. Fan, R. I. Tanner, R. Zheng, Folgar-Tucker, Constant for a fibre suspension in a Newtonian fluid, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* Vol.103 (2002) p. 251-260.
- [8] J.H. Phelps, C.L. Tucker III, An Anisotropic Rotary Diffusion Model for Fiber Orientation in Short- and Long-Fiber Thermoplastics, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* Vol.156 (2008) p. 165-176.
- [9] F.Chinesta, De l'atome à la pièce : une promenade numérique au travers des différentes échelles de la rhéologie.
- [10] A. Ma, F.Chinesta, A. Ammar, M. R. Mackley, Rheological modeling of carbon nanotube aggregate suspensions, *Journal of Rheology* Vol. 52 (2008) p. 1311-1330.
- [11] A. Ma, F. Chinesta, M.R. Mackley, The rheology and modeling of chemically treated carbon nanotubes suspensions, *Journal of Rheology* Vol.53 (2009) p. 547-573.
- [12] R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, Dynamics of polymeric liquids, Volume 1 *Fluid Mechanics*, 1987.
- [13] E. Abisset, R. Mezher, S. Le Corre, A. Ammar, F. Chinesta, Kinetic theory microstructure modeling in concentrated suspensions, *Entropy* Vol.15 (2013) p. 2805-2832.

Etude rhéologique de suspensions de nanotubes de carbone

R. Mezher, E. Abisset-Chavanne and F.Chinesta

Institut de Recherche GeM, Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noe, BP 92101, 44321 Nantes Cedex 3, France

Mots-clés: suspensions concentrées, théorie cinétique, nanotubes de carbones, modèle multi-échelle, rhéologie numérique

Ce travail propose un modèle multi-échelle de suspensions concentrées de nanotubes de carbone, ainsi qu'une approche permettant d'identifier les différents paramètres introduits.

L'approche proposée pour construire le modèle peut être résumée en trois points [1] : (i) la microstructure est définie à l'échelle micro, via l'introduction de différents paramètres de conformation, et son évolution est obtenue à partir de l'écriture de l'équilibre ; (ii) une fonction de distribution est introduite à l'échelle méso, représentant la fraction de particules présentant une certaine conformation à un certain temps et en un certain point de l'espace, cette fonction contient par définition toute les informations sur la microstructure ; (iii) les propriétés macroscopiques de la suspension sont ensuite calculées à partir des différents moment de la distribution.

Après avoir montrée que cette approche permet de retrouver l'équation de Jeffery pour les suspensions diluées, elle est appliquée aux suspensions concentrées présentant des agrégats de nanotubes, agrégats dans un premier temps rigides puis déformables. Ensuite, afin de rendre compte de toutes les physiques mises en jeu dans le cas de ces suspensions concentrées, l'élasticité des agrégats ainsi les effets aléatoires dus aux interactions hydrodynamiques entre agrégats sont introduits dans le modèle.

Ce travail propose ensuite une procédure d'identification des différents paramètres matériaux introduits dans le modèle. Elle se base sur des résultats d'essais rhéologiques classiques (essais d'écoulement de cisaillement simple) réalisés à Cambridge sur des suspensions de nanotubes de carbone pour différentes concentrations [3]. Les paramètres ainsi identifiés présentent une bonne cohérence avec la physique du système. Il apparaît aussi que l'identification est très pertinente pour des suspensions à forte concentration de particules, mais moins bonne pour des suspensions plus diluées pour lesquels le modèle d'agrégats est moins approprié.

Ainsi, on propose dans ce travail un modèle multi échelle simple et physiquement fondé, permettant de prédire des propriétés macroscopiques d'une suspension concentrée de nanotubes de carbone en

fonction de l'évolution de sa microstructure. Les paramètres matériau introduits sont basés sur les phénomènes physiques observés ce qui permet une identification simplifiée. L'étape suivante est maintenant de valider ce modèle sur des écoulements plus complexes ainsi qu'en rhéométrie linéaire pour appréhender les effets élastiques.

Topology Description in Polymer Chain Growth Problem

I.Gagauz, E. Abisset-Chavanne, F.Chinesta

Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GEM), Ecole Centrale de Nantes

E-mail : iryna.gagauz@eleves.ec-nantes.fr

emmanuelle.abisset-chavanne@ec-nantes.fr

francisco.chinesta@ec-nantes.fr

Résumé This work aims at defining a topological parameter at the molecule scale, that describe the polymer chain growth and that can give information about the molecules mobility in a view of deriving viscosity evolution of the polymeric system during the polymerization process. To do so, a combination of two methods is used: the Monte Carlo one and the Statistical polymer method.

Mots-clé : Polymerization, Monte-Carlo method, Statistical polymer

Introduction

Because polymerization is a random process, polymers are polydisperse by nature. It means that they are a mixture of macromolecules of different molecular weights (chain lengths). Then, in order to derive information about the macro-properties of such a materials, as its viscosity, it is nevertheless necessary to understand and model this random process to get information about the molecules populations in the final system.

In the literature several approaches have been proposed in order to take into account the randomness of polymerization process. First works date from 1969 [1], and model polymerization via statistical methods in the case of linear polymer. Numerous works have then been proposed to extend the method to branched polymers. Among them, one can note the graph theory [2] which allows to obtain molecular distribution functions for systems made of many monomeric units with different functionalities, or the method of moment [3], that allows to calculate molecular and structural characteristics of the final macromolecules.

The work proposed hereafter is based on the combination of two statistical methods: the classical Monte Carlo one [4], relying on repeated random sampling, and the Statistical Polymer Method. The latter, introduced by F. Romm and O. Figovsky in [5], is based on the consideration of averaged structures of all possible macromolecules of the same weight, called N-mer (molecule constituted of N monomers). In here, statistical N-mer is defined as “the averaged structure formed by all possible structures of N-mers and exhibiting all possible structures of polymers containing the same number of monomeric units”.

Then, the polymeric system is considered as sets of assemblages of statistical polymers. More, this method defines parameters that characterize the molecule topology, such as the number of monomers N and the number of extreme unit U in the molecules which will appear to be interesting conformation parameter for an upscaling of the system properties.

The work presented hereafter deals with the introduction of this method in the modeling of the polymerization process in order to get information about the final polymeric system, and in particular, information about the final molecules shape (linked to the parameter U). Indeed, as the viscosity is directly linked to the capacity of the molecules constituting the polymeric system to move, we assume that the knowledge of the molecules shape populations in the polymeric system can help to predict its viscosity.

To do so, we first model the polymerization process, tracking different characteristic values, issued from the statistical polymer method, that give information about the molecule weight and shape. Then, we define a simple topological parameter and try to link it to the capability of a molecule to move, in order then to link it to the viscosity of the polymeric system.

1. Modeling of Polymer Chain Growth

The first step of this work aims at describing polymerization process and in particular at determining the molecules extreme units number evolution during chain growth by the use of the Monte-Carlo method combined with statistical polymer approach.

The work is divided into two parts: first, the growth of a unique molecule, and then, the growth of a population of molecules.

The parameters used to describe the molecule, defined in [2], are the number of monomers (N) in the molecule, the vacancy (V) which is the capacity of the statistical polymer to capture a monomeric unit (this value is directly linked to the functionality f of the monomer) and the extreme units number (U), which represent the number of monomers that have only one bond with the main structure of the statistical polymer.

1.2 Modeling of a unique molecule growth

The main idea is to consider the two possible events for chain growth when a new monomer is added: either it attaches at the end of the chain and the extreme units number remains constant, or it attaches in the centre of the chain and the extreme units number increases ($U=U+1$).

The initial configuration of the system is defined by the initial number of monomer (1 in the case of a unique molecule growth), the one of extreme units (U) and the polymer functionality f . N monomers are then added and attached randomly to the initial molecule.

The obtained results shows that the mean value of the extreme unit number is proportional to the number of monomers that constitute the molecule and the standard deviation of the extreme unit number distribution increases with the number of added monomers (Fig.1).

1.2 Modeling of a population of molecules growth

In this case, the initial system is constituted of 1000 separated monomers. 1000 monomers are then added to the system. The choice of the chain where the added monomer attaches is made randomly, the same for its position in the chain (extremity/center).

This study shows that the molecules growths occur quite homogeneously among the system, leading to a population of molecule, where molecular weights have a homogeneous normal distribution (Fig.2).

Then, in the following we can restrict the study to the growth of a unique molecule to describe the evolution of a population of molecule.

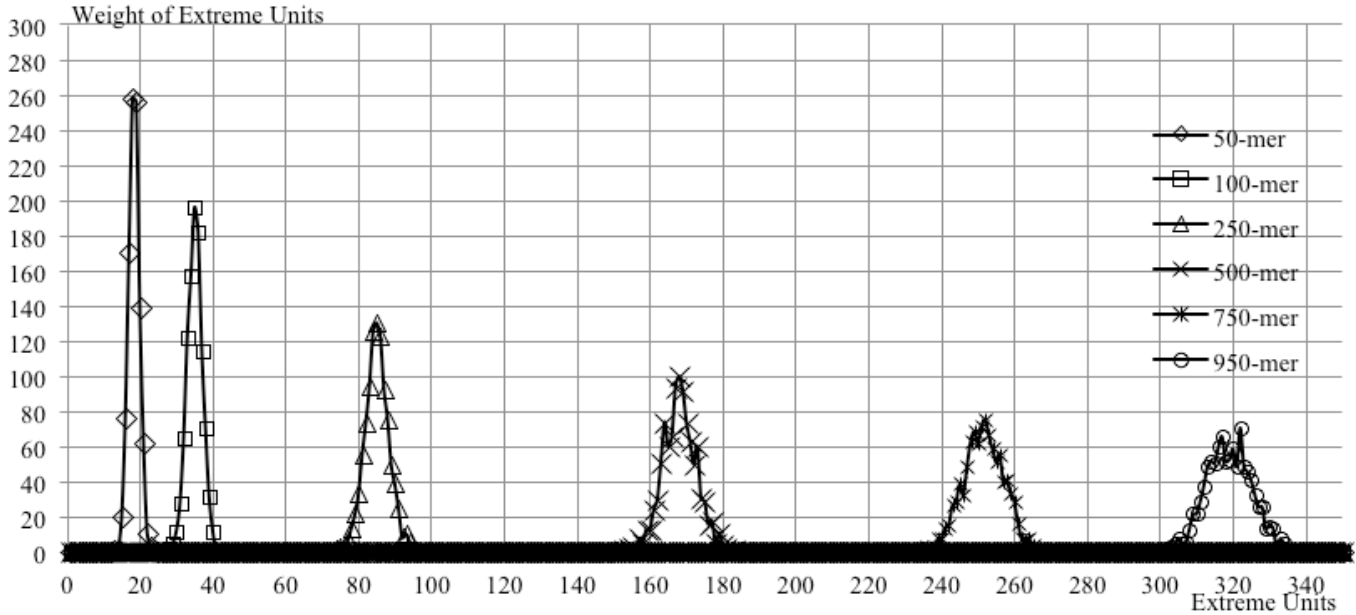


Fig. 1. Distribution of extreme units frequency for different number of monomers (polymer functionality = 3)

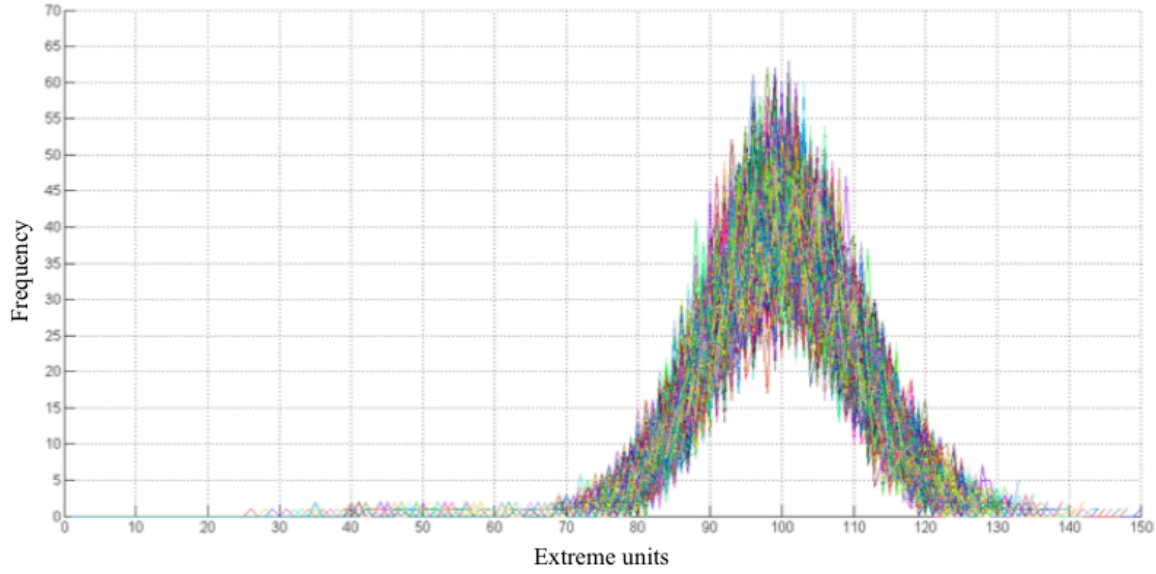


Fig.2. Distribution of extreme units frequency for different number of monomers with polymer functionality equals 3

2. Introduction of a shape parameter

The final objective of this study is to characterize the evolution of the system viscosity during the polymerization process. Yet, it is known that the viscosity of such a system is linked to the capability of a molecule to move. Indeed, one can easily understand that a linear molecule will move more easily than a branched one, which will lead to a less viscous system. The idea then is to determine a parameter able to characterize the molecule shape and that is linked to its “branching degree”.

In a first time, we focus on the inertia matrix, which is the easiest shape parameter characteristic of a system composed of several parts (here monomers), in order then to link it to the branching degree of the molecule. The scalar parameters derived from it is the ratio between the highest and lowest eigenvalues of the inertia matrix:

$$\tau = \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_{\max}} \quad (1)$$

This parameter allows getting information about the molecule shape. Indeed, if $\tau=1$ the molecule is circular, if $\tau=0$ the molecule is linear.

In the following, we first calculate the evolution of the parameter τ for a growing process as defined previously. Then, we introduce growth rules in the process in order to evaluate their influence on the final molecule shape (via the parameter τ). Finally, we try to derive a relation between the shape parameter τ and the “branching degree” of the molecule, represented by the number of extreme units U .

2.1 Calculation of the shape parameter

The calculation of the parameter τ implies, at each time steps:

1. The calculation of the molecule center of gravity:

$$x_G = \frac{\sum_1^N x}{N} \quad (1)$$

$$y_G = \frac{\sum_1^N y}{N} \quad (2)$$

where N is the number of monomers in the molecule

2. The calculation of the inertia moment matrix

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} \\ I_{yx} & I_{yy} \end{pmatrix} \quad (3)$$

where

$$I_{xx} = \frac{\sum_1^N (y - y_G)^2}{N} \quad (4)$$

$$I_{xy} = I_{yx} = \frac{\sum_1^N (y - y_G)(x - x_G)}{N} \quad (5)$$

$$I_{yy} = \frac{\sum_1^N (x - x_G)^2}{N} \quad (6)$$

3. The calculation of the shape parameter τ .

10000 simulations are run for 1000-mer molecules (monomers functionality equal to 4).

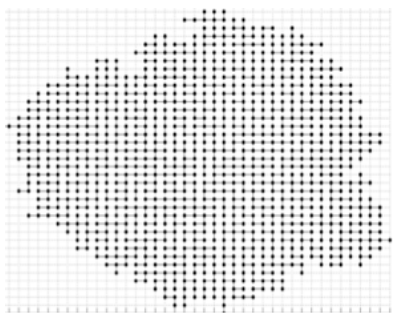


Fig.3. Distribution of monomers in polymer chain

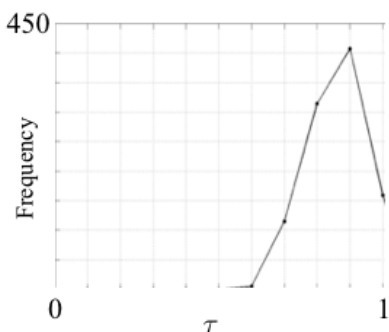


Fig. 4. Frequency of eigenvalues ratio

Fig. 3 represents the type of molecule obtained. Fig. 4 represents the frequency of τ for the 1000 built molecules. One can see that the main parts of the built molecules have a τ near to 1, meaning that most of the built molecules have a quasi circular shape. This result may come from the equiprobability used to build the molecules: the monomer can equally attach any monomer of the chain. But, it is known that this

equiprobability is not true in the real polymerization process due to bulk considerations.

2.2 Introduction of restrictions for monomers attachment in the chain

In order to cancel this equiprobability, we introduce some rules that tend to mimic the real behaviour of the added monomers during the molecules growth. The easiest rule consists in imposing that the added monomer attaches where it has the maximum place. Namely, in a linear chain, it cannot attach anywhere but only in the locations defined in Fig. 5.

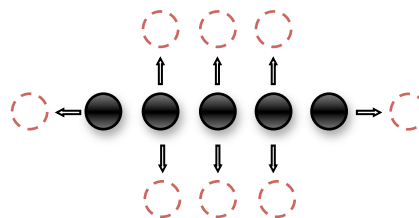


Fig. 5. Introduction of some rules on polymer chain growth

One can see on Fig. 6 that the introduction of the attachment laws does not modify radically the final shape of the molecule. The distribution of the parameter τ is also not modified (Fig. 7).

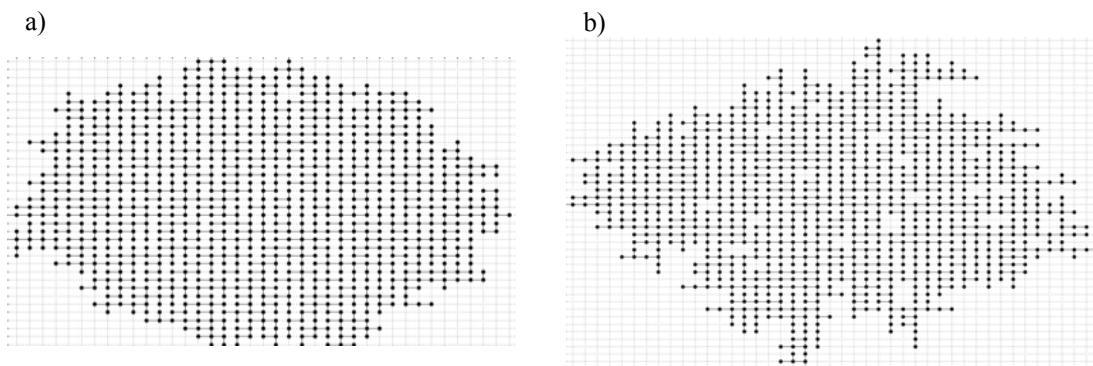


Fig. 6. Distribution of monomers in polymer chain: a. without and b. with attachment restriction

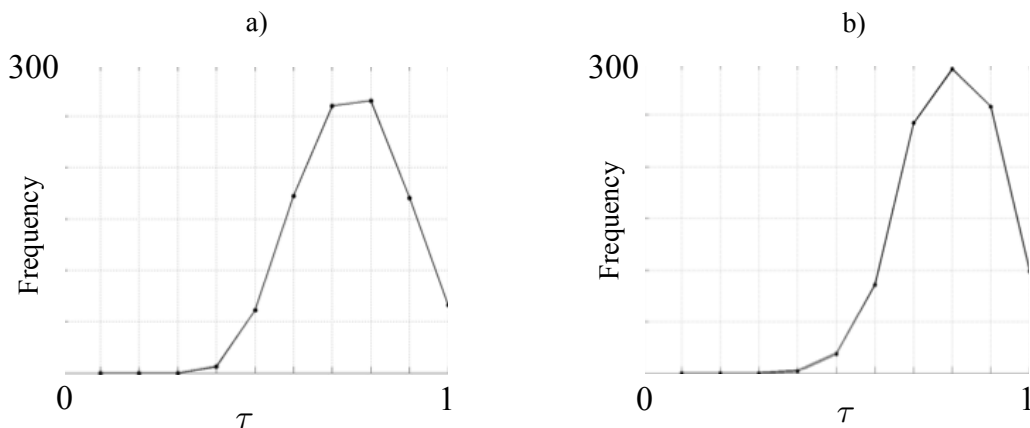


Fig.7. Frequency of eigenvalues ratio: a. without and b. with attachment restriction

One can then conclude that the introduction of rules in the molecule growing process does generally not influence the global final shape of the molecule (obviously, this results is valid for monomers having a functionality superior to 3).

2.3 Relation between τ and the “branching degree” of the molecule

In this section, we check the existence of a relation between the shape parameter τ and U/N , the ratio between the number of extreme units in the molecule and the total number of monomers, which seems to be

a pertinent indicator of the branching degree of the molecule.

To do so, we consider 3 polymer chains, consisting in 10, 100 and 1000 monomers, and perform 1000 molecules growth for each. Results are plotted on Fig. 8.

One can see that no clear relation between the shape parameter and the branching degree can be derived. At least one can conclude that the ratio U/N tend to converge toward a value around 0,35 when the number of monomers increases.

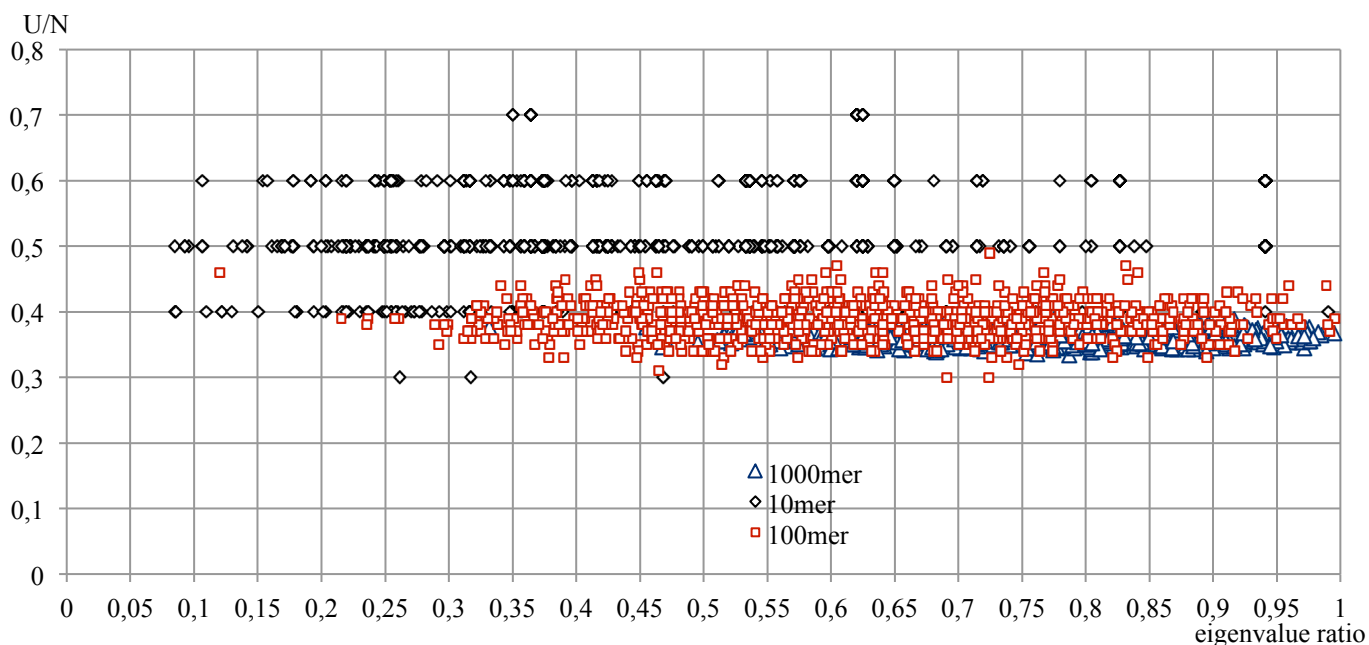


Fig. 8. Dependence of eigenvalues ratio on extreme units for polymer chains with different number of monomers

3. Conclusions

In this work, we propose a combination of two statistical methods, the classical Monte Carlo one and the polymer statistical method, in order to get information about the molecules shape in the final polymeric system, in a view to link this to the polymer viscosity.

A first study has shown that the polymerization is a quite homogeneous system that allows us to restrict the work on the study to the statistical growth of a unique molecule. A topological parameter, the ratio of the molecule inertia matrix eigenvalues, is then introduced as a characteristic parameter of the molecule shape. Its study has shown that, in the case of monomers having functionality higher than 3, molecules have quasi-circular shape, whatever the growing rule introduced.

Finally, when it comes to link this parameter to the “branched degree” of the molecule (in practice, the number of extreme unit U), it appears that no simple law can be derived.

Finally, this work aimed at deriving a relation between the polymerization process and the final viscosity of the polymeric system. The studies proposed have demonstrate that, even if the link between the molecule shape and the viscosity is easily understandable, a global topological parameter, such as the inertia matrix of the molecule, is not sufficient to move from the polymeric system to the viscosity. Further investigation

have then to be undertaken to find a parameter that keeps enough information from the molecules conformation while being easily transferred at the “macro” scale in the viscosity calculation. Another envisaged route to circumvent this difficulty is to use the kinetic theory to directly move from the micro to the macro scale in the polymerization process.

References:

- [1] Flory, P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. *Interscience, New York*, 1969.
- [2] Dominique Durand and Claude-Marcel Bruneau “Graph Theory and Molecular Distribution: Part I: copolycondensation of polyfunctional monomers bearing identical reactive groups”, *Discrete Applied Mathematics* 3, pp. 79-9, 1981
- [3] C. Kiparissides, G. Daskalakis, D. S. Achilias, and E. Sidiropoulou “Dynamic Simulation of Industrial Poly(vinyl chloride) Batch Suspension Polymerization Reactors”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 36, pp1253-1267, 1997
- [4] L. Tom Hillegers, Michael Kapnistos,* Atze Nijenhuis, Johan J. M. Slot, Paul A. M. Steeman. “Monte Carlo Simulation of Randomly Branched Step-Growth Polymers: Generation and Analysis of Representative Molecular Ensembles”. *Macromol. Theory Simul.*, Vol.20, pp.219–229, 2011
- [5] Freddy A. Romm, Oleg L. Figovsky. “Statistical Polymer Method: Modeling of Macromolecules and Aggregates with Branching and Crosslinking, Formed in Random Processes”. *Discrete Dynamics in Nature and Society*, Vol. 2, pp. 203-208, 1998

Intensification des transferts par génération de turbulence élastique.

Boubou TRAORE, Cathy CASTELAIN*, Teodor BURGHELEA

Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, LTN UMR CNRS 6607

Polytech, La Chantrerie, rue Christian Pauc 44306 Nantes, cedex03

*(auteur correspondant : cathy.castelain@univ-nantes.fr)

Résumé - La conception d'échangeurs performants doit aboutir à un compromis entre une augmentation des performances thermiques et une minimisation des pertes de charge. Depuis une dizaine d'années, de nombreux systèmes « miniaturisés » ont été étudiés. Dans ce cas, les nombres de Reynolds atteignent de très faibles valeurs et l'utilisation du régime d'advection chaotique « classique » requiert un design particulier de microcanaux tridimensionnels, design impossible à réaliser à cette taille. Un moyen alternatif est d'introduire une source de non-linéarité dans les équations hydrodynamiques, autrement que par le terme d'inertie en utilisant des fluides complexes. L'objectif de cette étude est de comprendre comment le mouvement aléatoire d'un fluide en régime de turbulence élastique peut augmenter le transfert thermique.

Mots-clé : Rhéologie, turbulence élastique, intensification, transferts thermiques.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

L'intensification du transfert de masse et de chaleur est importante dans de nombreuses applications industrielles. Une liste non-exhaustive de telles applications inclut celles dans l'industrie alimentaire (traitement mécanique et thermique doux des produits alimentaires), l'industrie cosmétique (formulation de crèmes, des gels, des parfums etc) et l'industrie pharmaceutique.

Un exemple plus spécifique vient de l'industrie des semi-conducteurs, des microprocesseurs. Pour augmenter la puissance CPU pour les petits systèmes électroniques « grand public », type smartphone, il faut développer de nouvelles méthodes efficaces pour dissiper la chaleur dégagée. Une méthode efficace et bon marché pour refroidir des systèmes de petite taille est obtenue par circulation de fluide.

Dans le cas des écoulements linéaires, laminaires et établis, de fluides fortement visqueux, les seuls mécanismes de transport possibles sont la conduction (thermique) et la diffusion (moléculaire). Ils se révèlent, dans de nombreuses applications, insuffisants. Dans de telles situations, il est obligatoire de générer de la turbulence, qui peut transférer efficacement à différentes échelles. Dans le cas des fluides newtoniens, l'écoulement devient turbulent

pour de grandes valeurs de nombre de Reynolds (Re). Dans ce cas le flux liquide (fluide) se développe vers un état hydrodynamique turbulent inertiel entièrement développé qui promeut un transfert efficace tant de masse que de la chaleur. Cependant, il existe un certain nombre de situations, où travailler à haut nombre de Reynolds devient presque impossible, comme par exemple dans les écoulements en microcanaux, où de par la faible taille des canaux, des valeurs élevées du nombre de Reynolds, engendrent des pertes de charges conséquentes.

Les écoulements chaotiques ont prouvé leur capacité à transporter efficacement la température, les traceurs passifs ou réactifs. Depuis le premier travail d'Aref [1] sur les écoulements 2D périodiques en temps, de nombreux auteurs ont étudié l'augmentation du transfert de masse et de chaleur en régime d'advection chaotique, dans différentes configurations [2,3,4]. L'advection chaotique a aussi prouvé son efficacité pour transporter efficacement la chaleur [5,6]. La capacité des écoulements chaotiques à transporter efficacement les champs de scalaires est due aux étirements et repliements continus dans un repère Lagrangien qui permettent d'arriver à des échelles spatiales très petites, et proches de la diffusion/conduction moléculaire.

Les écoulements laminaires chaotiques sont réalisés par un design particulier (écoulement annulaire rotatif excentré, vortex clignotants, écoulement de Dean alterné...). La limitation principale est la diminution du transfert de masse ou de chaleur pour les faibles nombres de Reynolds. Même si l'advection chaotique laminaire peut être obtenue pour de très faibles nombres de Reynolds (de l'ordre de 1), ceci nécessite un design de microcanaux tridimensionnels relativement complexe, qui est souvent impossible à réaliser. Un moyen alternatif de générer un écoulement chaotique qui résout le problème est d'introduire une source de non-linéarité dans les équations hydrodynamiques autre que celle induite par l'inertie. Cette source de non-linéarité est introduite par la dépendance non-linéaire entre la contrainte et le taux de cisaillement. Ceci peut être obtenu en utilisant des fluides complexes, constitués de blocs de longues chaînes moléculaires qui peuvent interagir de façon non-linéaire avec l'écoulement. Un exemple de ce type d'écoulement chaotique est la Turbulence Élastique.

La Turbulence Élastique est un état hydrodynamique chaotique observé dans les écoulements curvilignes de solutions diluées de polymères de haut poids moléculaire [7]. La contribution élastique non linéaire des molécules de polymères est quantifiée par le nombre de Weissenberg (Wi), qui reflète le rapport entre les effets non-linéaires du cisaillement et de la relaxation dans un écoulement. Il est défini par le produit entre le temps de relaxation du polymère et l'échelle des gradients de vitesse, $Wi = \lambda \dot{\gamma}$. La Turbulence Élastique est seulement déclenchée par les contraintes élastiques non linéaires générées par les étirements linéaires des molécules de polymères dans l'écoulement. Ces étirements apparaissent pour de grands nombres de Weissenberg et à des nombres de Reynolds même faibles. La Turbulence Élastique peut apparaître pour de très faibles nombres de Reynolds et peut donc avoir des applications en microfluidique.

L'efficacité du mélange d'un scalaire passif en régime de Turbulence Élastique a été mise en évidence pour la première fois dans un canal curvilinéaire de taille macroscopique, très rapidement après la découverte de la Turbulence Élastique [8]. Les expériences de mélange ont été conduites en injectant de chaque côté deux solutions de polymère

identiques (l'une d'entre elles contenait une faible concentration de fluorescéine). Cette étude a mis en évidence une efficacité de mélange supérieure de deux ordres de grandeur à celle obtenue dans le cas où seule la diffusion moléculaire peut générer le mélange pour de si faibles nombres de Reynolds ($Re \approx 1$). Cette méthode de mélange à bas nombre de Reynolds a déjà été brevetée [9]. Les études de mélange ont été étendues à des écoulements de type « swirl » (écoulement entre deux plans parallèles [10]).

L'augmentation de l'efficacité du mélange dans des écoulements macroscopiques avec des effets inertiels faibles (petites valeurs du nombre de Reynolds) a encouragé les chercheurs à regarder les propriétés de mélange dans des systèmes microfluidiques. Les résultats obtenus par [10] ont été reproduits par [11,12] mais pour des très faibles valeurs du nombre de Reynolds ($Re \approx 10^{-5}$).

L'objectif de cette étude est de comprendre comment le mouvement aléatoire d'un fluide en régime de turbulence élastique peut augmenter le transfert thermique dans des géométries macros ou micros. Les travaux présentés ici ont été réalisés dans le cas d'un écoulement de Von Karman entre deux plans parallèles afin de mettre en évidence l'intensification des transferts thermiques en régime de turbulence élastique. La combinaison des mesures thermiques et d'écoulement dans le temps et l'espace devrait permettre d'avoir une description spatio-temporelle de l'influence de la turbulence élastique sur le transfert de chaleur.

2. Présentation de la turbulence élastique

L'écoulement de l'eau peut être décrit à partir de la seule connaissance de sa viscosité et sa densité, comme c'est le cas pour beaucoup d'autres fluides qualifiés de newtoniens. Cependant d'autres matériaux s'écoulent selon des lois plus compliquées et sont rassemblés sous la bannière des fluides complexes, ou fluides non-newtoniens. Une classe importante de ces fluides complexes est formée par les liquides viscoélastiques.

2.1. Fluide viscoélastique

Le terme de viscoélasticité est défini comme caractérisant un comportement mécanique particulier intermédiaire entre le

comportement d'un solide idéal dit hookéen et celui d'un liquide idéal dit newtonien [13].

Les solutions de polymères de forte masse molaire constituent des liquides viscoélastiques modèles. En effet il est possible de contrôler leurs propriétés (concentration, viscosité, etc.) et leur maniement en laboratoire est plus aisé que, par exemple, un plastique en fusion. Elles présentent aussi des applications immédiates dans le domaine de la réduction de traînée.

2.2. Equations de mouvement

Pour les fluides newtoniens, les écoulements deviennent instables sous l'effet du terme inertiel, $(\vec{V}\vec{\nabla})\vec{V}$, des équations de Navier-Stokes (1):

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V}\vec{\nabla})\vec{V} = -\frac{\vec{\nabla}p}{\rho} + \nu \Delta \vec{V} \quad (1)$$

Où p et ρ sont la pression thermodynamique et la densité du fluide.

L'importance de ce terme inertiel dans la dynamique des fluides est donnée par la valeur du nombre de Reynolds $Re = \frac{V.L}{\nu}$; où V est la vitesse caractéristique de l'écoulement, L est la dimension caractéristique de la géométrie d'écoulement et ν est la viscosité cinématique. Ce nombre adimensionnel, Re , peut être défini comme le rapport de deux temps : le temps de diffusion visqueuse $t_{vd} = \frac{L^2}{\nu}$ et le temps d'advection $t_{ad} = \frac{L}{V}$ [14].

Contrairement aux fluides simples, les fluides complexes (polymères, émulsions, mousses...) sont structurés à l'échelle « mésoscopique », qui correspond par exemple à la longueur d'enchevêtrement pour les solutions de polymère ou à la taille des bulles dans les mousses. Une telle échelle de taille fournit de nouveaux degrés de liberté qui peuvent être excités par un écoulement : l'écoulement change la structure du fluide, qui en retour modifie l'écoulement lui-même. En effet, une pelote de polymère plongée dans un solvant est facilement déformée par un écoulement (de par sa grande taille), contrairement à son monomère. Une déformation d'une chaîne de polymère par rapport à son état d'équilibre s'accompagne d'une force de rappel élastique d'origine entropique et sa dynamique en solution résulte de la compétition entre son élasticité et la friction exercée par le solvant. Le couplage rétroactif qui s'établit entre l'écoulement et la réponse du polymère conduit à des propriétés

rhéologiques riches et très différentes de celles du solvant seul. Cette rétroaction est souvent associée à un temps caractéristique λ , et pour de nombreux systèmes, les dynamiques supplémentaires se traduisent à l'échelle macroscopique par une relation non linéaire entre les contraintes dans le fluide et les gradients de vitesse des écoulements dans le fluide. La non-linéarité supplémentaire dans les équations du mouvement (2) de ces fluides est souvent de type « élastique » [15].

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V}\vec{\nabla})\vec{V} = -\frac{\vec{\nabla}p}{\rho} + \left(\frac{\eta_s}{\rho}\right) \nabla^2 \vec{V} + \nabla \tau_p / \rho \quad (2)$$

Ici, η_s est la viscosité du solvant et τ_p est la part du tenseur de contraintes due à la présence de molécules de polymère. Dans ce cas, l'importance du nouveau terme non-linéaire dans la dynamique d'un fluide est donnée par la valeur du nombre de Weissenberg Wi . De façon similaire à Re , Wi peut être défini par le rapport de deux temps : le temps λ associé aux degrés de liberté mésoscopiques, et le temps d'advection, $Wi = \frac{\lambda}{t_{ad}} = \lambda \cdot \dot{\gamma}$, $\dot{\gamma} = 1/t_{ad}$ étant le taux de cisaillement caractéristique.

L'écoulement a une dynamique non triviale à de nombreuses échelles d'espace et de temps. Lorsque Wi est grand, même pour des Reynolds négligeables, on peut observer un phénomène de turbulence appelée « turbulence élastique ».

3. Présentation du dispositif expérimental et des fluides utilisés

3.1. Dispositif expérimental et procédure

Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la figure 1. Il est installé dans une pièce climatisée (régulation de la température à 0,1 °C). Le fluide est contenu dans une cavité cylindrique à fond plat (plaque inférieure). La plaque tournante (supérieure) qui vient toucher la surface libre du fluide est montée sur l'arbre d'un rhéomètre, HAAKE MARS (Modular Advanced Rheometer System). Celui-ci permet de contrôler la vitesse de rotation de la plaque, Ω , où le couple du moteur, T_m . La contrainte moyenne, σ_m , sur la plaque supérieure s'obtient via l'équation $T_m = \sigma_m \int r dS$. Ce qui donne $\sigma_m = 3T/(2\pi R^3)$, R étant le rayon du disque tournant. La vitesse de déformation, $\dot{\gamma}$, est donnée par la relation $\dot{\gamma} = \Omega R/d$, avec d , la distance entre les deux

plaques. La cuve cylindrique repose sur une deuxième cuve parallélépipédique dans laquelle circule de l'eau destinée à chauffer ou refroidir le fluide polymérique. La circulation de l'eau est assurée par un bain thermostaté. Six petits tuyaux à l'entrée et six à la sortie entraînent un écoulement d'eau turbulent permettant d'obtenir une température uniforme à la base de la cuve cylindrique. Pour les mesures thermiques, six thermocouples mobiles suivant R sont placés sur une face latérale de la cuve cylindrique. Les deux cuves sont en plexiglas afin de pouvoir éclairer le fluide en vue d'une caractérisation du champ d'écoulement par PIV. Un miroir orienté à 45°C , est placé en dessous des cuves pour la visualisation de l'écoulement et la mesure de champs des vitesses.

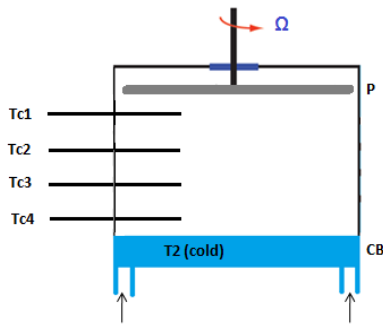


Figure 1 : Dispositif expérimental

3.2. Choix du fluide viscoélastique : solution de polyacrilamide

Comme fluide viscoélastique, nous employons une solution de polyacrilamide (PAAM) de grande masse molaire, 17 à 18 10^6g/mol (indication du fabricant). Ce polymère, très utilisé pour ces types d'expérience, s'avère être remarquablement stable en terme de dégradation mécanique, ce qui nous permet d'atteindre des valeurs élevées de Weissenberg et d'explorer des régimes d'écoulement fortement non-linéaires. La grande masse molaire du polymère entraîne un temps caractéristique de relaxation relativement élevé, de 3 à 10 s. La préparation de la solution se fait en deux étapes. Nous préparons d'abord une solution aqueuse très concentrée, 1500 ppm (0,15%), en dissolvant le polymère en poudre dans de l'eau. Nous y rajoutons de l'azide de sodium, en très faible quantité (0,025%), pour la prévention d'éventuelles bactéries. Ensuite, la solution est diluée à une concentration de 100 ppm (0,01%)

en utilisant comme solvant l'eau sucrée très concentrée, 66% (limite de solubilité du sucre dans l'eau), afin de maximiser le temps caractéristique de la solution et d'avoir ainsi, les nombres de Reynolds les plus faibles ($Re < 1$) pour séparer la non-linéarité élastique de celle due à l'inertie. La thermodépendance des propriétés rhéologiques a été mesurée dans la gamme de température de l'étude. Présentation des résultats

3.3. Caractérisation rhéologique

La principale caractéristique de la turbulence élastique est la forte augmentation de la résistance de l'écoulement au seuil de l'instabilité [16]. Dans le cas de l'écoulement de Karman, la résistance à l'écoulement équivaudrait à la puissance motrice, $P = T \cdot \Omega$, nécessaire pour faire tourner la plaque supérieure [17].

La première expérience que nous réalisons consiste à faire varier lentement le taux de cisaillement du fluide (augmentation puis diminution) et à suivre l'évolution de la contrainte sur la plaque. Ce qui nous permet d'obtenir la variation de la puissance, P , en fonction du taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$, puis du nombre de Weissenberg, $Wi = \lambda (\dot{\gamma}) \dot{\gamma}$. Le temps de relaxation, λ , a été mesuré à différentes valeurs de $\dot{\gamma}$, allant de $0,2\text{ s}^{-1}$ à $1,2\text{ s}^{-1}$, en faisant des tests en oscillation [18] et en utilisant le modèle de Maxwell [19]. Il en ressort que : $\lambda = 18,26 \cdot \dot{\gamma}^{-0,22}$ (voire figure 2).

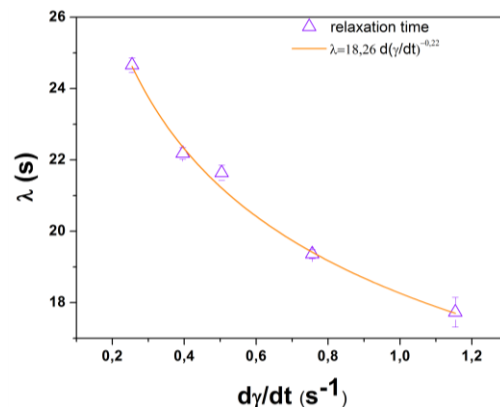


Figure 2 : Temps de relaxation en fonction du taux de cisaillement.

Sur la figure 3 est représentée la variation de P/P_{lam} en fonction du nombre de Weissenberg. P_{lam} étant la puissance mesurée en régime laminaire ($P_{lam} = Wi^{3,1}$). On peut observer une transition nette qui se produit à $Wi_c = 6,02$. Le nombre de Reynolds, Re , correspondant étant de 0,16, l'instabilité ne

peut être d'origine inertielle. Cette transition présente une hystérésis typique à l'instabilité purement élastique [20]. On distingue ainsi, sur la figure 3, trois zones caractérisant les trois différents régimes : laminaire (L), transitoire (T) et turbulent (ET). Ces résultats vont nous permettre de choisir nos paramètres de travail pour être dans la gamme de régime de turbulence élastique.

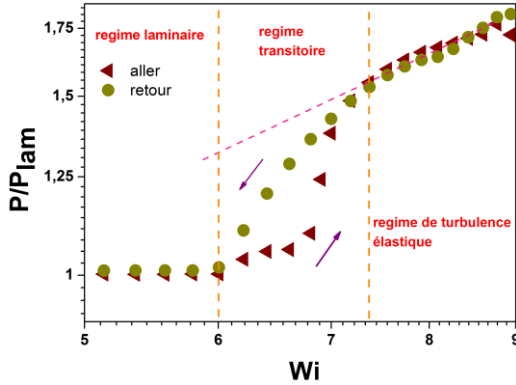


Figure 3 : Variation de la puissance en fonction du nombre de Weissenberg

3.4. Mise en évidence de l'intensification des transferts de chaleur

Afin de vérifier l'amélioration du transfert de chaleur dans le fluide en régime de turbulence élastique, nous combinons les mesures rhéologiques aux mesures thermiques. Le fluide est refroidi (non chauffé pour éviter la convection), de 23°C (température ambiante) à 16°C, pendant que la plaque tourne à vitesse constante. L'expérience est répétée à différentes valeurs de vitesse de rotation de la plaque pour voir l'évolution de la température dans le temps en fonction du nombre de Weissenberg. L'objectif, ici, est d'observer et de comparer les séries temporelles de la température dans les trois types de régime d'écoulement. La figure 4 montre des signaux d'un thermocouple, placé à $d = 35mm$ de la base de la cuve et à $r = 0$ (centre de la cuve). Il apparaît clairement que le transfert de chaleur est plus intense dans le régime de turbulence élastique ($Wi = 11.07$ et 15.19). Afin de quantifier cette amélioration du transfert, nous prenons en compte deux éléments: le temps d'homogénéisation de la température, t (Figure 5), qui est lu directement à partir de la figure, et la vitesse de refroidissement, $|b|$ (Figure 6) obtenue en utilisant un ajustement de puissance ($y = a.x^{-b}$) sur la partie supérieure de la courbe de

température (i.e. partie descendante). Ainsi, on peut voir, sur la figure 6, que la vitesse de refroidissement, $|b|$, est trois fois plus élevée en régime de turbulence élastique, et le temps d'homogénéisation de la température (Figure 5), t , est deux fois plus faible.

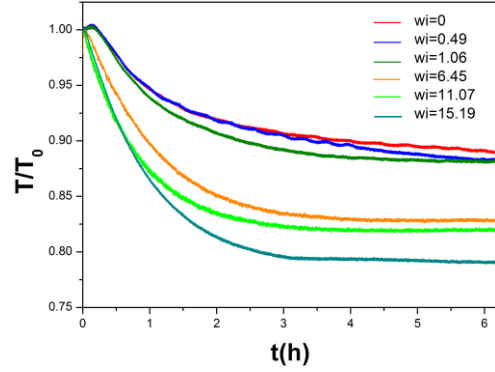


Figure 4 : Variation de la température normalisée par rapport à la température initiale T_0 , en fonction du temps pour différents nombres de Weissenberg.

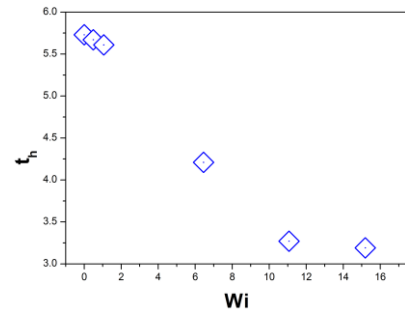


Figure 5 : Variation du temps d'homogénéisation de température en fonction de Wi

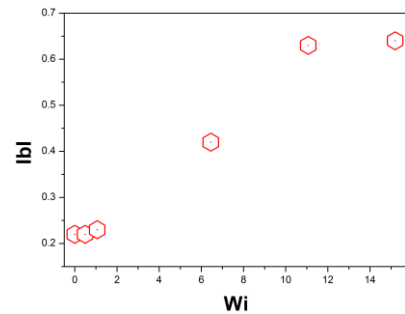


Figure 6 : Variation de la vitesse de refroidissement en fonction de Wi

5. Conclusion et perspectives

Les premiers résultats ont mis en évidence que les transferts de chaleur sont augmentés en régime de turbulence élastique. Les prochaines études porteront sur la topologie du champ de température, en particulier dans la couche limite, et les modifications éventuelles du champ de vitesse par rapport au régime isotherme, l'influence du

nombre de Prandtl et du nombre de Richardson. Elles seront réalisées en combinant la vélocimétrie par image de particules, et la mesure du champ de température par des méthodes non intrusives (cristaux liquides, ou température par LIF). Une fois ces résultats obtenus à l'échelle macroscopique, l'étape suivante sera d'étudier dans un microéchangeur.

Efficient heat transfer in a regime of elastic turbulence

The design of efficient heat exchangers requires a judicious compromise between the thermal performance and the minimization of the heat losses. For over fifteen years, various microscopic heat exchanger devices have been studied. Each of such devices is constrained to operate at low Reynolds number. The use of the classical laminar chaotic advection in order to efficiently transfer the heat [5,6] requires particular tridimensional designs which are often difficult to implement at a microscopic scale. An alternative solution for an efficient heat transfer is to introduce an extra nonlinearity (other than the inertia) in the hydrodynamic equations by using complex fluids [7]. The global aim of this study is to illustrate how the random fluid motion in a regime of Elastic Turbulence can enhance the transfer of heat in the absence of any relevant inertial contribution.

The experimental apparatus used for this aim is schematically shown in Figure 1. The polymer solution (polyacrylamide) was held in a stationary cylindrical cup (CC) with a flat bottom (lower plate).

In first experiment, the shear rate, $\dot{\gamma} = \Omega R/d$, was gradually increased in time very slowly, then decreased at the same speed. The shear stress values, thus registered, allow to obtain the evolution of the power. Dependence of P/P_{lam} , on the Weissenberg number, is shown in figure 3. P_{lam} is the injected power measured in a laminar regime.

In order to verify the improvement of the heat transfer in elastic turbulence regime, we combine the rheological measurements with thermal measurements. The fluid is cooled (unheated to prevent convection) from 23°C (room temperature) to 16°C, while the plate rotates at constant speed. The experiment was repeated for different values of angular plate speed to show the temperature evolution versus

time for different Weissenberg numbers. Figure 4 shows signals from a thermocouple, placed at $d = 35\text{mm}$ (distance from the base of the cup) and $r = 0$ (center of the cup). It clearly appears

that the heat transfer is more intense in elastic turbulence regime ($Wi = 11.07$ and 15.19). In order to quantify this improving transfer, we take into account two elements ; the temperature homogenization time, t (Figure 5), which is directly read from the figure, and the cooling rate, $|b|$ (Figure 6) obtained by using a power fit ($y = a.x^{-b}$) on the upper part of the temperature curve (ie the descending portion).

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier Gwenaél Biotteau pour le travail réalisé lors de la construction du dispositif expérimental.

Références

- [1] Aref, H. Stirring by chaotic advection. *Journal of Fluid Mechanics*, 143, 1-21. (1984).
- [2] Jones, S. W., Thomas, O. M., & Aref, H. Chaotic advection by laminar flow in a twisted pipe. *Journal of Fluid Mechanics Digital Archive*, 209(-1), 335-357. (1989).
- [3] Castelain, C., Mokrani, A., Guer, Y. L., & Peerhossaini, H. Experimental study of chaotic advection regime in a twisted duct flow. *European Journal of Mechanics - B/Fluids*, 20(2), 205 - 232. (2001).
- [4] Khakhar, D., Franjione, J., & Ottino, J. A case study of chaotic mixing in deterministic flows: The partitioned-pipe mixer. *Chemical Engineering Science*, 42(12), 2909 - 2926. (1987).
- [5] Chang, H.-C. (1994). Application of chaotic advection to heat transfer. *Chaos, Solitons and Fractals*, 6, 955-975.
- [6] Mokrani, A., Castelain, C., & Peerhossaini, H. The effects of chaotic advection on heat transfer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(13), 3089 - 3104. (1997).
- [7] Groisman, A., & Steinberg, V. Elastic turbulence in a polymer solution flow. *Nature*, 405, 53. (2000).
- [8] Groisman, A., & Steinberg, V. Efficient mixing at low Reynolds numbers using polymer additives. *Nature*, 410, 905. (2001).

- [9] Groisman, A., & Steinberg, V. Device and method for mixing substances. *US patent No.* 6, 632, 014. (2003). (2007).
- [10] Burghelca, T., Segre, E., & Steinberg, V. Elastic turbulence in a von Karman swirling flow between disks. *Phys. Fluids*, 19, 053104.
- [11] Burghelca, T., Segre, E., & Steinberg, V. Mixing by polymers: Experimental test of decay regime of mixing. *Phys. Rev. Lett.*, 92, 164501. (2004a).
- [12] Burghelca, T., Segre, E., Bar-Joseph, I., Groisman, A., & Steinberg, V. Chaotic flow and efficient mixing in a microchannel with a polymer solution. *Phys. Rev. E*, 69, 066305. (2004).
- [13] Tritton D J. *Physical Fluid Dynamics* (Oxford: Clarendon). (1988).
- [14] Landau L D and Lifschitz E M. *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon). (1987).
- [15] Bird R B, Curtiss C F, Armstrong R C and Hassager O. *Dynamics of Polymeric Liquids* (New York: Wiley). (1987).
- [16] Magda J J and Larson R G. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **30** 1. (1988).
- [17] Groisman A and Steinberg V. *Phys. Fluids* **10** 2451. (1998).
- [18] Byars J A, Oztekin A, Brown R A and McKinley G H. *J. Fluid Mech.* **271** 173. (1994).
- [19] Larson R G, Shaqfeh E S G and Muller S J. *J. Fluid Mech.* **218** 573. (1990).
- [20] Groisman A and Steinberg V. *Europhys. Lett.* **43** 165. (1998).

Etude des relations structure – rhéologie de composites polyamide/talc synthétique

Quentin BEUGUEL⁽¹⁾, Julien VILLE⁽¹⁾, Jérôme CREPIN-LEBLOND⁽²⁾,
Pascal MEDERIC⁽¹⁾, Thierry AUBRY⁽¹⁾

⁽¹⁾ Equipe Rhéologie – Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne EA 4250 – Université de Bretagne Occidentale – 6 Avenue Victor le Gorgeu – CS 93837 - 29238 Brest cedex 3

⁽²⁾ Imerys Talc, 2 Place Édouard Bouillères, 31036 Toulouse cedex 1

Email : quentin.beuguel@univ-brest.fr

Résumé : La synthèse de nanoparticules de talc a, entre autres, pour objectif l'élaboration de nanocomposites polyamide/talc synthétique potentiellement concurrents des nanocomposites polyamide/montmorillonite modifiée. Cette étude consiste à comparer les propriétés structurales et rhéologiques de composites polyamide/talc synthétique à celles de microcomposites polyamide/talc naturel et de nanocomposites polyamide/montmorillonite modifiée, en considérant l'effet du taux de charge et du protocole d'élaboration. Les systèmes sont obtenus par malaxage à l'état fondu, soit au mélangeur interne à 200°C pendant 6 minutes, à des taux de cisaillement de 40 s⁻¹ ou 135 s⁻¹, soit à la mini-extrudeuse à 220°C pendant 6 minutes, à un taux de cisaillement de 750 s⁻¹. D'un point de vue structural, la granulométrie des systèmes polyamide/talc synthétique se situe entre celle des nanocomposites polyamide/montmorillonite modifiée et celle des microcomposites polyamide/talc naturel. Plus particulièrement, les composites polyamide/talc synthétique présentent une structure constituée principalement de plaquettes nanométriques, mais aussi, de quelques agrégats parfois volumineux. En revanche, alors que le taux de cisaillement améliore l'intercalation des chaînes de polyamide entre les feuillets de montmorillonite, la taille des particules de talc synthétique semble peu dépendante des conditions d'élaboration. Le comportement viscoélasticité linéaire des échantillons est en adéquation avec les caractéristiques structurales. En effet, le seuil de percolation apparaît à une fraction volumique de 1%, pour la montmorillonite modifiée, 6% pour le talc synthétique et 8% pour le talc naturel. Par ailleurs, en dessous de cette fraction, l'utilisation du modèle d'Einstein conduit à une valeur du rapport de forme pour les particules de talc synthétique comprise entre celles du talc naturel et de la montmorillonite modifiée.

Mots clés : structure – rhéologie – thermoplastique - talc synthétique

1. Introduction

Les matériaux composites polyamide/talc naturel et nanocomposites polyamide/montmorillonite organiquement modifiée (PA/OMMT) sont utilisés dans les mêmes secteurs d'activité mais pour des applications différentes. Depuis peu est apparue l'idée d'élaborer des composites constitués d'une matrice thermoplastique chargée de particules de talc synthétique, qui pourraient concurrencer les nanocomposites à base de montmorillonite [1]. Dans cette optique, un hydrogel constitué de particules lamellaires de talc, de quelques nanomètres d'épaisseur, obtenu par réaction hydrothermale, a été utilisé [2]. L'objectif de cette étude est de comparer les propriétés structurales et rhéologiques des composites PA/talc synthétique à celles des microcomposites PA/talc naturel et des nanocomposites PA/OMMT.

2. Matériaux et Méthodes

2.1 Matériaux

La matrice polyamide 12 Rilsan® Aechvo (PA12) est fournie par Arkema. Les caractéristiques de ce polymère sont présentées dans le Tableau 1.

Densité	1,01
T _f (°C)	183
M _w (g.mol ⁻¹)	37 000
M _n (g.mol ⁻¹)	20 000

Tableau 1. Caractéristiques de la matrice PA12.

Trois argiles sont utilisées comme renfort dans cette étude : (i) la Cloisite® C30B, montmorillonite organiquement modifiée (OMMT), fournie par Southern Clay Products, dont l'épaisseur d'un feuillet est ~ 1 nm et la longueur est ~ 200 nm [3] ; (ii) le talc naturel délaminé (High Aspect Ratio®), commercialisé par Imerys Talc, dont le diamètre équivalent moyen des particules, mesuré par sédimentation ou diffraction laser, est compris entre 2 et 10 µm ; (iii) le talc synthétique, fourni sous forme d'hydrogel chargé à 10,4% et obtenu par synthèse hydrothermale à 300°C pendant 6 heures. Les plaquettes de talc synthétique présentent une épaisseur moyenne d'environ 10 nm [2].

2.2 Elaboration des échantillons

Les composites sont préparés par malaxage simultané au mélangeur interne Haake PolyLab QC à 200°C, pendant 6 minutes, à un taux de cisaillement de 40 ou 135 s⁻¹ ou bien à l'aide d'une mini-extrudeuse DSM Xplore, à 220°C,

pendant 6 minutes à 750 s^{-1} . Puis, les échantillons sont cryobroyés et étuvés à 80°C pendant 4 heures avant chaque manipulation. La fraction volumique ϕ de charge incorporée varie de 0 à 5,4% pour la montmorillonite, de 0 à 10,8% pour le talc naturel et de 0 à 6,6% pour le talc synthétique, relativement à la matrice PA.

2.3. Techniques de caractérisation

Les échantillons sont observés en microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET) ; l'épaisseur e des entités est mesurée à partir d'au moins 200 particules observées au MET. La densité spécifique de particules d_{sp} , rapport du nombre de particules par μm^2 à la fraction massique, est déterminée. Les essais rhéologiques en viscoélasticité linéaire sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (GEMINI), muni d'une géométrie plan/plan, de 25 mm de diamètre, espacé de 2 mm, à 200°C , sous atmosphère d'azote.

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation structurale

La Figure 1 présente un cliché MEB et un cliché MET du composite PA/OMMT chargé à 1%, élaboré à 135 s^{-1} au mélangeur interne.

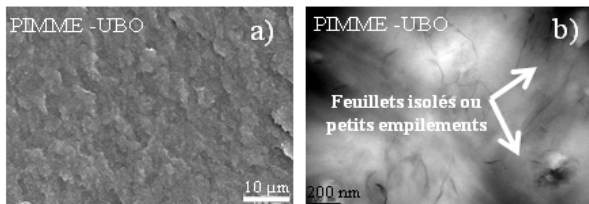


Figure 1. Clichés MEB (a) et MET (b) du système PA/OMMT ($\phi = 1\%$).

Il n'y a aucune particule micrométrique sur le cliché MEB de PA/OMMT (Figure 1.a), l'argile étant dispersée sous forme de feuillets isolés ou de petits empilements (Figure 1.b), d'environ 4 nm d'épaisseur en moyenne. L'épaisseur moyenne augmente légèrement et la densité spécifique diminue lorsque le taux de charge croît de 1 à 2,6% (Tableau 2). Dans les nanocomposites fortement chargés, la présence de quelques petits agrégats, pouvant atteindre $\sim 0,5\text{ }\mu\text{m}$, entraîne une baisse du degré d'exfoliation quand la fraction volumique de montmorillonite augmente [4].

La Figure 2 présente un cliché MEB et un cliché MET du composite PA/talc naturel chargé à 8,3%, élaboré à 135 s^{-1} au mélangeur interne. Ces clichés montrent la présence de nombreuses particules micrométriques (Figures 2.a et 2.b), dont les dimensions sont proches de celles mesurées par

sédimentation ou diffraction laser pour la poudre d'origine. Des particules plus fines, peut-être arrachées de particules grossières d'origine lors du mélangeage, sont également présentes sur la Figure 2.b : leur épaisseur est toutefois toujours supérieure à 10 nm (Figure 2.b). Toutefois, ces matériaux peuvent être considérés comme des microcomposites, au regard de la faible densité spécifique (Tableau 2) déterminée pour cette structure multi-échelles, légèrement submicronique et micronique.

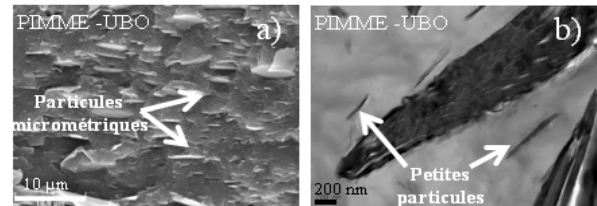


Figure 2. Clichés MEB (a) et MET (b) du système PA/talc naturel ($\phi = 8,3\%$).

La Figure 3 présente deux clichés MEB et deux clichés MET, à différentes échelles, du système PA/talc synthétique chargé à 6,6%, élaboré à la mini-extrudeuse.

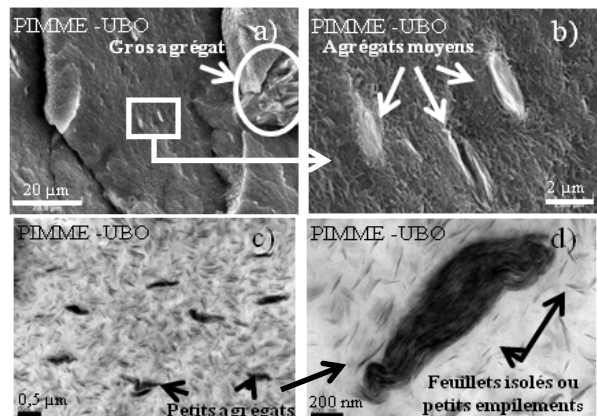


Figure 3. Clichés MEB (a et b) et MET (c et d) du système PA/talc synthétique ($\phi = 6,6\%$).

Les composites PA/talc synthétique, même modérément chargés ($\phi > 2\%$), présentent une structure multi-échelles. En effet, un petit nombre d'agrégats micrométriques de talc synthétique, parfois très gros, sont observés (Figures 3.a et 3.b), dès que la fraction volumique de charge est supérieure à 2%. Pour de telles fractions, des agrégats de talc synthétique, plus fins ($\sim 200\text{ nm}$ d'épaisseur), bien dispersés dans la matrice, sont également mis en évidence sur la Figure 3.c. Cependant, à toutes les fractions, la structure est majoritairement constituée d'empilements de quelques feuillets ou de feuillets isolés (Figure 3.c et 3.d), conduisant à une épaisseur moyenne de particules d'environ 8 nm (Tableau 2). Cette épaisseur moyenne est proche de l'épaisseur des

particules élémentaires mesurées dans l'hydrogel dilué, signifiant que le PA ne s'intercale pas entre les feuillets de talc synthétique. Au-delà de 2% de talc, la densité spécifique des composites PA/talc synthétique diminue (Tableau 2), ce qui s'explique par la présence d'agrégats (Figure 3).

	ϕ (%)	e (nm)	d_{sp} (part/ μm^2)	
OMMT	1	~ 4	19	intercalation exfoliation
	2,6	~ 5	11	
Talc synth.	0,8	~ 8	9	aucun effet d'élaboration
	2,2		7	
	3,1		7	
	6,6		6	
Talc naturel	1,9	~ 60	$< 0,1$	aucun effet d'élaboration
	8,3			

Tableau 2. Épaisseur moyenne e et densité spécifique d_{sp} pour les différents composites.

La Figure 4 présente les distributions en épaisseur des particules de montmorillonite, de talc naturel et de talc synthétique dans la matrice PA, à une fraction respective de 1%, 8,3% et 6,6%.

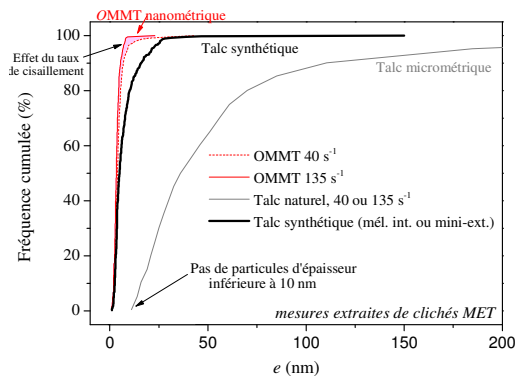


Figure 4. Distribution en épaisseur des particules de montmorillonite, de talc naturel et de talc synthétique dans la matrice PA.

Les nanocomposites PA/OMMT sont constitués exclusivement de particules d'épaisseur nanométrique ($e < 50$ nm). Cette distribution s'élargit légèrement avec le taux de charge, dû à la présence de quelques empilements de feuillets. Mais elle peut aussi être rendue plus étroite en augmentant l'énergie mécanique de mélangeage qui agit sur le degré d'exfoliation des empilements de montmorillonite [4]. Les particules de talc naturel sont nettement plus épaisses (de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres) et leur épaisseur n'est jamais inférieure à 10 nm. La courbe de distribution en épaisseur des particules de talc synthétique est très proche de celle de la montmorillonite jusqu'à une fréquence cumulée de 80%. La différence notable entre les deux systèmes réside dans l'existence, dans le cas du nanocomposite PA/talc synthétique, d'un nombre non négligeable d'agrégats d'épaisseur allant de

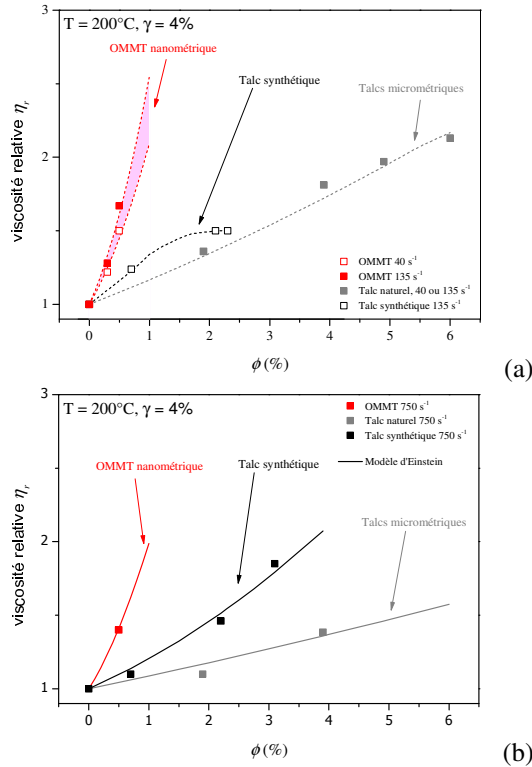
20 nm à 150 nm (Figure 3.c) et d'un petit nombre d'agrégats micrométriques (Figure 3.a). Contrairement au cas des nanocomposites PA/OMMT, la granulométrie des particules de talc naturel ou synthétique est peu influencée par la fraction volumique de charge et les conditions d'élaboration. (Tableau 2). Les valeurs de densité spécifique et d'épaisseur moyenne (Tableau 2), ainsi que la distribution en épaisseur (Figure 4) illustrent clairement le fait que la structure des systèmes polyamide/talc synthétique se situe entre celle des nanocomposites PA/OMMT et celle des microcomposites polyamide/talc naturel.

3.2 Caractérisation rhéologique

Les composites étudiés présentent deux types de comportement obtenus, aux basses pulsations : (i) un comportement Newtonien, pour les matériaux faiblement chargés, caractérisé par une viscosité Newtonienne η_0^* ; (ii) un comportement à seuil d'écoulement, en présence de taux de charge suffisamment élevés, caractérisé par une contrainte seuil τ_0 .

La fraction volumique à laquelle apparaît la transition entre les deux comportements marque la formation d'un réseau de percolation [5]. Cette fraction volumique est dépendante du type de charge et de la taille des particules. Le seuil apparaît à 1%, 6% et 8% respectivement en présence de montmorillonite, de talc synthétique et de talc naturel, en cohérence avec la structure intermédiaire des composites PA/talc synthétique. En deçà du seuil de percolation, la viscosité relative η_r , rapport de la viscosité Newtonienne du composite à celle de la matrice, a été représentée en fonction de la fraction volumique sur les Figures 5.a et 5.b, pour les différents systèmes respectivement élaborés au mélangeur interne et à la mini-extrudeuse. Les systèmes PA/talc synthétique présentent un comportement rhéologique compris entre celui des nanocomposites PA/OMMT et celui des microcomposites PA/talc naturel, en accord avec l'observation structurale. Les Figures 5 montrent que les conditions de mélangeage n'affectent que les propriétés rhéologiques du nanocomposite PA/OMMT. Sur la Figure 5.a, le système PA/talc synthétique faiblement chargé ($\phi = 0,8\%$) présente une viscosité relative comprise entre celle du nanocomposite PA/OMMT et celle du microcomposite PA/talc naturel. Par contre, à taux de charge plus élevés ($\phi > 2\%$), le composite PA/talc synthétique semble perdre son caractère nanocomposite. Ceci traduit peut-être le fait que

l'utilisation du mélangeur interne est inadaptée pour l'élaboration de nanocomposites fortement chargés d'hydrogel de talc synthétique. A l'inverse, la mini-extrudeuse permet l'élaboration des nanocomposites PA/talc synthétique, même fortement chargés (6,6% de talc). Par conséquent, nous nous intéressons aux matériaux élaborés à la mini-extrudeuse dans la suite de ce travail.



Figures 5. Viscosité relative en fonction de la fraction volumique pour les systèmes PA/OMMT, PA/talc naturel et PA/talc synthétique : (■) expérience, (-) modèle d'Einstein (1). Elaboration au mélangeur interne (a) et à la mini-extrudeuse (b).

Les données expérimentales sont ajustées avec le modèle d'Einstein du second ordre (Figure 5.b) :

$$\eta_r = 1 + [\eta]\phi + k([\eta]\phi)^2 \quad (1)$$

où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque et k le paramètre d'interactions entre les charges. A partir de la viscosité intrinsèque, le rapport de forme p des particules peut être déduit [5] :

$$[\eta] = 2,5 + 0,025(1 + p^{1,47}) \quad (2)$$

Le rapport de forme des particules de montmorillonite ($p = 200$) et le facteur d'interaction ($k = 0,8$), proches des valeurs trouvées par Aubry *et al.* [5], montrent que les systèmes PA/OMMT sont des nanocomposites, au moins partiellement exfoliés (Tableau 3). Dans le cas des microcomposites PA/talc naturel, les valeurs de $[\eta]$ et k sont bien plus faibles et conformes à la structure micrométrique conventionnelle du talc (Tableau 3).

	$[\eta]$	k	p
OMMT	65	0,8	200
Talc synthétique	18	0,75	80
Talc naturel	8,5	0,25	40

Tableau 3. Viscosité intrinsèque, paramètre d'interaction, et rapport de forme des particules pour différents composites, élaborés à la mini-extrudeuse.

Enfin, les paramètres $[\eta]$, k et p pour le PA/talc synthétique sont tous compris entre ceux des nanocomposites PA/OMMT et des microcomposites PA/talc naturel, en adéquation avec les observations structurales.

4. Conclusion

Cette étude tend à montrer que la mini-extrudeuse est adaptée à l'élaboration de nanocomposites chargés d'hydrogel de talc synthétique. Par ailleurs, les propriétés structurales et rhéologiques des systèmes PA/talc synthétique sont comprises entre celles des nanocomposites PA/OMMT et celles des microcomposites PA/talc naturel. Dans la matrice PA, la granulométrie du talc synthétique est principalement nanométrique et en fait un concurrent potentiel de la montmorillonite modifiée. Cependant, la présence de gros agrégats micrométriques, dès $\phi = 2\%$, limite encore les propriétés du nanocomposite PA/talc synthétique. Enfin, si le taux de cisaillement permet une meilleure exfoliation des feuillets de montmorillonite, celui-ci ne semble pas avoir d'influence sur la granulométrie des particules de talc synthétique et naturel. Dans le cas du talc synthétique, l'amélioration du protocole lié au mode d'élaboration pourrait, tout au plus, éliminer les gros agrégats micrométriques.

- [1] S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites, a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641 (2003).
- [2] C. Lebre, Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (Revêtements de surface, plastique, peintures, ...) incorporant du talc comme charge minérale, *Thèse de doctorat* (2007).
- [3] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: nanocomposites, *Polymer*, 49, 3187-3204 (2008).
- [4] P. Médéric, T. Aubry, T. Razafinimaro, Structural and Rheological Properties as a Function of Mixing Energy for Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, *Int. Polym. Proc.*, 3, 261-266 (2009).
- [5] T. Aubry, T. Razafinimaro, P. Médéric, Rheological Investigation of the Melt State Elastic and Yield Properties of a Polyamide-12 layered Silicate Nanocomposite, *J. Rheol.*, 49, 425-440 (2005).

Rheological properties and microscopic flows of suspensions of *Chlorella vulgaris* microalgae

A. Souliès^a, J. Pruvost^a, J. Legrand^a, C. Castelain^b et T. Burghelea^b

a. LUNAM Université, Université de Nantes, CNRS, GEPEA UMR-6144 Bd. De l'Université, CRTT-BP 406, 44602 Saint-Nazaire Cedex, France

b. LUNAM Université, Université de Nantes, CNRS, Laboratoire Thermocinétique, UMR-6607, La Chantrerie, Rue Christian Pauc, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3, France

Abstract : A systematic study of the rheological properties of solutions of non-motile microalgae (*Chlorella vulgaris* CCAP 211-19) in a wide range of volume fractions is presented. As the volume fraction is gradually increased, several rheological regimes are observed. At low volume fraction the suspension display a Newtonian rheological behavior. For intermediate values of volume fraction a shear thinning behaviour is observed. For the largest values of the volume fraction investigated an apparent yield stress behaviour is observed.

Increasing and decreasing stress ramps within this range of volume fraction indicate a thixotropic behaviour as well. To gain a deeper insight into the emergence of the shear thinning and yield stress regimes, the microscopic organization of individual cells is observed simultaneously with the macroscopic rheological measurements. Thus, the emergence of the shear thinning behaviour is explained by the presence of flocs of individual cells and the yield stress behaviour is explained by the formation of large scale cell aggregates which behave like rigid plugs.

A detailed characterization of plane micro-channel flows of *Chlorella* suspensions with various volume fractions in a wide range of driving pressures drops reveals flow patterns consistent with the rheological regimes observed during the macroscopic rheological measurements.

Key-Words : microalgae ; rheology ; microfluidics

[Abridged French version on last page]

1. Introduction

Microalgae are aquatic photosynthetic unicellular organisms. Each species of microalgae has a specific composition in terms of proteins lipids and carbohydrates, which explains their large number of applications in food industry, green chemistry, bio fuels and more, [1]. A practical challenge is related to the efficient growth of microalgae under controlled conditions (light, nutrient, pH, temperature) and at industrially relevant scales. Photobioreactor (PBR) technology allows one to significantly increase the efficiency of microalgal production up to biomass concentrations of 10kg.m^{-3} . The modern PBR technology aims increasing the efficiency of the microorganism's growth without necessarily increasing the ratio between the effected illuminated culture area and its volume. This can be typically achieved by generating a controlled flow within the culture which, in turn, requires a good understanding of both the hydrodynamics and rheological properties of solutions of microalgae particularly in a regime of high volume fractions of cells.

The present study is concerned with an experimental study of the rheological and microscopic flow properties of suspensions of the non-motile *Chlorella* microalga in a wide range of volume fractions.

2. Experiment

Artificially concentrated suspensions of microalgae (*Chlorella vulgaris* CCAP 211-19) were used through our study. Microalgae were grown under controlled conditions (nutrient concentration, light, pH and temperature).

The macroscopic rheological measurements have been performed on a Haake Mars III rotational rheometer equipped with a nano-torque module and a Rheoscope module that allows the simultaneous microscopic observation of the suspension under shear, Fig. 1 (a).

The rheological behaviour of the microalgae suspension has been assessed by controlled stress flow ramps schematically illustrated in Fig. 1 (c). To probe the reversibility of the deformation states, both increasing and decreasing stress ramps have been performed.

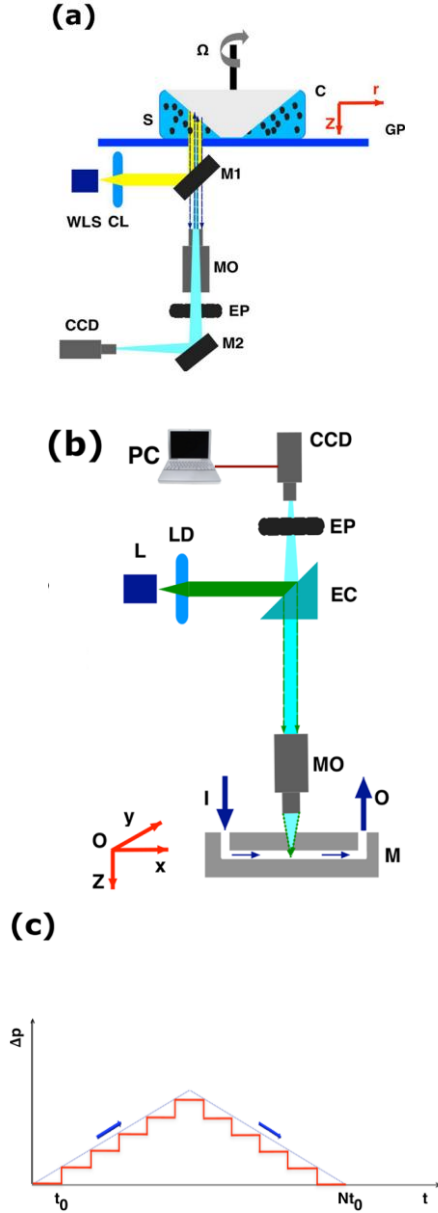


Figure 1 - (a) Schematic view of the Rheoscope module : CCD - digital camera, M1; M2- mirrors, EP - eye piece, MO - microscope objective, WLS - white light source, CL - collimating lens, GP glass plate, S - *Chlorella* sample, GP - glass plate, C - cone. (b) Schematic view of the microfluidic setup : M - microchannel, I,O - channel's inlet/outlet EC - epifluorescent cube, LD - light diffuser, L - LED panel, EP - eye piece. (c) Schematic representation of the hydrostatic pressure ramp. t_0 stands for the characteristic forcing time (the averaging time per stress point) and N is the total number of steps.

The second part of our study concerns with the study of flows of *Chlorella* suspensions in a rectangular micro-channel. As illustrated in Fig. 1(b), a micro-channel (section of $150 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) has been placed under a epifluorescent microscope. The flow was seeded with fluorescent latex spheres which allowed measurements of time series of velocity fields via a standard micro-particle image velocimetry technique.

A more detailed description of the experimental system and methods is given in Ref. [3].

3. Results

3.1 Macro-rheological properties of *Chlorella* suspensions

Viscosity measurements of suspensions of *Chlorella* with various volume fractions are presented in Fig. 2. Within the dilute regime¹ ($\Phi_v \leq 0.115$) no stress dependence of the viscosity is observed (the down-triangles in Fig. 2, (∇)) indicating a Newtonian (N) rheological behaviour.

As the volume fraction is increased, an entirely different rheological behaviour is observed (the rhumbs ($\diamond$) in Fig. 2). Corresponding to stress values smaller than a critical value ($\tau \leq \tau_0$) a Newtonian behaviour characterised by a viscosity plateau which defines the zero shear viscosity η_0 is observed.

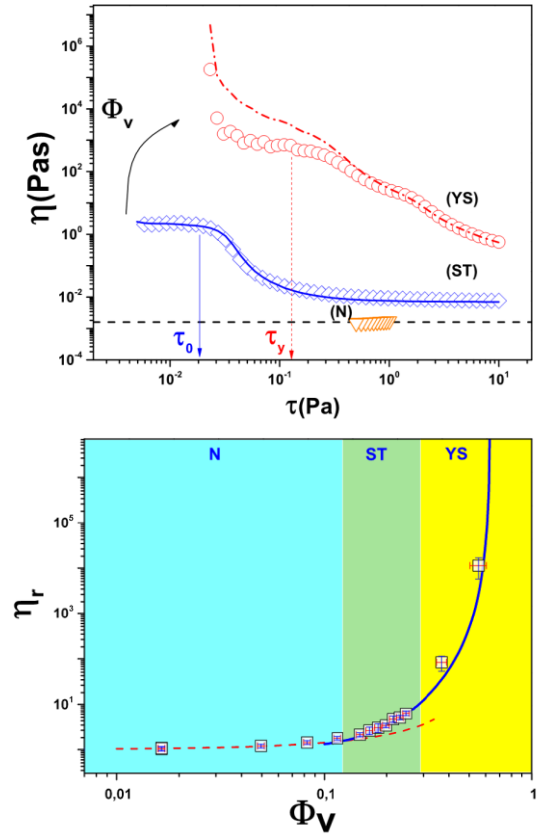


Figure 2 - (a) Stress dependence of the viscosity of the microalgal suspension measured in a controlled stress mode for several volume fractions: (∇) - $\Phi_v = 0.082$, ($\diamond$) - $\Phi_v = 0.165$ - ($\circ$) - $\Phi_v = 0.556$. For each stress value the viscosity data has been averaged for a time $t_0 = 15$ s. The full line (-) is a fit according to the Cross model, the dashed line (- -) is a fit according to the Herschel-Bulkley model. (b) Dependence of the relative viscosity of the microalgal suspension η_r on the volume fraction of the microalgae Φ_v . The dashed line is a fit according to the Quemada model [5] and the full line is a fit according to the Simha model, [6]. The labels indicate the experimentally observed rheological regimes: N - Newtonian, ST - shear thinning, YS - yield stress. Within the ST and YS regimes, the relative viscosity has been measured at a fixed stress, $\tau = 1 \text{ Pa}$.

¹ We note that this regime is yet beyond the Einstein's ultra-dilute limit which was of no particular interest to the present study.

Beyond this critical stress value ($\tau > \tau_0$) a shear thinning rheological behaviour ST is observed, $\eta \propto K \dot{\gamma}^{\frac{n-1}{n}}$ where K , n stand for the consistency and the power law index, respectively. A second viscosity plateau which defines the infinite shear viscosity η_{inf} is observed at large applied stresses. The viscosity data acquired within this regime may be well described by the Cross model, [4].

The dependence of the relative effective viscosity η_r of *Chlorella* microalgae suspensions measured at a constant applied stress $\tau = 1$ Pa on the volume fraction Φ_v is presented Fig. 2 (b). Within the Newtonian volume fraction regime observed for dilute *Chlorella* suspensions (N) the volume fraction ($\Phi_v \leq 0.115$) dependence of the relative viscosity η_r is often modelled by the Quemada model, [5] (the dotted line in Fig. 2 (b)). For high volume fractions $\Phi_v \geq 0.115$, the Simha's cellular model [6] can reliably describe the rheological behaviour of the highly concentrated suspensions (the full line in Fig. 2 (b)). As already illustrated and discussed in Fig. 2, within the highly concentrated regime YS a viscosity divergence is observed in a range of small stresses on both the increasing branch of the stress ramp (the squares ($\square$) in Fig. 3) and the decreasing one (the circles ($\circ$) in Fig. 3). The viscosity divergence can be understood in terms of a jammed particle network extended over the entire sample. The cell network responsible for the yield stress behaviour depicted in Fig. 3 breaks down into a suspension of flocs of cells (mesoscopic cell structure). Within this intermediate state, a viscosity plateau is observed, similar to the low stress Newtonian plateau observed at intermediate volume fractions within the ST rheological regime. As the applied stress is increased even further, the flocs of cells break down and a shear thinning fluid state is observed. Upon a decrease of the applied stresses (the "down" branch of the stress ramp) the deformation states are recovered only within the fluid regime. We note that no intermediate viscosity plateau is observed on the decreasing stress branch: the system passes directly from a de-structured state to a cell network state characterised by a divergent viscosity.

Individual inspection of various increasing / decreasing flow ramps measured within both the ST and YS regimes indicates that there exists an onset of irreversibility of the deformation states which, most probably, corresponds to the complete breakdown of cell structures (flocs). Unfortunately, for the case of *Chlorella* microalgae, we are not aware of a theoretical framework able to describe this by accounting not only for the hydrodynamic interactions but for the electrostatic repulsions as well.

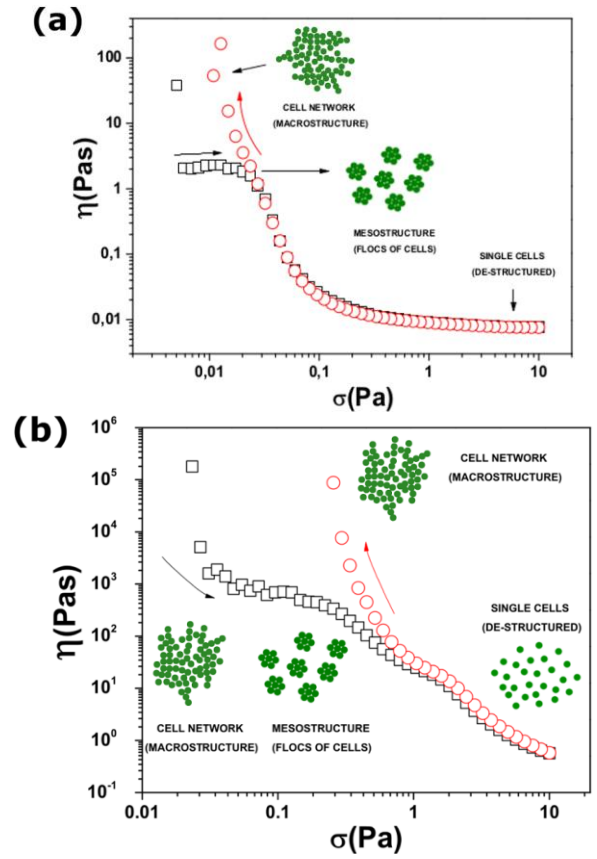
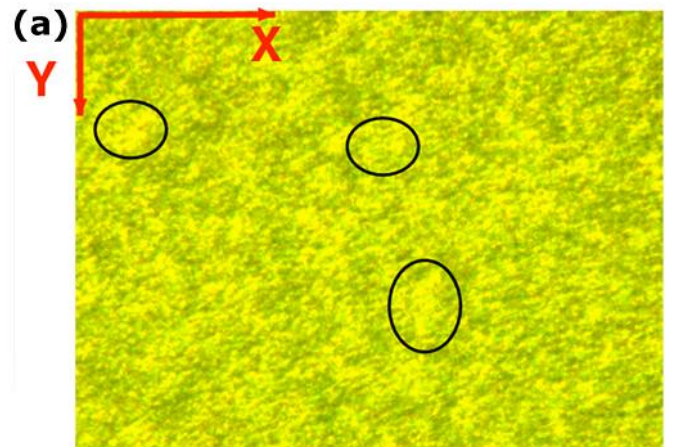


Figure 3 - Viscosity measurements within: (a) the ST regime ($\Phi_v = 0.148$) (b) the YS regime ($\Phi_v = 0.556$) for both increasing ($\square$) and decreasing ($\circ$) values of the applied stresses. The characteristic forcing time was $t_0 = 15$ s.

The irreversibility of deformation states is usually associated with thixotropic or time dependent effects in the rheological behaviour, [7]. To gain a deeper insight into the behaviour highlighted above, we have resorted to the in-situ microscopic visualisation of the rheometric flow using the Rheoscope module. A flow micrograph acquired within the ST regime at low applied stresses is presented in Fig.4 (a). According to this image, the low shear viscosity plateau visible in Figs. 2(a), 3 can be associated to the presence of flocs of individual cells (see the highlighted regions).



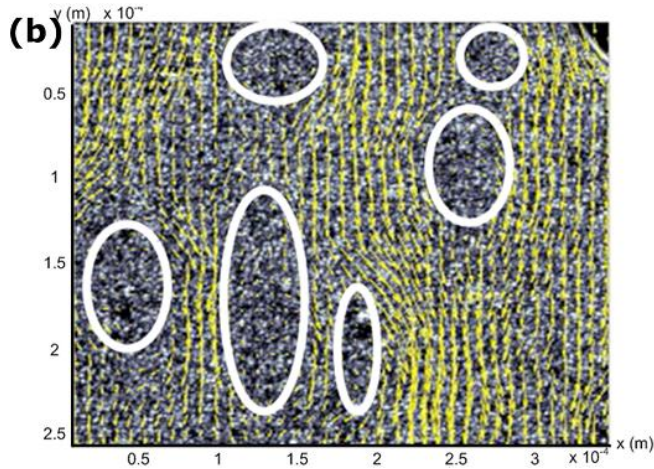


Figure 4 - Micrograph of a *Chlorella* suspension with a volume fraction, a), $\Phi_v = 0.15$ and, b), $\Phi_v = 0.556$ at a stress $\tau = 0.02$ Pa. The closed curves overlapped to each panel highlight the solid-like agglomerations of cells.

A typical flow micrograph together with a velocity field acquired within the YS regime is presented in Fig. 4 (b). The smallness of the flow speeds (typically smaller $1 \mu\text{m/s}$) which is consistent with the extremely large values of the measured viscosity (the circles (O) in Fig. 2). The viscosity divergence observed during the rheological measurements in a range of low applied stresses can be explained by the formation of large scale cell aggregates which act as rigid plugs (see the highlighted regions in Fig. 4 (b)).

It is important to point out the rheological flows are not relevant with the flows met in a practical case (photobioreactors) in terms of applied stress and velocity. In connection with the rheological behavior studied in this part, we focus in the next section on micro channel flows of *Chlorella* suspensions at various volume fractions.

3.1 Plane micro-channel flow of *Chlorella vulgaris* suspensions

In the context of intensified photobioreactors, the rheometric flows such as the ones studied in the first part of the paper are perhaps not the most representative from a practical point of view. For this reason, we focus in the following on the study of plane micro channel flows of *Chlorella* suspensions. As already described in Sec. 2 and illustrated in Fig. 1 (b), the flow of *Chlorella* suspensions in a glass micro-channel with a rectangular cross section has been visualised under an upright microscope. As in the case of the rheoscope visualisation during the rheological measurements, the acquisition of an image sequence allowed one to measure the velocity

fields using the digital particle image velocimetry (DPIV) technique. Such measurements were performed for three different concentrations of microalgae corresponding to each of the rheological regimes discussed above and within a wide range of driving pressure drops.

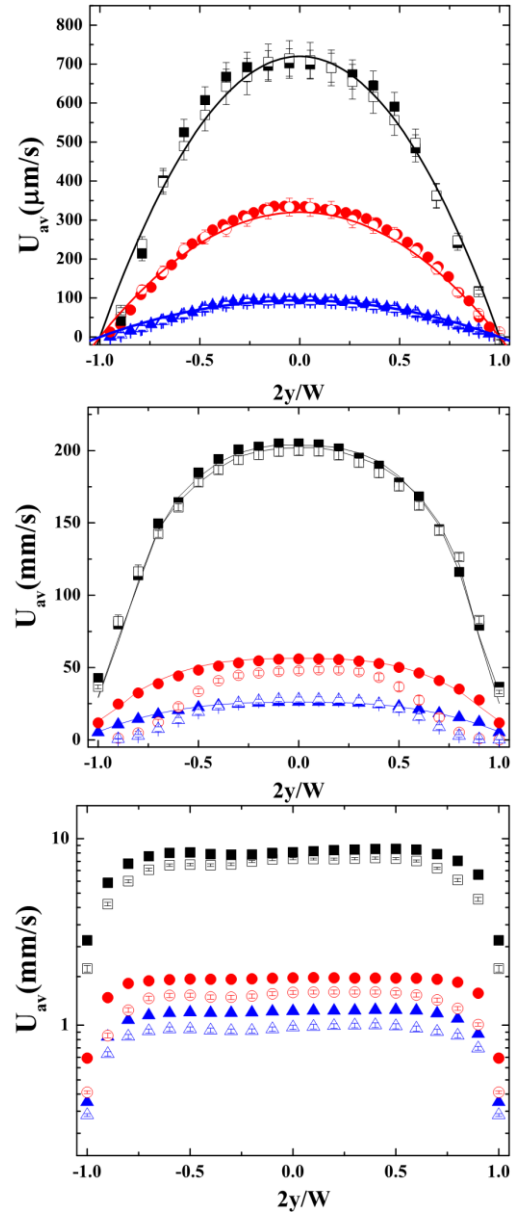


Figure 5 - Velocity profiles measured for various volume fractions Φ_v and at various driving pressure drops Δp : (a) $\Phi_v = 0.02$ and $\Delta p = 8.3$ Pa ($\blacktriangle$; $\triangle$), $\Delta p = 25$ Pa ($\bullet$; $\circ$), $\Delta p = 50$ Pa ($\blacksquare$, $\square$). (b) $\Phi_v = 0.12$ and $\Delta p = 10$ Pa ($\blacktriangle$; $\triangle$), $\Delta p = 6.7$ Pa ($\bullet$; $\circ$), $\Delta p = 46.7$ Pa ($\blacksquare$, $\square$). (c) $\Phi_v = 0.57$ and $\Delta p = 25$ Pa ($\blacktriangle$; $\triangle$), $\Delta p = 41.7$ Pa ($\bullet$; $\circ$), $\Delta p = 116.8$ Pa ($\blacksquare$, $\square$).

On the Fig. 5 three different pressure drop was applied per different suspension concentrations. The Fig. 5 (a) show a typical Poiseuille flow for each driving pressure drop is observed. The flow is reversible upon increasing/decreasing (full/empty symbols) pressure drops. This flow behaviour can be clearly identified as a Newtonian. At this volume fraction, no wall slip phenomenon is noted. Next figures correspond to the Shear Thinning regime (Fig. 5 (b)) and the Yield Stress

regimes (Fig. 5 (c)). As the volume fraction is increased, the wall slip phenomenon can be observed within both the ST and the YS regimes. Within both volume fraction regimes, at low values of the driving pressures a clear and systematic difference between the transversal velocity profiles measured on the up/down branches of the ramp. This is observed which indicates that the flow is irreversible. The flow irreversibility (hysteresis) can equally be observed in the Fig. 6 which presents the dependence of the averaged (across the micro-channel) velocity versus the driving pressure drop Δp . Within the Newtonian regime, the dependence is linear as one would expect for a Poiseuille flow (the full line in Fig. 6). For the shear thinning and the yield Stress regimes, the microscopic flow irreversibility is consistent with the observed rheological hysteresis. The main features of the plane micro channel flows of the *Chlorella* suspensions at various volume fractions are fully consistent with the rheological measurement presented in Sec.3.1.

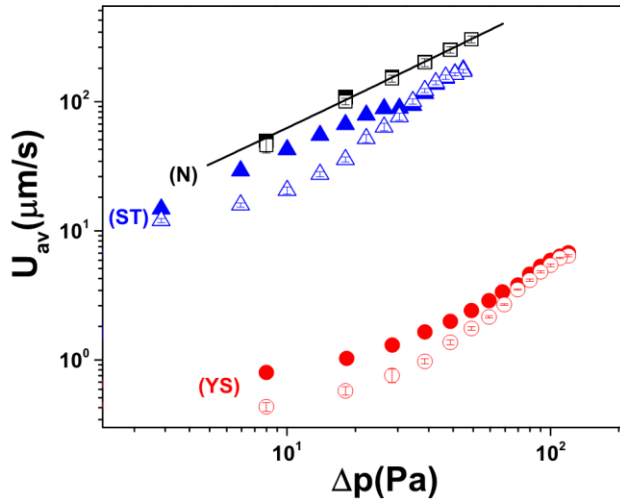


Figure 6 - The dependence of the average flow speed U_{av} on the driving pressure drop Δp measured for *Chlorella* suspensions at various volume fractions : (■, □) - $\Phi_v=0.02$, (▲, △) - $\Phi_v=0.12$, (●, ○) - $\Phi_v=0.57$. The labels (N), (ST), (YS) stand for Newtonian, shear thinning and yield stress, respectively. The full/empty symbols distinguish between the data acquired on the increasing/decreasing branch of the stepped pressure ramp, respectively. The full line is a linear fit.

4. Conclusions

A systematic study of the rheological properties and microscopic flows of suspensions of *Chlorella* microalgae within a wide range of volume fractions is presented. Macroscopic rheological measurements reveal three distinct rheological regimes. At low volume fractions a Newtonian regime is observed. Upon an increase of the volume fraction a shear thinning regime develops. This regime characterised by a low and a high shear viscosity plateau originates in the microscopic scale aggregation of individual cells in flocs. Corresponding to largest volume fractions investigated an apparent yield stress regime is observed. Both the shear thinning and the yield stress

regimes are irreversible upon increasing/decreasing stress ramp. This regime originates in a microscopic jamming of individual cells.

The macro-rheological study is complemented by investigations of plane micro-channel flows of suspensions at various volume fractions. Measurements of the transverse velocity profiles at various pressure drops and within a wide range of volume fractions are fully consistent with the rheological regimes identified by means of the macro-rheological techniques.

Références

- [1] Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A. (2006) Commercial applications of microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 101(2) :87-96
- [2] Satyanarayana, KG., Mariano, AB., Vargas, JVC. (2011) A review of microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. *International Journal of Energy Research* 35(4) :291-311
- [3] Soulies, A., Pruvost, J., Legrand, J., Castelain, C., Burghellea, TI. (2013) Rheological properties of suspensions of the green micro-alga *Chlorella vulgaris* at various volume fractions. *Rheologica Acta* accepted manuscript
- [4] Cross, MM. (1965) Rheology of Non-Newtonian fluids : a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of Colloid Science* 20 :417 - 437
- [5] Quemada, D. (1997) Rheological modelling of complex fluids. i. The concept of effective volume fraction revisited. *The European Physical Journal - Applied Physics* 1:119-127
- [6] Simha, R. (1952) A treatment of the viscosity of concentrated suspensions. *Journal of Applied Physics* 23 :1020 - 1024
- [7] Putz, A.MV., Burghellea, TI. (2009) The solid-uid transition in a yield stress shear thinning physical gel. *Rheologica Acta* 48(6):673-689

Résumé : Une étude complète des propriétés rhéologiques de suspensions de microalgues non motiles (*Chlorella vulgaris* CCAP 211-19) est présentée pour une large gamme de fraction volumique. Les expérimentations ont été réalisées en rhéomètre - rhéoscope cône/plan Haake Mars III, comme le présente la figure 1. Avec l'augmentation progressive de la fraction volumique, plusieurs régimes rhéologiques sont observés. A faible fraction volumique, la suspension montre un comportement rhéologique newtonien. Pour les valeurs intermédiaires des fractions volumiques, un comportement rhéofluidifiant est constaté. L'étude des fractions volumiques les plus hautes montre clairement un comportement viscoélastique (cf. figure 2).

La montée et la descente des rampes de contraintes pour cette gamme de fraction volumique mettent en évidence aussi un comportement thixotrope, comme présenté sur la figure 3. Afin d'avoir une idée plus précise sur l'origine des régimes rhéofluidifiant et viscoélastique, l'organisation microscopique de cellules individuelles est observée simultanément avec les mesures rhéologiques macroscopiques (figure 4). Ainsi, l'apparition du comportement rhéofluidifiant est expliquée par la présence de floccs de cellules seules et le comportement viscoélastique par la formation d'agrégats de cellules à large échelle qui se comportent comme des bouchons rigides.

Une caractérisation détaillée de l'écoulement en micro-canaux rectangulaire de suspensions de *Chlorella*, à diverses fractions volumiques, dans une large gamme de pression différentielle contrôlée, révèle un type d'écoulement cohérent avec les régimes rhéologiques observés pendant les mesures rhéologiques macroscopiques. La figure 5 montre clairement l'évolution du profil moyen de vitesse dans le micro canal, passant d'un profil type Poiseuille à un profil type écoulement bouchon. La figure 6 montre l'hystérésis obtenue suivant l'augmentation ou la diminution des pressions différentielles.

Mots clés : Microalgues ; rhéologie ; microfluidique

Rhéologie d'hydrogels d'agarose chargés de nanowhiskers de cellulose

Kévin Jacques LE GOFF⁽¹⁾, Cédric GAILLARD⁽²⁾, Catherine GARNIER⁽²⁾, Thierry AUBRY⁽¹⁾

⁽¹⁾ Equipe Rhéologie – Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne EA 4250 – Université de Bretagne Occidentale – 6 Avenue Victor le Gorgeu – CS 93837 - 29238 Brest cedex 3

⁽²⁾ Unité Biopolymères, Interactions, Assemblages – Institut Nationale de Recherche Agronomique – Rue de la Géraudière – BP 71627 – 44316 Nantes Cedex 3- France
Email : kevin.legoff@univ-brest.fr

Résumé : L'utilisation de nanocristaux de cellulose (nanowhiskers) comme charges dans les composites à matrice polymère a fait l'objet de très nombreuses publications. L'objectif principal de nos travaux est d'étudier l'influence de l'ajout de nanowhiskers de cellulose sur les propriétés rhéologiques et structurales d'un hydrogel physique, avec application potentielle à l'élaboration d'hydrogels « verts » innovants. La matrice hydrogel de l'étude est l'agarose et les nanowhiskers de cellulose utilisés sont préparés à partir de la cellulose extraite du tunicier. Les nanowhiskers ont été élaborés par hydrolyse acide de la cellulose ; leur géométrie a été caractérisée par microscopie électronique en transmission. Des tests en cisaillement simple plan oscillatoire et permanent, en fluage et en relaxation, ont été menés afin de caractériser les propriétés rhéologiques de la matrice d'agarose, des suspensions aqueuses de nanowhiskers, et des hydrogels d'agarose chargés de nanowhiskers. Les résultats rhéologiques obtenus sur ces différents systèmes mettent indirectement en évidence l'effet des nanowhiskers sur la structure des hydrogels d'agarose à 0,2% en masse chargés à des fractions volumiques comprises entre 0,013% et 0,2%. Plus précisément, ces résultats montrent un effet renfort significatif dû à l'ajout des nanowhiskers, même si ceux-ci ne forment pas de réseau de percolation dans la gamme de fractions volumiques étudiée. Les résultats de cette étude rhéologique suggèrent par ailleurs que cet effet renfort s'accompagne d'une légère, mais sensible perturbation de la structure de la matrice d'agarose.

Mots clés : hydrogel nanocomposite – nanowhiskers de cellulose – rhéologie – structure

1. Introduction

Les hydrogels connaissent un développement important depuis une cinquantaine d'années. Les applications de ces matériaux concernent de nombreux domaines, comme par exemple le biomédical, en raison de leur biocompatibilité, de leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés de gonflement [1]. Les hydrogels peuvent être élaborés à partir de matières synthétiques ou à partir de matières naturelles. Parmi ces dernières, on trouve un grand nombre de polysaccharides. Dans cette étude, c'est l'agarose qui a été choisi comme matrice hydrogel. Ce polysaccharide est obtenu à partir d'une famille d'algues rouges (*Rhodophyceae*). Dans cette étude, les hydrogels d'agarose sont chargés de nanowhiskers de

cellulose. Ce type de nanoparticules, en forme de bâtonnet, a fait l'objet de très nombreuses études [2,3]. Ils peuvent être extraits de différentes sources (animale/végétale, terrestre/marine) par hydrolyse acide. Les nanowhiskers ont une grande capacité potentielle de renfort due à leur rigidité : leur module d'Young se situe entre 110 et 140 GPa [4]. Jusqu'à présent, les nanowhiskers de cellulose ont été utilisés en tant que renforts dans de nombreux thermoplastiques synthétiques, et plus récemment dans des biopolymères [5]. Depuis peu, quelques études se sont intéressées à des hydrogels nanocomposites chargés de nanowhiskers de cellulose [6]. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'ajout de nanowhiskers sur les propriétés structurales et rhéologiques d'hydrogels d'agarose.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Matériaux

L'agarose est fourni sous forme de poudre par la société EUROGENTEC (Belgique). La masse molaire estimée avec la loi de Mark-Houwink, à partir de mesures de viscosité intrinsèque, est de 121000 Daltons [7]. Les nanowhiskers de cellulose sont extraits de l'enveloppe d'un animal marin, le tunicier, par hydrolyse acide à l'acide sulfurique à 96%. Les nanocristaux sont ensuite récupérés puis mis en suspension dans de l'eau déionisée. Cette suspension est neutralisée, puis de la résine échangeuse d'ions (TMD-8, Sigma-Aldrich) y est ajoutée afin d'éliminer les ions non covalents. Pour l'élaboration des hydrogels chargés, la suspension, préalablement traitée aux ultrasons, est agitée et chauffée. Lorsque la température est proche de 90°C, la quantité d'agarose en poudre souhaitée est incorporée. La concentration massique en agarose des hydrogels chargés est fixée à 0,2% tandis que la fraction volumique en nanowhiskers, Φ , varie de 0,013% à 0,2%.

2.2. Caractérisation

Les nanowhiskers de cellulose, colorés négativement à l'acétate d'uranyle (1%), ont été observés en Microscopie Electronique en Transmission (TEM). Des tests rhéologiques en cisaillement simple plan oscillatoire et permanent, ainsi qu'en fluage et relaxation ont été menés sur un rhéomètre à contrainte imposée Gemini (Bohlin Instruments) à une température de 20°C.

3. Résultats

3.1 Microscopie Electronique en Transmission

La Figure 1 montre un cliché TEM d'une suspension de nanowhiskers. Elle met en évidence de longs bâtonnets rigides et enchevêtrés. Le diamètre et la longueur d'environ 400 de ces nanowhiskers ont été mesurés, permettant de déterminer la longueur moyenne, $L=960\text{ nm}$, et le diamètre moyen, $D=16\text{ nm}$, et d'en déduire le rapport de forme moyen, $p=L/D=60$.

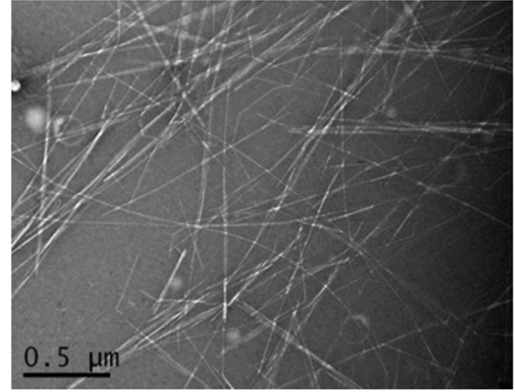


Figure 1: Cliché TEM d'une suspension de nanowhiskers de tuniciers à 0,2% en volume

3.2. Rhéologie

Balayage en déformations

Un balayage en déformation à 1Hz a été réalisé sur des hydrogels d'agarose à 0,2% en masse, chargés à des fractions volumiques en nanowhiskers allant de 0,013 à 0,2%. La Figure 2 présente une courbe classique obtenue lors d'un balayage en déformation d'un hydrogel d'agarose chargé.

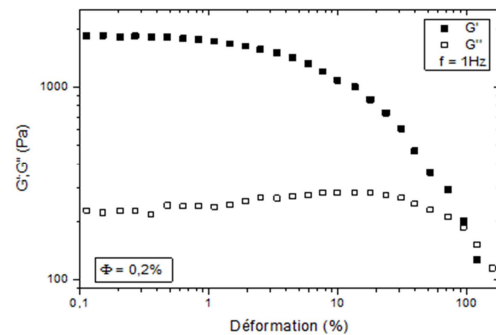


Figure 2. Module de conservation G' et module de perte G'' en fonction de la déformation, à une fréquence de 1 Hz, pour un hydrogel d'agarose à 0,2% en masse chargé de nanowhiskers à une fraction volumique de 0,2%.

Les valeurs de la déformation critique, γ_c (%), pour des hydrogels d'agarose à 0,2% en masse, pur et chargés, sont reportées dans le tableau 1.

Φ (%)	0	0,013	0,032	0,065	0,13	0,2
γ_c (%)	4	1	1	1	1	1

Tableau 1 : Déformation critique en fonction de la fraction volumique en nanowhiskers, pour une matrice d'agarose à 0,2% en masse.

Le Tableau 1 indique que l'étendue de la plage de linéarité de ces hydrogels nanocomposites est plus faible ($\gamma = 1\%$) que celle de l'hydrogel d'agarose pur ($\gamma = 4\%$), ce qui tend à montrer que l'ajout de nanowhiskers, à des fractions volumiques inférieures à 0,2%, fragilise la structure du gel d'agarose. Il faut noter en outre un résultat inattendu : la déformation critique γ est indépendante de la concentration en nanoparticules sur la plage de fractions volumiques étudiée.

Balayage en fréquences

Un balayage en fréquence de 0,01 à 1 Hz a été réalisé sur les hydrogels d'agarose à 0,2% en masse, chargés à des fractions volumiques en nanowhiskers allant de 0,013 à 0,2%. La Figure 3 illustre le comportement viscoélastique linéaire en fonction de la fréquence, d'un hydrogel d'agarose à 0,2% en masse contenant 0,2% en volume de nanowhiskers.

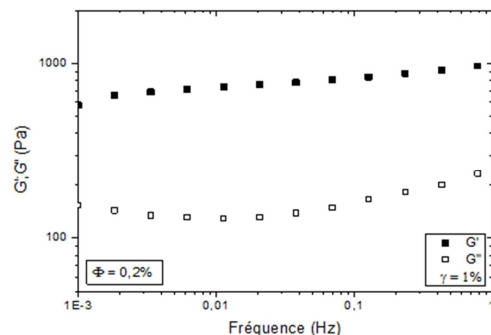


Figure 3. Module de conservation G' et module de perte G'' en fonction de fréquence, à une déformation de 1%, pour un hydrogel d'agarose à 0,2% en masse chargé de nanowhiskers d'une fraction volumique de 0,2%

La Figure 3 montre que, d'une part, $G' \gg G''$, et que, d'autre part, les modules viscoélastiques G' et G'' sont très peu dépendants de la fréquence, ce qui est caractéristique d'un comportement de type solide viscoélastique. Ce comportement est qualitativement comparable à celui des hydrogels d'agarose purs. Cependant, comme le montre la Figure 4, plus la fraction volumique en nanowhiskers augmente et plus G' est dépendant de la fréquence. Ces observations suggèrent que

les charges perturbent légèrement la structure de l'hydrogel d'agarose.

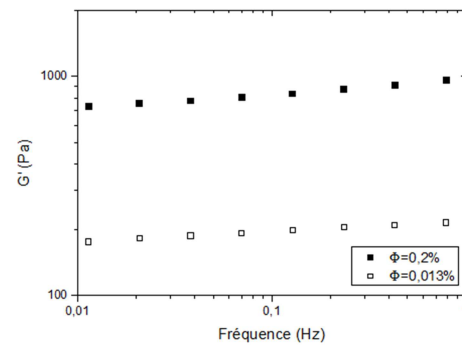


Figure 4. Module de conservation G' en fonction de la fréquence, pour des hydrogels d'agarose 0,2% de fractions volumiques 0,013% et 0,2%, à une déformation de 1%

Les valeurs des modules viscoélastiques et de l'angle de perte, des hydrogels pur et chargés, en fonction de la fraction volumique en nanowhiskers sont reportées dans le Tableau 2.

Φ (%)	0	0,013	0,032	0,065	0,13	0,2
G' (Pa)	80	200	320	590	940	830
G'' (Pa)	7	15	40	60	125	150
Tan δ	0,09	0,08	0,12	0,1	0,13	0,18

Tableau 2. Module de conservation, module de perte et angle de perte, à une fréquence de 0,1 Hz, en fonction de la fraction volumique en nanowhiskers

Les résultats du Tableau 2 montrent que l'effet renfort dû à l'ajout de nanowhiskers de cellulose est significatif. En effet, l'ajout de 0,2% de nanowhiskers augmente d'un facteur 10 environ l'élasticité d'un hydrogel d'agarose à 0,2% en masse. Cependant, comme le montre la Figure 5, G' à 0,1 Hz est une fonction puissance de la fraction volumique en nanowhiskers, d'exposant inférieur à 1, ce qui exclut l'existence d'un réseau de percolation formé par les nanowhiskers et limite donc l'effet renfort. Ainsi, ce résultat suggère que l'effet renfort n'est pas dû à la formation d'un réseau de nanowhiskers, mais à un renforcement par ces derniers des zones de jonctions de la matrice d'agarose. Il faut par ailleurs noter que cet effet renfort s'accompagne d'une augmentation de tan δ avec la fraction de nanowhiskers, traduisant une augmentation relative des phénomènes dissipatifs par ajout des nanocharges.

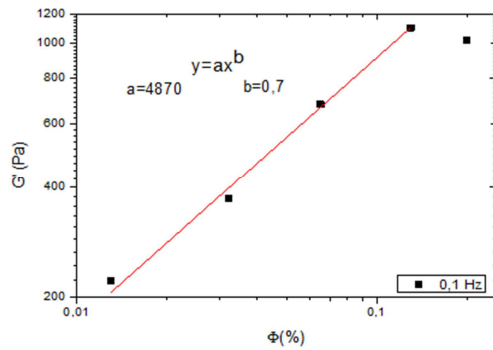


Figure 5. Module de conservation G' en fonction de la fraction volumique en nanowhiskers, à une fréquence de 0,1 Hz

Relaxation des contraintes

Les résultats obtenus en relaxation montrent que le module de relaxation $G(t)$ peut être ajusté par une loi puissance décroissante (1) :

$$G(t) = St^{-n} \quad (1)$$

où S est la force du gel et n l'exposant de relaxation. Ce type de loi est caractéristique de la relaxation d'un gel critique, c'est-à-dire un gel dont la structure est invariante par changement d'échelle [8]. Les valeurs de l'exposant de relaxation pour les gels d'agarose chargés sont reportées dans le Tableau 3.

Φ (%)	0	0,013	0,032	0,065	0,13	0,2
S (Pa)	30	140	270	480	1015	1150
n	0,06	0,1	0,06	0,07	0,06	0,1

Tableau 3. Force du gel S et exposant de relaxation n à différentes fractions volumiques en nanowhiskers.

Le Tableau 3 montre les valeurs de l'exposant de relaxation des hydrogels chargés sur la gamme de fractions volumiques étudiée sont très proches de celles obtenues pour les hydrogels d'agarose pur. Ce résultat tend à montrer que c'est le gel d'agarose qui impose son comportement au système.

4. Conclusion

Les propriétés rhéologiques d'hydrogels d'agarose purs et chargés de nanowhiskers de cellulose de tunicier ont été étudiées. Les résultats montrent que les propriétés rhéologiques des hydrogels

chargés sont gouvernées par la matrice d'agarose lorsque la fraction volumique en nanowhiskers est faible ($\Phi < 0,2\%$). Même à ces faibles fractions, où aucun réseau percolant de nanowhiskers n'est formé, les charges ont un effet renfort significatif, au regard de l'augmentation d'une décade du module élastique par l'ajout de 0,2% en volume de nanowhiskers à de l'agarose à 0,2% en masse. Les résultats de l'étude tendent à montrer par ailleurs que les nanowhiskers perturbent légèrement la structure des zones de jonction de la matrice d'agarose. Une caractérisation de la structure de ces hydrogels est actuellement menée pour confirmer et préciser cette hypothèse.

Références

- [1] A. S. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 43, 3-12 (2002)
- [2] M. A. S. A. Samir, F. Alloin, A. Dufresne, Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their applications in nanocomposites field, *Biomacromol.*, 6, 612-626 (2005)
- [3] M. M. De Souza Lima, R. Borsali, Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications, *Macromol. Rapid. Comm.*, 25, 771-787 (2004)
- [4] A. Sturcova, G. R. Davies, S. J. Eichhorn, Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers, *Biomacromol.*, 6, 1055-1061 (2005)
- [5] J. Sugiyama, C. Rochas, T. Turquois, F. Taravel, H. Chanzy, Direct imaging of polysaccharide aggregates in frozen aqueous dilute systems, *Carbohydr. Polym.*, 23, 261-264 (1994)
- [6] C. Rochas, A. M. Hecht, E. Geissler, Scattering properties of agarose gels, *Macromol. Symp.*, 138, 157-163 (1999)
- [7] C. Rochas, M. Lahaye, Average molecular weight and molecular weight distribution of agarose and agarose-type polysaccharides, *Carbohydr. Polym.*, 10, 289-298 (1989)
- [8] H. H. Winter, F. Chambon, Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point, *J. Rheol.*, 30, 367-382 (1986).

Estimation quantitative du comportement rhéologique de Systèmes modèles en utilisant un dispositif rhéo-optique

M. Koudougou, G. Perre, A. Plana-Fattori, D. Flick, G. Cuvelier

¹AgroParisTech, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, F-75005 Paris, France

²INRA, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, F-91300 Massy, France

³CNAM, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, F-75003 Paris, France

Email : mathilde.koudougou@agroparistech.fr

Résumé : L'objet de cet article est de présenter les bases d'un modèle numérique de quantification du comportement rhéologique de systèmes newtoniens à l'aide d'un nouveau dispositif rhéo-optique. Cette méthode consiste à imposer des sollicitations harmoniques au système newtonien dans un espace semi-infini à l'aide du dispositif rhéo-optique couplé à un microscope confocal à balayage Laser (MCBL). Le modèle numérique résultant de ce traitement mécanique non destructif permet de définir la sensibilité du comportement du système. Il permet également de localiser des régions potentiellement loties d'erreurs expérimentales.

Mots-clés : hydrodynamique, rhéo-optique, microscopie confocale

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

L'étude du comportement rhéologique de systèmes liquides multiphasiques peut s'effectuer à plusieurs échelles. A l'échelle microscopique pour obtenir des informations sur la dynamique moléculaire, l'échelle mésoscopique pour les mouvements browniens et l'échelle macroscopique pour la cinétique et les différents phénomènes de transferts [1].

La caractérisation dynamique des systèmes multiphasiques est une donnée importante pour la compréhension des relations entre leurs propriétés rhéologiques et leurs microstructures. Elle permet une meilleure maîtrise des conditions opératoires des paramètres de procédé et de la formulation des produits sur ses propriétés d'usage. Une technique de plus en plus utilisée pour étudier le comportement rhéologique de ces systèmes liquides est la rhéo-optique. Elle se définit comme l'étude du comportement rhéologique par des méthodes optiques [2]. Elle permet de relier la visualisation de la microstructure des systèmes tout en estimant le comportement rhéologique. Elle repose sur le principe d'imposer des déformations à des fluides en les visualisant à l'aide d'un appareil optique.

Depuis le système de cisaillement par rotation de Taylor [3] dont le principe repose sur la déformation de gouttes de fluides visqueux placées entre deux plans mis en mouvement et leur visualisation à l'aide de caméras CCD (Couple Charge Device), plusieurs autres dispositifs mécaniques servant à imposer des déformations à des milieux plus ou moins visqueux ont été développées. Ces dispositifs peuvent être classés par rapport à l'outil de visualisation. On peut compter parmi ces dispositifs ceux de Wu et al [4] et Besseling et al [5] en utilisant la microscopie confocale. Ces deux dernières techniques reposent sur le cisaillement par translation de deux plateaux munis de mouvements bidirectionnels; ils ont servi de support à la conception du dispositif rhéo-optique [6] qui est utilisé dans le cadre de ce travail.

Ce dispositif permet d'imposer des déformations harmoniques à des systèmes fluides dans l'optique d'évaluer leurs comportements rhéologiques. Ce travail présente les bases d'une méthode d'analyse du comportement harmonique à 20°C, d'un système newtonien dans l'optique d'estimer sa viscosité cinématique en prenant en compte les limites du dispositif rhéo-optique [6] et du MCBL.

2. Matériel et Méthodes

2.1 Matériaux

Dans le présent travail, l'eau distillée est le milieu choisi afin d'extraire les paramètres nécessaires à l'étude numérique.

2.2.1 Microscope Confocal à Balayage Laser (MCLB) couplée à la cellule Rhéo-optique

Une cellule Rhéo-optique [6] couplée à un MCBL TCS AOBS SP (Leica, Allemagne) inversé est également utilisé pour réaliser un choix adéquat des variables d'entrées du modèle numérique. Elle a été conçue pour observer la dynamique de structures multiphasiques soumises à des sollicitations thermo-mécaniques. Elle dispose de deux plateaux qui peuvent être mis en mouvement de translation plan/plan à l'aide de trois platines motorisées piézo-électriques. Deux de ces trois platines motorisées supportent le plateau supérieur et permettent le déplacement suivant la direction x et z (de bas en haut et de gauche à droite). La troisième platine permet d'effectuer des déplacements unidirectionnels suivant l'axe x du plateau inférieur.

Les deux plateaux ont une forme rectangulaire avec 48.5mm de largeur et 94mm de longueur. Le plateau inférieur est percé d'un orifice de 144mm² qui permet l'observation au MCBL.

La cellule offre également la possibilité d'imposer la température via un plan Peltier relié à un circuit d'eau. Elle propose trois modes de déplacement des plateaux le mode continue, saut relaxation et oscillation.

Le mode continue induit part le mouvement en sens opposé des deux plateaux.

L'amplitude de chaque plateau et le temps de l'essai sont les variables d'entrées du système.

Le mode saut relaxation impose un mouvement brusque des deux plateaux en sens opposé après avoir indiqué l'amplitude et la vitesse des plateaux.

Le mode oscillation permet d'appliquer une déformation harmonique d'un plateau en fixant au préalable la fréquence du signal et le temps de l'essai.

Pour observer la dynamique d'un système soumis à des sollicitations thermo-mécaniques, on dépose la cellule sur la platine du MCBL (figure 1).

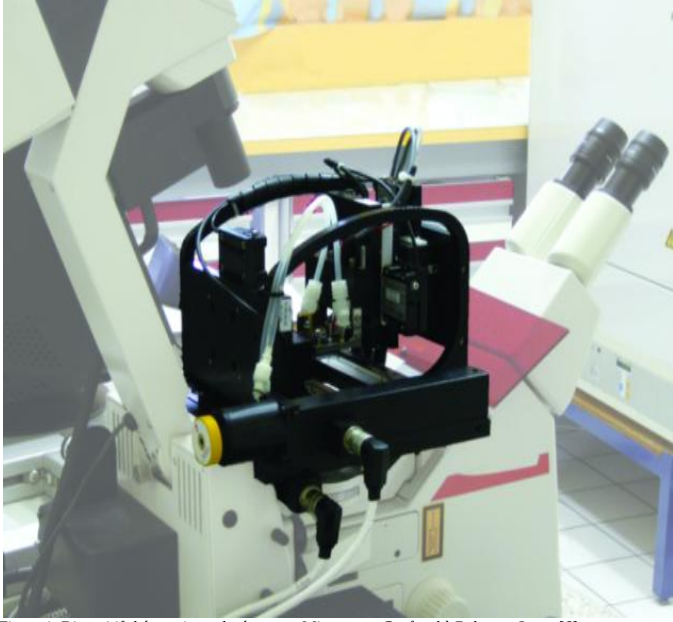


Figure 1: Dispositif rhéo-optique placé sur un Microscope Confocal à Balayage Laser [6]

L'échantillon est placé entre les deux lamelles portées par les plateaux et soumis aux modes de déformations que l'on souhaite lui imposer.

3. Comportement d'un système newtonien soumis à des sollicitations harmoniques

3.1 Approche théorique

Le système semi-infini étudié est l'écoulement d'un fluide visqueux placé entre deux plaques parallèles en régime laminaire et harmonique. Le fluide est soumis à des déformations harmoniques au travers de mouvements périodiques induits par l'un des deux plateaux comme illustré sur la figure 2. L'équation du mouvement du fluide est décrite par l'équation de Navier stokes en régime laminaire et résolue en considérant le fluide incompressible [7].

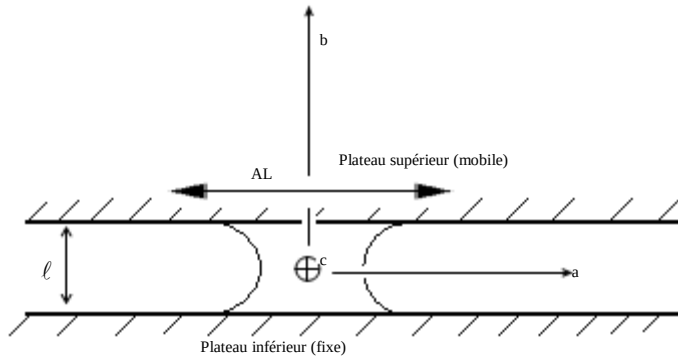


Figure 2: Schéma du phénomène mécanique étudié, A_L étant l'amplitude d'oscillation du plateau supérieur, a, b et c sont les axes du repère cartésien. ℓ est la distance entre les deux plateaux

Ce système fluide peut être aussi étudié grâce à sa capacité à réagir à des sollicitations harmoniques. Par exemple, la diffusion de chaleur dans un solide constitue un problème classique dont les solutions analytiques sont connues. La solution du système thermique est donnée par [8]:

$$V = A_L \sin(\omega t + \varepsilon + \phi) + 2\pi \nu \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(-1)^n (\nu n^2 \pi^2 \sin(\varepsilon) - \omega \ell^2 \cos(\varepsilon))}{\nu^2 n^4 \pi^4 + \omega^2 \ell^4} \sin\left(\frac{n\pi x}{\ell}\right) e^{-\nu n^2 \pi^2 t / \ell^2} \quad (1)$$

A_L : amplitude du déplacement du plateau (m)

ω : pulsation (rad/s)

ϕ : déphasage (rad)

ν : viscosité cinématique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

x : position de mesure de l'amplitude (m) comprise entre 0 et ℓ

ℓ : distance entre les deux plateaux (m)

n : indice

ε : déphasage à l'instant initial

Dans notre étude on suppose que le deuxième terme de l'expression est nul parce que la série converge rapidement [8].

Cela permet de conclure que le déplacement V harmonique est donné :

$$V = A_L \sin(\omega t + \varepsilon + \phi) \quad (1)$$

Son amplitude est donnée par la relation (2) :

$$A = \left(\frac{\cosh(2kx) - \cos(2kx)}{\cosh(2k\ell) - \cos(2k\ell)} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Dans notre étude ℓ est la distance séparant les deux plateaux, A_L est l'amplitude d'oscillation du plateau supérieur à une distance x du plateau inférieur fixe.

La détermination des valeurs de A et de x permettent de déterminer une distance caractéristique k dont l'inverse correspond à la profondeur de pénétration de la vitesse dans le milieu. Elle est donnée par la relation (3) et permet de remonter à la viscosité cinématique du milieu.

$$k = \left(\frac{\omega}{2\nu} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$1/k$: profondeur de pénétration de la vitesse dans le milieu (m)

ω : pulsation (rad/s)

ν : viscosité cinématique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Dans le cas où le plateau inférieur est mobile et le plateau supérieur, fixe, on remplace dans l'expression 2, x par $x - \ell$. De ce fait, A sera donnée par la relation suivante :

$$A = \left(\frac{\cosh(2k(x - \ell)) - \cos(2k(x - \ell))}{\cosh(2k\ell) - \cos(2k\ell)} \right)^{1/2} \quad (4)$$

3.2 Approche numérique

L'objectif de cette approche numérique est de réaliser un modèle numérique du système mécanique précédemment décrit à l'aide du logiciel Matlab.

Les variables d'entrées du modèle sont la viscosité cinématique du milieu ν , la distance entre les deux plateaux ℓ , la fréquence f , l'amplitude A_L du plateau, la position du plateau inférieur.

En sortie du modèle, les données sont les rapports A/A_L et les rapports x/ℓ sous forme de courbes associées à la fréquence d'oscillation du plateau.

L'expression de A est donnée par la relation 2 et x est la position de mesure de l'amplitude comprise dans l'intervalle 0 à ℓ . Les allures des courbes de $k\ell$ sont dictées par la viscosité dynamique ν du système étudié, la distance entre les deux plateaux ℓ , la fréquence f du plateau oscillant ainsi que son amplitude A_L .

Les trois paramètres à prendre en compte pour une résolution numérique du système le plus proche possible d'une résolution expérimentale sont la distance entre les deux plateaux ℓ , la fréquence f et l'amplitude A_L du plateau oscillant.

Ces paramètres doivent être choisis par rapport aux limites mécaniques du dispositif rhéo-optique, à la fréquence de balayage du MCBL ainsi qu'à l'épaisseur de l'échantillon placé entre les deux plateaux.

Par exemple pour l'eau, la résolution numérique s'effectuera avec un entrefer de 1mm déterminé expérimentalement. Au delà de cette valeur, l'expérience a démontré que l'on ne respecte pas l'hypothèse du milieu semi-infini. Afin de respecter l'hypothèse du milieu semi-infini, l'échantillon micrométrique du système placé sur la lamelle du plateau inférieur de la cellule rhéo-optique doit toucher les deux plateaux. L'épaisseur de l'échantillon sera la limite supérieure de la valeur de

La fréquence d'oscillation mécanique de la cellule rhéo-optique varie de 0.01 à 10Hz.

En outre, dans la pratique l'amplitude A_L de déplacement du plateau choisie ne doit pas excéder 0.03mm au-delà de cette valeur, on assiste à d'importantes vibrations de l'ensemble du système de mesure. De plus, pour des valeurs d'amplitude inférieure ou égale 0.01mm, l'estimation expérimentale de l'amplitude A associée à une position x est imprécise.

3. Résultats et discussions

La résolution numérique du système mécanique étudié a permis mettre en évidence les limites de la faisabilité expérimentale. En effet pour un système aqueux (eau distillée) de viscosité cinématique égale à $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dans les conditions opératoires de déplacement du plateau supérieur (0.01Hz à 10Hz), on observe les profils de $k\ell$ sur la figure 3. Cette figure présente un domaine linéaire compris entre 0.01Hz et 1Hz qui correspond physiquement à une diffusion rapide des mouvements harmoniques imposées au milieu par le plateau inférieur. Cette région du fait de la rapidité de la diffusion de la quantité du mouvement ne permet pas d'estimer la profondeur de diffusion k . A partir de 1Hz, le système évolue vers un régime non linéaire qui se manifeste par la non linéarité des courbes de $k\ell$. Pour un système newtonien placé entre deux plateaux distants de ℓ , le régime non linéaire est atteint à des fréquences de plus en plus importantes. La distance entre les deux plateaux ℓ a également une influence majeure sur l'allure des profils de $k\ell$.

La comparaison entre les figures 3 et 4 correspondant à valeurs respectives ℓ égales à 1mm et 0.5mm démontre que des petites valeurs de ℓ exigent des fréquences plus importantes pour atteindre le régime non linéaire. Dans les mêmes conditions initiales expérimentales de fréquence et de distance entre les deux plateaux ℓ , on peut définir un indice de sensibilité i_s du milieu à la fréquence (relation 5). Cet indice vaut 0,4 pour l'eau de viscosité cinématique égale à $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (figure 3) contre 0,15 pour un système newtonien sept fois plus visqueux que l'eau (figure 5).

$$i_s = \left(\frac{A}{A_L} \right) \bigg|_{\substack{x/\ell=0.5 \\ f \rightarrow 0}} - \left(\frac{A}{A_L} \right) \bigg|_{\substack{x/\ell=0.5 \\ f=10\text{Hz}}} \quad (5)$$

Figure 3: Profils $k\ell$ pour l'eau ayant une viscosité cinématique égale à $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une distance entre les plateaux de 1mm à 0.01Hz, 1Hz, 2Hz, 3Hz, 5Hz, 8Hz, 9Hz et 10Hz. A/A_L est le rapport de l'amplitude à la position x dans le milieu sur l'amplitude sollicitée au plateau

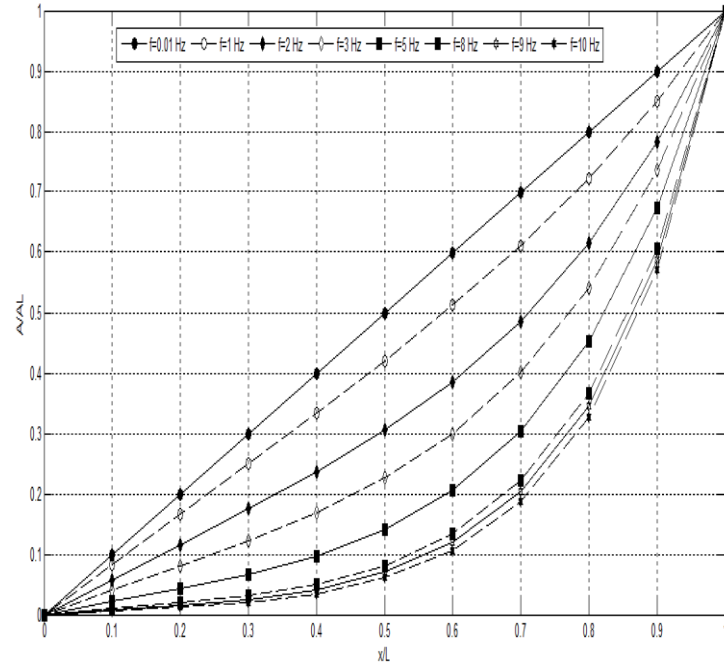


Figure 3: Profils $k\ell$ pour l'eau ayant une viscosité cinématique égale à $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une distance entre les plateaux de 1mm à 0.01Hz, 1Hz, 2Hz, 3Hz, 5Hz, 8Hz, 9Hz et 10Hz. A/A_L est le rapport de l'amplitude à la position x dans le milieu sur l'amplitude sollicitée au plateau supérieur. x/L est le rapport entre la position x dans le milieu sur la distance entre les deux plateaux. La droite correspondant à la fréquence de 0.01Hz représente le domaine linéaire (solicitation instantanément transmise à tout le milieu); l'augmentation de la

fréquence d'oscillation permet d'observer le régime non linéaire, visualisé sous la forme d'une famille de courbes associées à des fréquences comprises entre 1Hz et 10Hz.

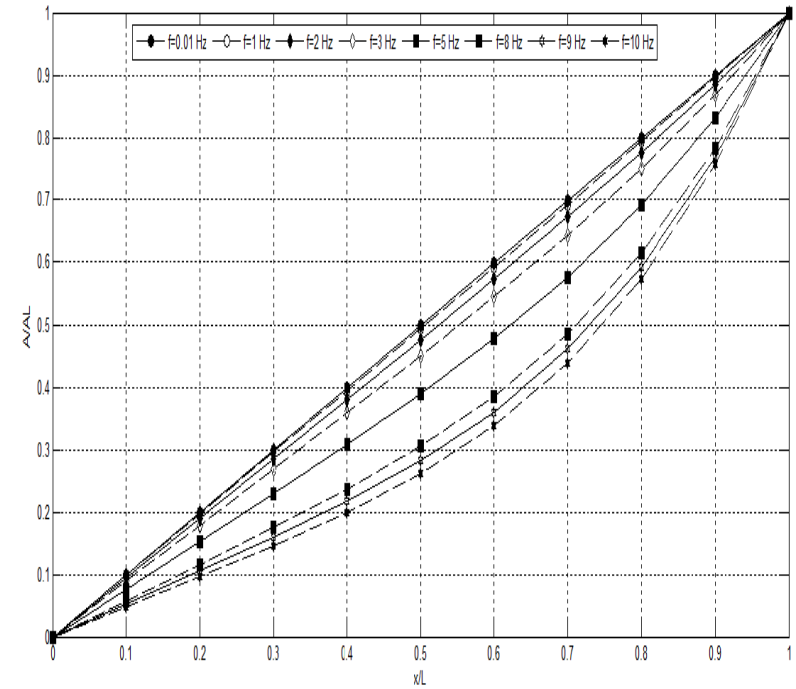


Figure 4: Profils $k\ell$ pour l'eau ayant une viscosité cinématique égale à $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une distance entre les plateaux de 0.5mm à 0.01Hz, 1Hz, 2Hz, 3Hz, 5Hz, 8Hz, 9Hz et 10Hz. A/A_L est le rapport de l'amplitude à la position x dans le milieu sur l'amplitude sollicitée au plateau supérieur. x/L est le rapport entre la position x dans le milieu sur la distance entre les deux plateaux. La droite correspondant à la fréquence de 0.01Hz représente le domaine linéaire (solicitation instantanément transmise à tout le milieu); l'augmentation de la fréquence d'oscillation permet d'observer le régime non linéaire, visualisé sous la forme d'une famille de courbes associées à des fréquences comprises entre 3Hz et 10Hz.

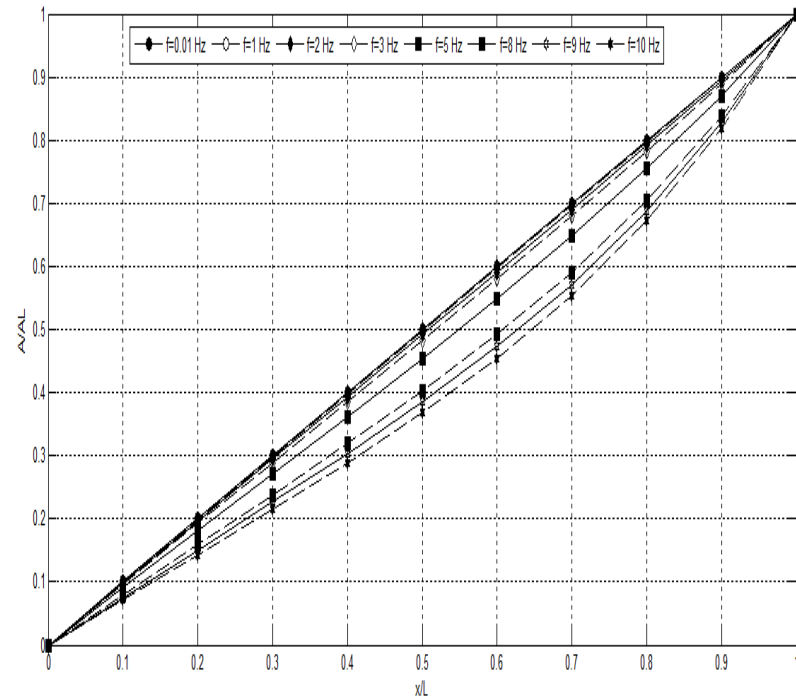


Figure 5: Profils $k\ell$ pour l'eau ayant une viscosité cinématique égale à $7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une distance entre les plateaux de 1mm à 0.01Hz, 1Hz, 2Hz, 3Hz, 5Hz, 8Hz, 9Hz et 10Hz. A/A_L est le rapport de l'amplitude à la position x dans le milieu sur l'amplitude sollicitée au plateau supérieur. x/L est le rapport entre la position x dans le milieu sur la distance entre les deux plateaux. La droite correspondant à la fréquence de 0.01Hz représente le domaine linéaire (solicitation instantanément transmise à tout le milieu); l'augmentation de la fréquence d'oscillation permet d'observer le régime non linéaire, visualisé sous la forme d'une famille de courbes associées à des fréquences comprises entre 3Hz et 10Hz.

En résumé la distance entre les deux plateaux, ℓ et ν sont inversement proportionnelle à la fréquence f .

Notons par ailleurs que ce modèle numérique permet de localiser deux régions proches de chaque lamelle (figure 6 et 7). Ces régions sont de potentielles zones d'erreurs expérimentales parmi lesquels on peut compter le glissement du système étudié sur la lamelle mobile pouvant entraîner une mauvaise estimation de l'amplitude A . L'inaccessibilité aux faibles déplacements du système sur le plateau fixe biaise également les mesures d'amplitude à cet endroit. La difficulté à situer la transition entre lamelle et échantillon peut être la cause d'erreurs de mesures de x proche des lamelles.

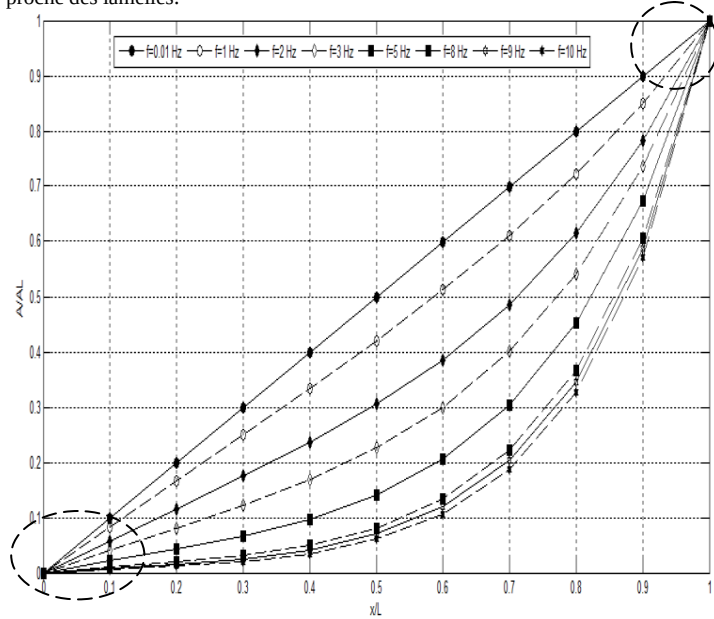


Figure 6: Profils $k\ell$ pour l'eau ayant une viscosité cinématique égale à $10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour une distance entre les plateaux de 1mm à 0.01Hz, 1Hz, 2Hz, 3Hz, 5Hz, 8Hz, 9Hz et 10Hz. A/AL est le rapport de l'amplitude à la position x dans le milieu sur l'amplitude sollicitée au plateau supérieur. x/L est le rapport entre la position x dans le milieu sur la distance entre les deux plateaux. Les points de coordonnées (0,0) et (1,1) correspondent respectivement aux positions du plateau inférieur et supérieur. Les cercles représentent les zones proches des plateaux sujettes à des erreurs expérimentales

La méthode de résolution définie en déplaçant le plateau supérieur est applicable lorsque l'on déplace le plateau inférieur. On observe sur la figure 7, des profils de $k\ell$ similaires à ceux obtenus en déplaçant le plateau supérieur (figure 4).

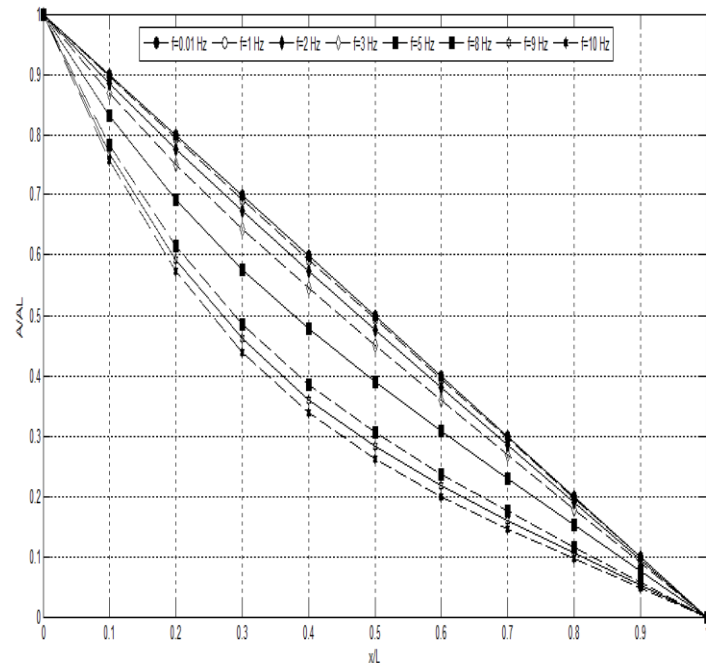


Figure 7: Profils $k\ell$ pour l'eau ayant une viscosité cinématique égale à $10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour une distance entre les plateaux de 0.5mm à 0.01Hz, 1Hz, 2Hz, 3Hz, 5Hz, 8Hz, 9Hz et 10Hz. A/AL est le rapport de l'amplitude à la position x dans le milieu sur l'amplitude sollicitée au plateau inférieur. x/L est le rapport entre la position x dans le milieu sur la distance entre les deux plateaux. Les points de coordonnées (0,0) et (1,1) correspondent respectivement aux positions du plateau inférieur et supérieur.

Concrètement, l'expérience permet d'accéder aux profils de $k\ell$. Les équations des courbes de $k\ell$ obtenus par la résolution numérique peuvent être intégrées aux résultats expérimentaux afin d'en déduire la valeur de la viscosité cinématique du système étudié conformément à la technique décrite dans [9].

4. Conclusion

Les équations utilisées dans cette étude permettent de définir avec précision la gamme des systèmes fluides newtoniens dont le comportement rhéologique peut être quantifié à l'aide du dispositif rhéo-optique et du MCBL. Cette gamme de systèmes se situe sur des viscosités comprises entre $10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $7.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Il est également important de prendre en compte les propriétés optiques afin de ne pas fausser la détermination expérimentale des amplitudes A associées aux positions x de mesures. Le modèle numérique a permis de déceler des zones potentiellement inexploitablement expérimentalement car sujettes à de nombreux aléas physiques tels que des effets de bords.

En règle générale, les limites de méthodologie peuvent être repoussées en utilisant un dispositif rhéo-optique et un MCBL plus puissants. Cela élargirait naturellement la gamme de systèmes fluides à étudier.

5. Références

- [1] Ashim K. Datta, -2008- Status of Physics-Based Models in the Design of Food Products, Processes, and Equipment. *Comprehensive reviews in food science and food safety* 9 (2): 121-129.
- [2] Erik van der Linden, Leonard Sagis, Paul Venema, -2003 - Rheo-optics and food systems, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Volume 8, 349-358.
- [3] Taylor G -1934-The formation of Emulsions in Definable fields of Flow. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* (1905-1934), 501-523.
- [4] Wu, Y. L., Brand, J. H. J., van Gemert, J. L. A., Verkerk, J., Wisman, H., van Blaaderen, A., Imhof, A. -2007 - A new parallel plate shear cell for in situ real-space measurements of complex fluids under shear flow. *Review of Scientific Instruments*, 78 (10):103902.
- [5] Besseling Rut Isa Lucio Weeks, Eric R Poon, Wilson C K -2009-Quantitative imaging of colloidal flows, *Advances in colloid and interface science*, 146 (1-2):1-17.
- [6] Boitte, J.-B. - 2012 - "Contribution à l'Etude de Systèmes Divisés Alimentaires par Observation de Microstructures au cours de Traitements Thermo-Mécaniques". *Thèse de Doctorat*, ParisTech, 139pp.
- [7] Guyon, E., Hulin, J.-P., Petit, L. -2001- "Hydrodynamique Physique", *CNRS Editions*, 672p, 204-209.
- [8] Carslaw, H.S., Jaeger, J.-C. -1967- "Conductions of Heat in Solids" *Oxford Science Publications*, New York, 510p, 99-105.
- [9] G.P. Roberts, H.A. Barnes and C. Mackie -2001- "Using the Microsoft Excel Solver Tool to Perform Non-linear Curve fitting, Using a Range of Non Newtonian Flow curves as Examples" *Applied Rheology*, 271-276

Quantitative estimate of the rheological behavior of Model systems using a rheo-optical device

Rheo-optic devices are used to observe rheological behavior of fluids. This article presents a numerical method for rheological quantification with a novel rheo-optic device coupled with a Confocal Scanning Laser Microscopy. In this method, harmonic deformations are imposed to a sample of Newtonian fluid. We remark the sensibility of the fluid behavior with some parameters.

Propriétés rhéologiques de mousses alimentaires produites par mélangeurs statiques SMX

M. Laporte^{1,2}, D. Della Valle^{2,4}, C. Loisel^{1,2}, S.Marze³, A.Riaublanc³, A.Montillet¹

¹LUNAM Université, Université de Nantes, CNRS, GEPEA, UMR6144, BP 406, 44602 Saint-Nazaire (France), ²ONIRIS, BP 82225, 44322 Nantes (France), ³UR1268 Biopolymères, Interactions, Assemblages, INRA, 44316 Nantes (France), ⁴LUNAM Université, Université de Nantes, CNRS, LTN, UMR6607, BP 50609, 44306 Nantes (France)

Résumé : Une étude antérieure a montré la possibilité de fabriquer des mousses alimentaires stables avec un système de mélangeur statique SMXTM10 (Sulzer). Ce procédé de foisonnement continu possède un certain nombre d'avantages par rapport aux procédés en batch, notamment celui de mieux contrôler le taux d'aération (Talansier, 2009). Avec une base liquide de blanc d'oeuf pasteurisé, ce procédé peut produire des mousses stables avec des fractions d'air entre 0,85 et 0,94, ce qui est un peu au-dessus de la cible pour la majorité des produits alimentaires, qui doivent rester dans une gamme entre 0,5 et 0,8. L'objectif poursuivi est de pouvoir réduire le taux d'aération tout en conservant de bonnes propriétés rhéologiques, assurant les propriétés d'usage de ces mousses. La piste principale conduit à réduire la taille des bulles dans la matrice, de manière à développer l'interface et « consolider » de ce fait la structure. Dans ce but, nous avons exploré la possibilité d'augmenter la vitesse de cisaillement dans le procédé en utilisant un mélangeur statique de plus petite taille, le SMX⁺TM 6, a été utilisé alternativement au SMXTM10. D'autre part, nous avons fait varier la viscosité de la matrice, en testant des formulations constituées de gomme de xanthane entre 0,35 et 0,6%, où le tensioactif est un isolat de protéines sériques à 3%. Des mousses stables sont en effet obtenues pour des fractions d'air entre 0,72 et 0,84, ce qui semble plus pertinent pour des applications alimentaires. L'analyse rhéologique montre que ces mousses ont un comportement en écoulement qui peut être modélisé par une loi de Herschel-Bulckley, et que la viscosité se classe dans le même ordre que celle des bases liquides, à structure identique. Les lois d'échelle proposées par la littérature pour le seuil d'écoulement et le module élastique, en fonction de la structure alvéolaire, s'appliquent convenablement aux mousses produites par SMX. Cette modélisation d'envisager une conduite du procédé en fonction de propriétés rhéologiques voulues.

Mots clés : Structure de mousses, mélangeurs statiques SMX, procédé de foisonnement, gomme de xanthane, protéines sériques, distribution de tailles de bulles, viscosité en écoulement, seuil d'écoulement, viscosité de procédé

[Abridged English version on last page]

1. Contexte et objectifs

Une mousse est définie comme une dispersion homogène de gaz dans une phase continue aqueuse (boisson gazeuse) ou émulsionnée (mousse laitière), mais aussi organique ou métallique. Le principal attrait des mousses réside dans leur faible densité et dans leurs propriétés mécaniques particulières. A ce titre, les mousses sont utilisées pour former de nombreux produits que nous utilisons dans notre vie quotidienne. On retrouve ainsi les mousses dans plusieurs domaines tels que l'industrie alimentaire (mousses laitières, bière...), les secteurs cosmétiques et hygiène (mousse à raser, nettoyage par canon à mousse...), ceux du bâtiment, de l'automobile l'industrie ou du textile (solides à base de polyuréthane, céramique, métal ou carbone vitreux...) ou encore pour la récupération assistée du pétrole et la lutte contre les incendies. Dans la plupart des mousses alimentaires, le foisonnement est réalisé en discontinu dans des batteurs planétaires, mais l'utilisation de procédés continus

peut se révéler avantageuse : productivité élevée, cisaillement homogène, peu d'encombrement, économies d'énergie... [1,2,3]. Il existe deux types de procédés de moussage en continu. Le premier type sont les mélangeurs dynamiques, tels que les systèmes rotor-stator (MondomixTM, l'un des plus répandu dans l'industrie), ou les échangeurs de chaleur à surface raclée. Les autres sont les mélangeurs statiques, composé d'éléments générant une structure d'écoulement favorable au mélange.

Une précédente étude portant sur le foisonnement de mousses de blanc d'œuf avec un mélangeur statique SMX10 [4] a montré la possibilité de contrôler d'une part la fraction d'air incorporée, mais également la taille des bulles qui, à travers le cisaillement de procédé, dépend des débits. Des mousses stables ont pu être obtenues avec des fractions d'air comprises entre 0,85 et 0,94, alors que les mousses alimentaires ciblent une gamme entre 0,5 et 0,8 [5]. Cependant, la diminution de la fraction d'air peut s'avérer problématique du point de vue de la stabilité. Notre

objectif est de produire des mousses à structure contrôlée, ce que permettent les mélangeurs statiques de type SMX (Sulzer), mais avec des fractions d'air plus faibles. Pour cela, il est nécessaire de réduire la taille des bulles, en augmentant le taux de cisaillement de procédé ou en augmentant la viscosité du liquide [6,7,8]. Dans cette optique, nous avons testé successivement le mélangeur SMX10, de diamètre nominal 10 mm, et un deuxième mélangeur statique, le SMX+ 6 qui est caractérisé par un diamètre nominal de 6 mm et donc par un plus faible diamètre hydraulique. Le constructeur a doté ce dernier mélangeur d'une géométrie légèrement différente afin d'améliorer le coût énergétique du procédé. La formulation de la solution liquide à base de protéines sériques (WPI) a été enrichie d'un agent viscosifiant, la gomme de xanthane (XG) à différentes concentrations pour mettre en évidence l'effet de la viscosité.

Les mousses sont caractérisées par la structure alvéolaire (fraction d'air, diamètre des bulles). Ainsi, les expériences réalisées permettent d'étudier l'évolution de la viscosité et de la rigidité des mousses protéiques en fonction de leur structure et de la viscosité de la base liquide. Les résultats sont comparés aux lois d'échelle proposées dans la littérature, ce qui permet d'envisager la conduite du procédé sur la base d'une modélisation, en fonction des propriétés rhéologiques voulues.

2. Matériels : les solutions WPI-Xanthane

Les mousses sont préparées à partir de solutions liquides à base d'isolats de protéines sériques (Whey Proteins Isolates, WPI) et de gomme de xanthane (Xanthan Gum, XG) à différentes concentrations afin de faire varier la viscosité. Les protéines sériques ont des propriétés tensioactives tandis que le xanthane agit comme épaississant. Dans notre cas, la poudre sèche de protéine Prolacta95 provient de Lactalis Ingrédients (Bourgbarré, France). La gomme de xanthane (Cargill, Baupré, France) permet d'obtenir de fortes viscosités à faible concentration, avec un comportement rhéofluidifiant marqué. Elle est également peu affectée par la température et le pH [9,10]. Elle est alors aussi bien utilisée dans les boissons ou sirops, entre 0,05 – 0,2%, que dans les produits laitiers ou plats cuisinés, entre 0,2% – 0,5% [11,12].

Trois solutions différentes sont préparées à 3% massique de WPI et 0,35 et 0,6% massique de gomme de xanthane. En outre, l'effet de sel (chlorure de sodium) est testé dans une solution à 0,35% de XG (Tableau 1). Pour ces concentrations, les deux biopolymères sont sans interaction et solubles dans l'eau [13].

2.1. Préparation

Les bases de WPI - XG sont fabriquées par batch de 20L dans une cuve à mélange cylindrique (Guedu, Lavergne, France) équipée d'un racleur et d'un agitateur en fond de cuve. Les deux poudres sont dispersées dans l'eau à température contrôlée (40°C), grâce à une double enveloppe, et à pH contrôlé à 7, avec addition de 0,1M de solution de soude, pour une meilleure solubilisation des protéines [14]. Le mélange s'effectue à faible vitesse (50 rpm) afin d'éviter la formation de mousse, pendant cinq heures. Par la suite, les solutions sont conservées à 4°C pendant au moins une nuit afin de compléter la solubilisation des protéines.

2.2. Viscosité et tension de surface

Les courbes d'écoulement des solutions sont réalisées à 25°C à l'aide d'un rhéomètre AR1000 (TA Instr®, France) avec un système cône/plan de 60mm de diamètre et d'angle 4° sur une plage de cisaillement de [0,2 s⁻¹ – 2800 s⁻¹]. Ces solutions présentent un comportement non newtonien qui répond à une loi d'Ostwald-de Waele dans la gamme de cisaillement explorée :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

La tension interfaciale σ des solutions a été mesurée avec un tensiomètre K12 (Krüss GmbH, Allemagne). La méthode de la plaque de Wilhelmy est utilisée à 25°C pendant 3h, le temps nécessaire pour atteindre la valeur d'équilibre.

La composition et les propriétés des solutions sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des solutions liquides à 25°C

Solutions liquides	WPI3 X06	WPI3 X035	WPI3 X035 NaCl
WPI [p/p]	3	3	3
XG [p/p]	0,6	0,35	0,35
NaCl 0.2M [p/p]	0	0	1,2
ρ_L [kg.m ⁻³] ± 3%	1036	1034	1046
K [Pa.s ⁿ] ± 6%	7,2	3,1	2,2
n [-] ± 5%	0,88	0,79	0,76
σ_L [N. m ⁻¹] ± 3%	0,044	0,044	0,044

3 Foisonnement à partir de mélangeurs statiques SMX™

3.1. Description de la boucle hydraulique

Les mousses sont élaborées par injection d'air dans un flux continu de liquide en utilisant des mélangeurs statiques SMX™ ou SMX+™ (Sulzer, Winterthur, Suisse) de respectivement 10 et 6 mm de diamètre nominal. Les détails des géométries sont donnés dans le tableau 2 et la boucle hydraulique est présentée sur la figure 1.

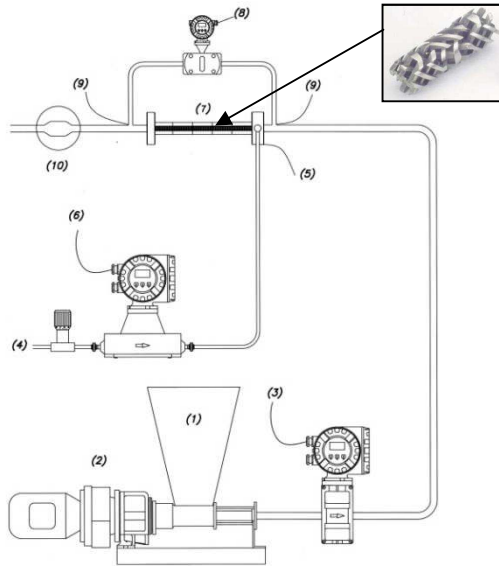


Figure 1. Installation pilote expérimentale : 1.Bac de lancement ; 2.Pompe ; 3.Débitmètre liquide volumétrique Proline Promag 50 (Endress+Hausser) ; 4.Injection d'air ; 5.Capteur de pression absolu Ceraphant T avant injection (Endress+Hausser™) ; 6.Débitmètre air massique Promass 80 (Endress+Hausser) 7.Mélangeur SMX10 (Sulzer™) ; 8.Capteur de pression différentielle Deltabar S (Endress+Hausser™) ; 9.Capteurs de température ; 10.Fenêtrerie de visualisation pour l'analyse d'image ; 11. Centrale de mesure

Tableau 2. Caractéristiques géométriques des mélangeurs SMX (Sulzer™).

Paramètre	SMX10	SMX+6
Nombre d'éléments, n_e [-]	25	10
Longueur totale, L [m]	0,25	0,06
Diamètre du tube, D [m]	0,010	0,006
Diamètre hydraulique, D_h [m]	0,00265	0,0018
Porosité, ε [-]	0,77	0,77

3.2. Caractérisation des paramètres de structure

3.2.1. Fraction d'air

Le taux d'aération α est l'un des paramètres de contrôle les plus importants pour caractériser le mélange diphasique. Dans les conditions de débits utilisés, la totalité de l'air ajouté est incorporé. La fraction d'air s'exprime alors par:

$$\alpha = \frac{Q_G}{Q_G + Q_L} \quad (2)$$

Q_L représente le débit volumique de liquide et Q_G , le débit volumique d'air à pression atmosphérique.

3.2.2. Distribution de tailles de bulle

La mousse est observée grâce à une cellule de visualisation placée sous une caméra (5M pixels, images 4x5mm). Les images obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Visilog7.0™ (Noesis), afin d'obtenir la distribution de taille de bulles. Le diamètre modal logarithmique, qui s'approche du diamètre de Sauter, est choisi pour représenter la taille typique des gouttes.

3.3. Conditions opératoires de foisonnement

Les débits de liquide et de gaz injecté sont choisis de manière à obtenir deux fractions d'air différentes sur chaque SMX, dont une commune entre les deux (0,78) avec un ensemble de conditions opératoires identiques pour les trois bases liquides. Trois couples de débit d'air (Q_G)/débit liquide (Q_L) sont testés pour chaque fraction d'air assurant une totale incorporation de l'air. La vitesse d'ensemble (air + liquide) U_{ens} est calculée à partir des débits volumiques.

Tableau 3. Conditions opératoires de fabrication des mousses.

SMX	α [-]	Q_L [L.h ⁻¹]	Q_G [g.h ⁻¹]	U_{ens} [m.s ⁻¹]
SMX10	0,84	8	51	0,18
		11	70	0,24
		14	89	0,31
	0,78	8	34	0,13
		16	68	0,26
		32	136	0,51
SMX+6	0,78	8	34	0,35
		11,1	48	0,50
		14,4	62	0,64
	0,72	7,9	25	0,28
		17,4	54	0,61
		26,9	84	0,94

3.4. Caractérisation rhéologique des mousses

La caractérisation rhéologique a été réalisée avec un rhéomètre à contrainte imposée (AR1000, TA Instr®, France) équipé d'un dispositif de thermostatisation par effet Peltier maintenant la température à 15°C. Des comparaisons entre différents mobiles (lisses et striés) ont montré des résultats semblables pour les spectres mécaniques. La variation de la distance d'entrefer a montré des changements de mesure en dessous de 2500µm. Pour l'ensemble des mesures, une configuration plan/plan lisse de 40mm de diamètre est utilisée avec un entrefer de 2500µm.

3.4.1. Courbes d'écoulement des mousses

Le seuil d'écoulement des mousses est mis en évidence par le balayage en contrainte. Il est déterminé par la modélisation selon une loi de Herschel-Bulkley sur une plage [0,1 – 200 s⁻¹]

$$\tau = \tau_0 + K' \dot{\gamma}^{n'} \quad (3)$$

Des valeurs obtenues dans les mêmes conditions de procédé ($Q_L = 11,1$ L/h et $Q_G = 45$ g/h) avec le SMX10 pour le seuil d'écoulement τ_0 , la consistance plastique K' et l'indice de comportement n' sont reportées dans le tableau 3. L'effet de la matrice liquide est observé pour des hauts cisaillements. Pour des vitesses de cisaillement inférieures à 0,1 s⁻¹, le glissement de la mousse sur le mobile est mis en évidence.

Tableau 3. Caractéristiques rhéologiques de mousses à $\alpha=0,78$ et $d=140\mu\text{m}$.

Bases liquides	WPI3 X06	WPI3 X035	WPI3 X035 NaCl
$G'_{1\text{Hz}} [\text{Pa}] \pm 7\%$	119,1	117,9	95,4
$K' [\text{Pa.s}^n] \pm 10\%$	13,5	7,7	5,8
$n' [-] \pm 8\%$	0,287	0,377	0,417
$\tau_0 [\text{Pa}] \pm 7\%$	13,3	11,6	9,1

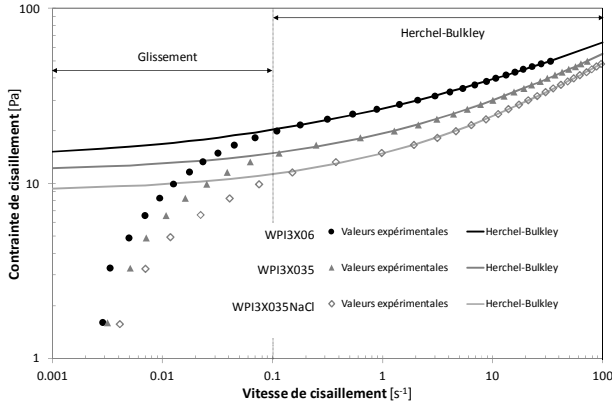


Figure 2. Exemple de courbes d'écoulement de mousses de structure identique $\alpha=0,78$ et $d=140\mu\text{m}$ (symboles) avec modèles d'Herschel-Bulkley (traits) pour les 3 bases liquides

3.4.2. Spectres mécaniques

Les spectres mécaniques ont été réalisés pour un balayage en fréquence de 0,1 à 10 Hz à 1,5% de déformation. Des mesures préliminaires réalisées sur un intervalle de déformation de 1% à 20% ont permis de déterminer le domaine de linéarité. L'amplitude de déformation retenue est de 1,5%, qui est un bon compromis par rapport aux limites du capteur du rhéomètre. Un exemple de balayage en fréquence est donné figure 3 montrant un comportement viscoélastique solide, classique pour les mousses dans le domaine linéaire, où G' et G'' varient peu dans la gamme de fréquence [15,16].

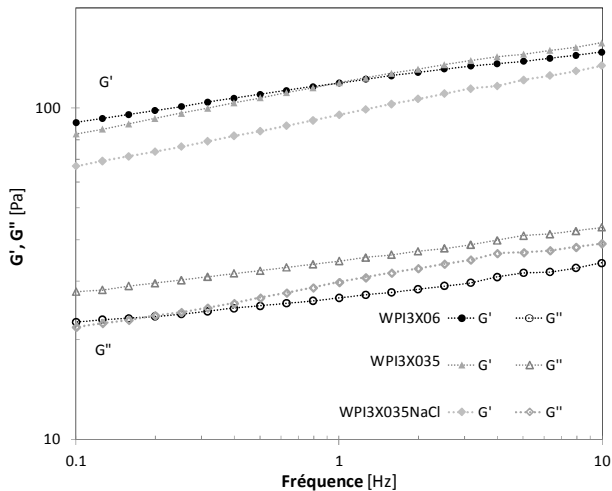


Figure 3. G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) à $\alpha=0,78$ et $d=140\mu\text{m}$.

Le module élastique G' à 1Hz est retenu comme paramètre comparatif de la rigidité des mousses.

4. Résultats et discussion

Nous avons comparé les propriétés rhéologiques de mousses, en écoulement et en régime harmonique, en fonction de leur structure et de la viscosité de la base liquide.

4.1. Structuration des mousses

La fraction d'air est déterminée par pesée, et celle-ci correspond parfaitement à celle prévue par les débits (éq 2). Le diamètre caractéristique de la structure varie avec les conditions des procédés. La figure 4 présente le diamètre moyen des bulles pour différentes vitesses ramenées au diamètre hydraulique des appareils afin d'éliminer l'effet d'échelle du procédé, et de proposer une modélisation du type :

$$d = A \left(\frac{U_{ens}}{D_h} \right)^B \quad (4)$$

Cela montre qu'une augmentation du cisaillement de procédé permet d'obtenir des bulles plus fines, quelque soit la fraction d'air.

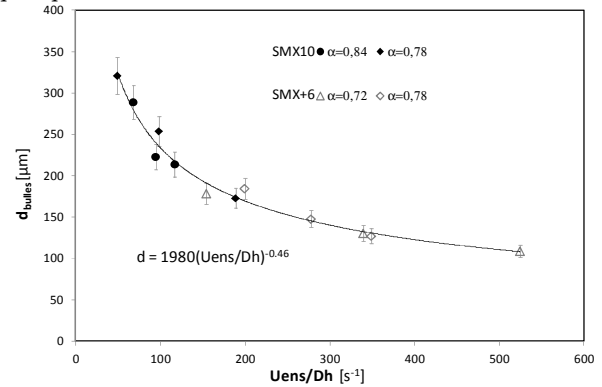


Figure 4. Évolution du diamètre de bulles d'une mousse à base de WPI3X35 par SMX10 (symboles pleins) et SMX+6 (symboles vides) à $\alpha=0,84$ (●), 0,78 (◆) et 0,72(▲).

4.2. Viscosité des mousses

4.2.1. Viscosité mesurée par rhéométrie

Les courbes d'écoulement des mousses comme montré figure 2 se classent selon les viscosités des bases liquides. Les valeurs de n' correspondent à celles de la littérature, qui rapporte des valeurs entre 0,2 et 0,5 pour des mousses et des émulsions [17,18,19]. L'indice de comportement est un indicateur de la rigidité des films de liquides dans la mousse. Ainsi, un indice faible coïncide avec des films plus rigides. Cette tendance s'observe dans notre cas, les mousses provenant de bases liquides plus visqueuses montrent une plus grande rigidité du film. Il est plus difficile d'interpréter les valeurs de K' car sa dimension prend en compte la valeur de l'indice n' , mais ces valeurs se classent également en viscosité croissante de la base liquide.

Princen [17] a proposé de prendre en compte la viscosité de la base liquide à partir du modèle suivant :

$$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + C(\alpha) \frac{\eta_L^{2/3} \sigma^{1/3}}{R^{1/3}} \dot{\gamma}^{-1/3} \quad (5)$$

Avec R le rayon des bulles. Cependant, cette loi d'échelle ne s'applique pas à notre cas, car l'indice de comportement donné de $2/3$ s'éloigne de nos valeurs mesurées, de l'ordre de $[0,3 - 0,4]$.

Le seuil d'écoulement τ_0 s'explique par les effets capillaires qui dépendent de la tension de surface à l'équilibre, du diamètre moyen et de la fraction d'air. Ainsi, Princen et Kiss [17] ont introduit la normalisation du seuil d'écoulement par la pression de Laplace :

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_0 R}{\sigma} \quad (6)$$

Les résultats sont présentés sur la figure 5 de extraite de Rouyer et al [20] où les valeurs normalisées se regroupent autour d'une courbe maîtresse en fonction de la fraction d'air, de la forme :

$$\frac{\tau_0 R}{\sigma} = \lambda(\alpha - \alpha_c)^2 \quad (7)$$

Une valeur de λ égale à $0,52 \pm 0,02$ est dans la gamme communément admise, avec une compacité maximale des bulles α_c de $0,63 \pm 0,02$. Nos mousses suivent convenablement cette tendance, mais le modèle s'ajuste mieux pour $\lambda = 0,8 \pm 0,3$ et $\alpha_c = 0,65 \pm 0,02$. Les disparités par rapport à ce modèle pourraient s'expliquer par le fait que la polydispersité des bulles n'est pas prise en compte.

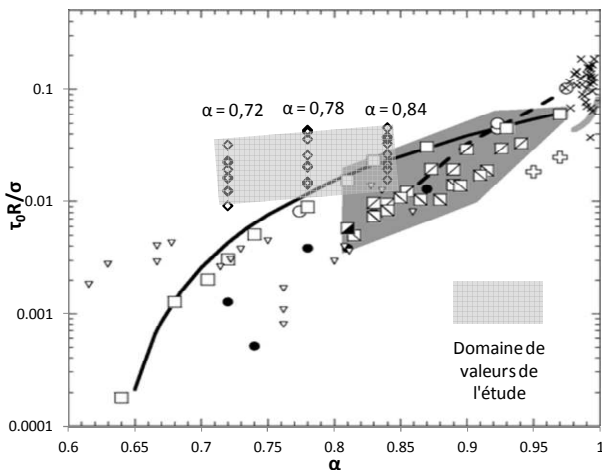


Figure 5. Seuils d'écoulement adimensionnels $\tau_0 R / \sigma$ pour des mousses à base de WPI et de xanthane ($\diamond$, zone gris foncé) d'après Rouyer et al, 2005.

4.2.2. Viscosité apparente de procédé

Dans les SMX, il est possible de déterminer la viscosité de procédé par la mesure de perte de charge, en supposant, pour exprimer les cisaillements, que la mousse est un fluide monophasique avec des propriétés physiques

apparentes telle sa masse volumique, comme détaillé par Talansier et al [4]. Dans la gamme des débits étudiés, le cisaillement de procédé se situe dans l'intervalle $[300 - 9000 \text{ s}^{-1}]$, et le régime d'écoulement est laminaire avec un nombre de Reynolds toujours inférieur à 20. Les valeurs de la viscosité dans le procédé obtenues par calcul sont comparées à celles mesurées avec un rhéomètre sur une gamme $[0,01 - 100 \text{ s}^{-1}]$, tout essai confondu, sur la figure 6. Hormis une certaine disparité des points due aux différences de structure, cela permet de compléter l'allure de la courbe d'écoulement jusqu'au deuxième plateau newtonien. En effet, on observe aussi que le plateau de viscosité aux hauts cisaillements correspond à l'ordre de grandeur de la viscosité du solvant à haut cisaillement (environ $0,02 \text{ Pa.s}$).

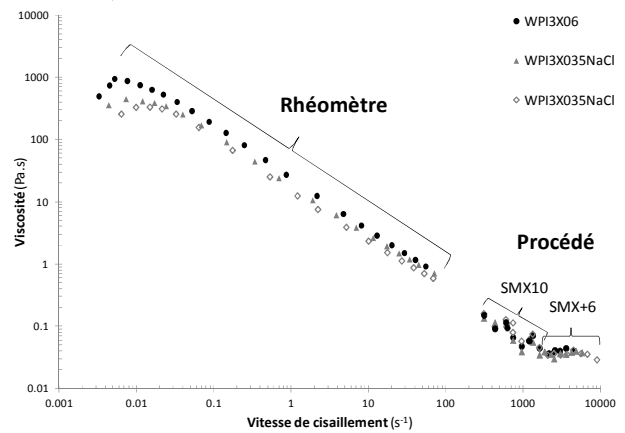


Figure 6. Viscosité des mousses données par le rhéomètre (symboles pleins) et viscosité apparente du procédé (symboles vides) en fonction des cisaillements.

4.4. Module élastique des mousses

Il est possible de normaliser G' de la même façon que pour le seuil d'écoulement :

$$\bar{G}' = \frac{G' R}{\sigma} \quad (8)$$

Les valeurs de G' normalisées sont représentées en fonction de la fraction d'air sur la figure 7 de référence d'Höhler et Cohen-Addad [21], compilant plusieurs études de la littérature. Le module élastique normalisé diminue quand la fraction d'air diminue. La relation entre G' et α peut être exprimée sous la forme d'une loi empirique :

$$\frac{G' R}{\sigma} = C\alpha(\alpha - \alpha_c) \quad (9)$$

Le coefficient C varie autour de $1,5 \pm 0,2$ selon les auteurs. Les valeurs obtenues dans cette étude sont cohérentes avec cette loi d'échelle, avec une gamme de G' $[70 - 140 \text{ Pa}]$ et de diamètres $[100 - 350 \text{ }\mu\text{m}]$.

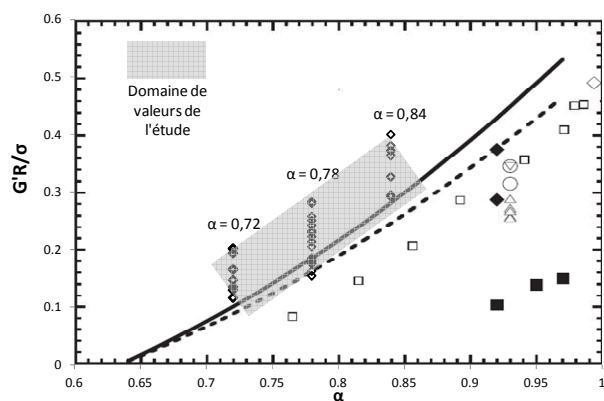


Figure 7. Modules adimensionnels $G'R/\sigma$ pour des mousses à base de WPI et de xanthane ($\diamond$, zone gris foncé) d'après Höhler et Cohen-Addad, 2005.

5. Conclusion

Cette étude a pu montrer que (i) la viscosité de la phase liquide affecte significativement les propriétés d'écoulement des mousses (ii) la détermination de la viscosité de procédé permet de compléter la plage de cisaillement (iii) les normalisations par la pression de Laplace permettent de rapprocher les valeurs de G' et de τ_0 dans les mêmes ordres de grandeur des essais reportés dans la littérature. Ainsi, ces lois d'échelle permettront de relier directement les propriétés rhéologiques des mousses à la formulation et aux paramètres opératoires du procédé, et de proposer un modèle permettant de produire des mousses possédant une texture voulue.

Références

[1] Thakur, R.K., et al. Influence of operating conditions and impeller design on the continuous manufacturing of food foams. *J Food Eng.*, 60, 9–20 (2003).
 [2] Al Taweel, A.M., et al. Intensifying mass transfer between immiscible liquids using screen-type static mixers. *Chem Eng Res Des.*, 85, 760-765 (2007).
 [3] Al Taweel, A.M., et al. A novel static mixer for the effective dispersion of immiscible liquids. *Trans IChemE.*, 74, 445-450 (1996).
 [4] Talansier, E., et al. Effet de la dénaturation thermique de protéines de blanc d'oeuf sur les propriétés rhéologiques de leur mousse. *J. Rhéol.*, 22 (2012).
 [5] Campbell, G.M., et al. Creation and characterisation of aerated food products. *Trends Food Sci Technol.*, 10, 283-296 (1999).

[6] Hanselmann, W., et al. Flow Characteristics and Modelling of Foam Generation in a Continuous Rotor / Stator Mixer. *J Food Eng.*, 38, 393-405 (1999).
 [7] Mary, G., *Prise en compte des effets du produit et du procédé au cours de l'opération de foisonnement par battage en continu - Analyse dimensionnelle*. Thèse de doctorat. AgroParisTech., Paris, France (2011).
 [8] Den Engelsen, C.W., et al. Bubble size distribution of foam. *Autex Research Journal.*, 2, 14-27 (2002).
 [9] Ahmed, J., et al. Rheology of xanthan gum: effect of concentration, temperature and high pressure. *Journal of Food Science & Technology*, 42, 355-358 (2005).
 [10] Marcotte, M., et al. Rheological properties of elected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International*, 34, 695–703. (2001).
 [11] García-Ochoa, F., et al. Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology advances*, 18(7), 549–579 (2000).
 [12] Simon, J.-L. Gomme de xanthane : agent viscosant et stabilisant. *Techniques de l'ingénieur*, F4300, 4-5 (2001).
 [13] Benichou, A., et al. Formation and characterization of amphiphilic conjugates of whey protein isolate (WPI)/xanthan to improve surface activity. *Food Hydrocolloids*, 21(3), 379–391 (2007).
 [14] Guimarães Pelegrine, D., et al. Whey proteins solubility curves at several temperatures values. *Ciência e Natura*, 30, 17-25 (2008).
 [15] Khan, S. A., et al. Foam Rheology. III. Measurement of Shear Flow Properties. *J. Rheol.*, 31, 69–92 (1988).
 [16] Saint-Jalmes, A., et al. Turbulent method of foam production: new results on free-drainage vs liquid content. *Eur. Phys. J. B*, 12, 67 (1999).
 [17] Princen, H. M., et al. Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 128(1), 176 (1989).
 [18] Tcholakova, S., et al. Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(12), 1608–1627 (2008).
 [19] Marze, S., et al. Slip and shear regimes determined by rheometry and multiple light scattering. *J. Rheol.*, 52(5), 1091 (2008).
 [20] Rouyer, F., et al. Is the yield stress of aqueous foam a well-defined quantity?. *Colloids Surf. A*, 263, 111–116 (2005).
 [21] R. Höhler., et al. Review article: Rheology of liquid foam. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17, 1041-1069 (2005).

[Abridged English version]
Rheological properties of food foams produced by SMX static mixers

A previous study showed the alternative to produce stable food foams with a static mixer system SMX™10 (Sulzer). This continuous foaming process has a number of advantages over batch processes, in particular a better control of the air fraction (Talansier, 2009). With a liquid base made of pasteurized egg white, this process can produce foams with air fractions between 0.85 and 0.94, which is slightly above the target for food products which must remain in a range between 0.5 and 0.8. The aim of this work is to reduce the air fraction while maintaining good rheological properties, which demonstrate the stability and adequacy of the general foams properties. The main way leads to reduce the size of the bubbles in the matrix, in order to develop the interface and thereby "consolidate" the structure. For this purpose, the possibility of increasing the shear rate in the process was explored by using a static mixer smaller, the SMX+™6, in addition to the SMX™10. On the other hand, the viscosity of the matrix changes, testing formulations consisting of xanthan gum between 0.35 and 0.6% w/v, where the surfactant is whey protein isolates at 3% w/v. Stable foams are indeed obtained for air fractions between 0.72 and 0.84, which seems more relevant for food applications. The rheological analysis shows that the foams have a flow behavior that can be modeled by a Herschel- Bulckley law, and that the viscosity is ranked in the same order as the liquid bases, at identical structure. The scaling laws proposed in the literature for the yield point and elastic modulus, as a function of the cellular structure, is properly applied to foams produced by SMX. This allows managing the foaming process according to desired rheological properties.

Study of a plastic fluid flow during a hydrostatic compression: numerical and experimental investigation

E. Padayodi, S.A. Bahrani and M. Mahdjoub

IRTES-SeT, Université de technologie de Belfort-Montbéliard

Email: essole.padayodi@utbm.fr and amir.bahrani@utbm.fr

Abstract: Requirements for the respect of the environment encourage to reduce the impact of human activity on the nature. Civil engineering answers these requirements by the development of ecological construction materials. This paper deals with the transformation of clay raw materials which enable the processing of environmentally friendly construction materials: in addition to their biodegradability, the alveolar fired clay materials contribute to reduce greenhouse gases emission by energy saving in home heating, thanks to their thermal isolation properties. But their manufacturing still needs processes improvement. The goal of this paper is to study the rheological behaviour of clay pastes under compression in order to reduce the material cracking during its shaping. For this purpose, a theoretical and an experimental approaches were carried out on for the hydrostatic compression of a tropical clay.

Keywords: plastic criterion, rheological behaviour, materials, hydrostatic compression, simulation, plastic fluids flow.

[Abridged French version on last page]

1. Introduction

Due to the recent requirements on the respect of the environment, the development of ecological construction materials has become a major challenge. The answer to this challenge is possible through the eco-design of bio-degradable materials, the development of low energy consumption processes, and the use of thermal insulating materials such as clay based materials. In the particular case of clay materials such as tiles, bricks, floor tiles, the materials shaping processes still need improvement.

The elaboration of clay materials consists in three main steps: the clay paste moulding, the drying of the moulded materials and the firing of dried materials. This study was dedicated to the moulding step, in particular the clay paste moulding by the compression process. The study aims to understand the clay pastes rheology during this process.

The systematic study of the flow behaviour of foams, gels, colloids, polymers, and emulsions materials is called rheology. Indeed, the rheology is the relationship between stresses generated within the material, in response to an applied deformation. Many models have been developed for predicting the behaviour of this type of materials, the complex

fluids, within the context of the starch gels [1], the drilling fluids [2], the bloody fluid [3], etc.

Many studies demonstrate that fluids behaviour can be modeled with the rheological model of Herschel-Bulkley [4, 5, 6, 7, 8].

Nevertheless, some authors such as Roussel et al. [9, 10] have demonstrated that in the case of plastic fluids flow, the flow behaviour is not properly associated to the constitutive law but it is preferably described using a plastic criterion [11].

The purpose of this study was focused to understand the cracking of clay materials when the clay pastes are molded by the hydrostatic compression process.

For this objective, we have analyzed the rheological behaviour of clay paste using a plastic criterion and the Finite Elements (FE) analysis.

2. Materials and methods

2.1. Raw material

A variety of tropical clay from Togo (West Africa) is studied. This clay raw material coming from Togo is provided by the Centre of Housing Construction (Lomé, Togo). This clay is designated by its natural colour and origin region: the black clay of Togblékopé (ANT).

The chemical and mineralogical compositions of this clay are studied in a previous paper [12].

2.2. Clay pastes preparation

The clay raw material is first dried, grinded and sieved ($\varnothing$ 0.5 mm of the sieve mesh size). The residue was grinded till the entire sampled clay is sieved. The obtained powder was moistened to 18% of water content and confined in a humid and anaerobic box for two weeks so that the clay paste becomes plastic. The clay paste was then mixed in a rotary mixer till it becomes homogenous and suitable for moulding.

2.3. Samples moulding process: hydrostatic compression

To meet the manufacturing requirements in tiles industrial factories, the structure of a clay material must be compressed to achieve a bulk density of about 2 g/cm³, according to the recommendations of the standards on clay materials [13, 14]. Therefore, the clay material samples were shaped in a cylindrical aluminium mould (interior diameter of $\varnothing$ 30 mm) by compressing the clay paste by means of a cylindrical $\varnothing$ 30 piston. The paste compression was performed on a universal tensile/ compression machine MTS Insight 100 (MTS Systems Corp., Eden Prairie, MN, USA) by the piston displacement at a low speed of 5 mm/min [15]. The sample deformation and the loading pressure are recorded by computer devices during the compression.

The ANT clay samples were shaped at variable compressive pressure of 7, 28 and 50 MPa.

3. Theoretical approach and modelling

3.1. Clay pastes behaviour : plastic criterion

As suggested by Roussel et al. [9, 10], it is more suitable to describe the flow behaviour of plastic fluids using a plastic criterion than the constitutive law.

According to their works, this consideration suits well to clay pastes under compression. If the plastic criterion is satisfied, then, there is a velocity gradient in the clay sample under compression, otherwise, there is no velocity gradient and the clay paste is stationary or moves like rigid plug [9, 10].

For our study, we have chosen the criterion of Von Mises which links the stress tensor components to the plastic yield stress. In a 3D axi-symmetric flow:

- there is no velocity gradient in the clay sample if

$$\frac{1}{2} \left[(\sigma_{rr}^{(d)})^2 + (\sigma_{\theta\theta}^{(d)})^2 + (\sigma_{zz}^{(d)})^2 + 2(\tau_{rz})^2 \right] < K_i^2 \quad (1)$$

- and there is a velocity gradient when

$$\frac{1}{2} \left[(\sigma_{rr}^{(d)})^2 + (\sigma_{\theta\theta}^{(d)})^2 + (\sigma_{zz}^{(d)})^2 + 2(\tau_{rz})^2 \right] \geq K_i^2 \quad (2)$$

In these expressions, K_i is the yield stress, $\sigma_{rr}^{(d)}$, $\sigma_{\theta\theta}^{(d)}$ and $\sigma_{zz}^{(d)}$ are the components of the deviatoric part of the stress tensor, τ_{rz} is the shear stress component of the stress tensor.

With the assumption of an incompressible body, if the condition of Eq. (2) is true, the following general form of the behaviour law is used [9]:

$$\sigma_{ij}^{(d)} = 2f(I_2) \cdot D_{ij} \quad (3)$$

This general form of the behaviour law links the component of the deviatoric part $\sigma_{ij}^{(d)}$ of the stress tensor and the strain rate tensor D_{ij} via a scalar function of the second invariant I_2 of the strain rate.

The development carried out by Roussel et al. [9, 10] allowed to establish that the compression force depends on the yield stress K_i and the plastic viscosity μ of the compressed body:

- This compression force is expressed as following in the case of a Newton viscous fluid ($K_i = 0$ Pa):

$$F = -\frac{3\pi\mu VR^4}{2h^3} \quad (4)$$

where V is the axial velocity of the compression plate, R , the sample radius, and h the sample height.

- In the case of a perfect plastic fluid ($\mu=0$), the force expression is:

$$F = -\frac{2\pi K_i R^2}{\sqrt{3}} - \frac{2\pi K_i R^3}{3h} \quad (\text{in } N) \quad (5)$$

For a more convenient expression, the force can be written in a reduced parameters expression as follows:

$$F^* = -\frac{Fh}{\pi R^3} \quad \text{or} \quad (6)$$

$$F^* = \frac{2K_i}{\sqrt{3}} \left(\frac{h}{R} \right) + \frac{2K_i}{3} \quad (\text{in } Pa) \quad (7)$$

A clay paste being a plastic matter, the compression force is given by the expression Eq. (5). From this equation, the yield stress K_i is written as follows:

$$K_i = \frac{|-F|}{2\pi \left(\frac{R^2}{\sqrt{3}} + \frac{R^3}{3h} \right)} \quad (\text{in Pa}) \quad (8)$$

This expression allowed the identification of the yield stress K_i using the experiment results. The identification of K_i was carried out by performing the hydrostatic compression of the ANT clay paste in a cylindrical mould $\varnothing 30$ mm (or $R=15\text{mm}$), as described in the “Materials and methods” section.

At a compression pressure of 50 MPa, the loading force is $F=35$ kN and the clay sample has a height of $h=8$ mm. Replacing these results in Eq. (8) allowed to evaluate the yield stress: $K_i \approx 21$ kPa.

This value is closed to the yield stress deducted by Roussel et al. ($K_i = 38$ kPa) [9, 10] during the compression of a kaolin clay paste.

The identified yield stress of the ANT clay is used for the Finite Elements (FE) analysis of the clay paste under hydrostatic compression.

3.2. Finite Elements simulation of a clay paste compression

The Finite Elements (FE) analysis of the clay paste under the hydrostatic compression is simulated using the ANSYS® software. The problem is symmetric due to the cylindrical shape of the samples.

The simulation is performed on the ANT clay paste using the yield stress $K_i \approx 21$ kPa previously identified. The clay paste was loaded at 7, 28 and 50 MPa under a hydrostatic compression pressure in a cylindrical mould. Figure 1 shows the meshed sample under compression loading in a hollow cylindrical mould and the experimental device.

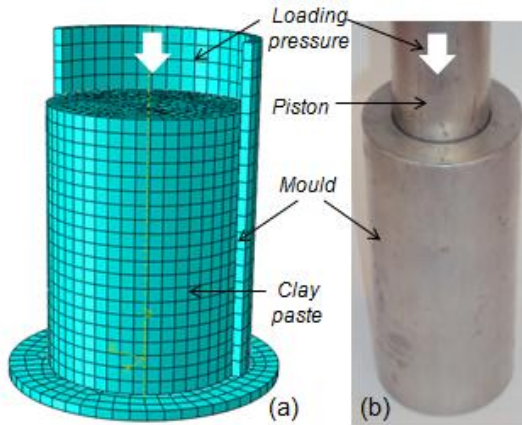


Fig. 1. FE simulation of a clay paste sample loaded by a compressive pressure in a cylindrical rigid mould (a); the experimental shaping of samples by compression (b).

4. Results and discussion

4.1. Hydrostatic compression of clay pastes

Figure 2 shows the curves of the compression of the ANT clay paste loaded at 7, 28 and 50 MPa. At these loading pressures, the maximal deformations are respectively:

$$\varepsilon_7^{\text{exp}} = 1.8\%; \quad \varepsilon_{28}^{\text{exp}} = 4.8\% \quad \text{and} \quad \varepsilon_{50}^{\text{exp}} = 7.3\% \quad (9)$$

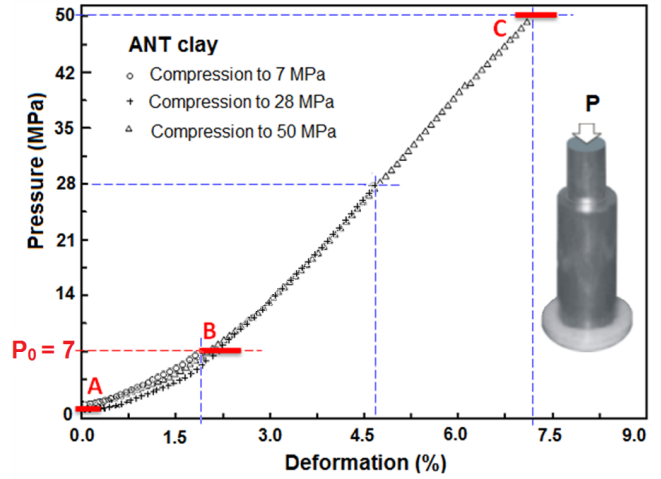


Fig. 2. Curves of the hydrostatic compression of the ANT clay paste loaded at 7, 28 and 50 MPa

As seen in Figure 2, the hydrostatic compression curve presents two zones: a non-linear zone (A-B) where the pressure is not proportional to the deformation and a linear zone (B-C) where the pressure becomes proportional to the deformation.

4.2. Numerical simulation of the hydrostatic compression of clay pastes

The results of the FE simulation of the ANT clay paste compression are shown below (Fig. 3 and 4).

Figure 3 shows the distribution of the shear stress field during the hydrostatic compression of the ANT clay paste loaded at 7, 28 and 50 MPa.

As seen in Figure 3, when the clay paste is compressed at each one of the loading pressures, the shear stress distribution in the clay matrix is non-uniform. Next, when the clay paste is loaded at 50 MPa, the difference between the maximal and the minimal stresses is about two times and six times that of the loading at 28 and 7 MPa, respectively:

$$\tau_{50}^{\text{max}} - \tau_{50}^{\text{min}} = 2 \times (\tau_{28}^{\text{max}} - \tau_{28}^{\text{min}}) = 6 \times (\tau_7^{\text{max}} - \tau_7^{\text{min}}) \quad (10)$$

The non-uniform distribution of the stress in the clay paste is then six times more important when the paste is loaded at 50 MPa than when it is loaded at 7 MPa.

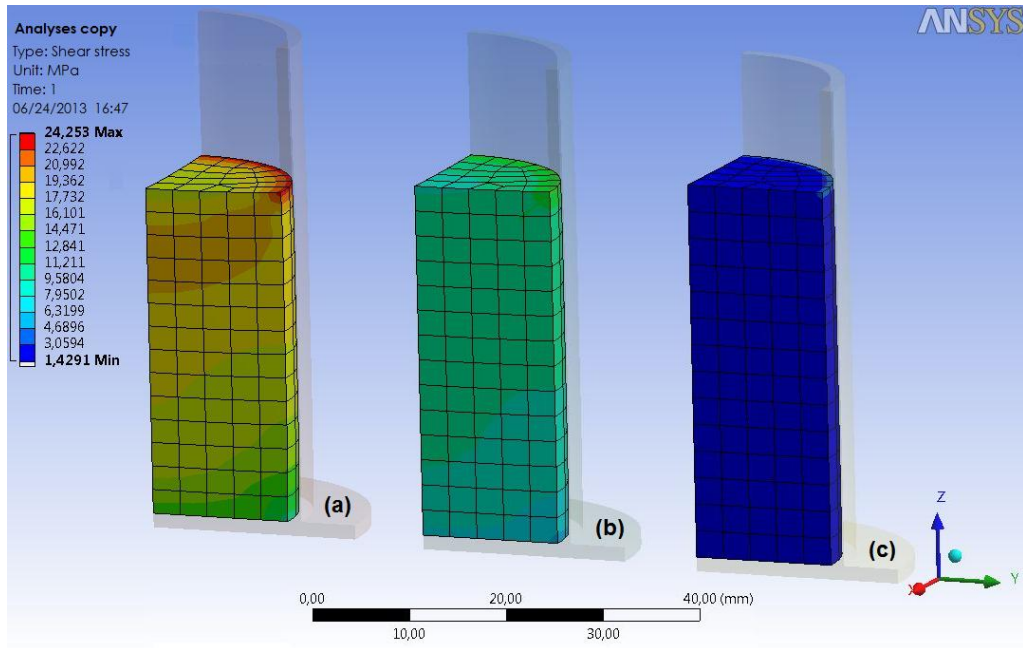


Fig. 3. Stress distribution in the ANT clay paste loaded at 50 MPa (a), 28 MPa (b) and 7 MPa (c).

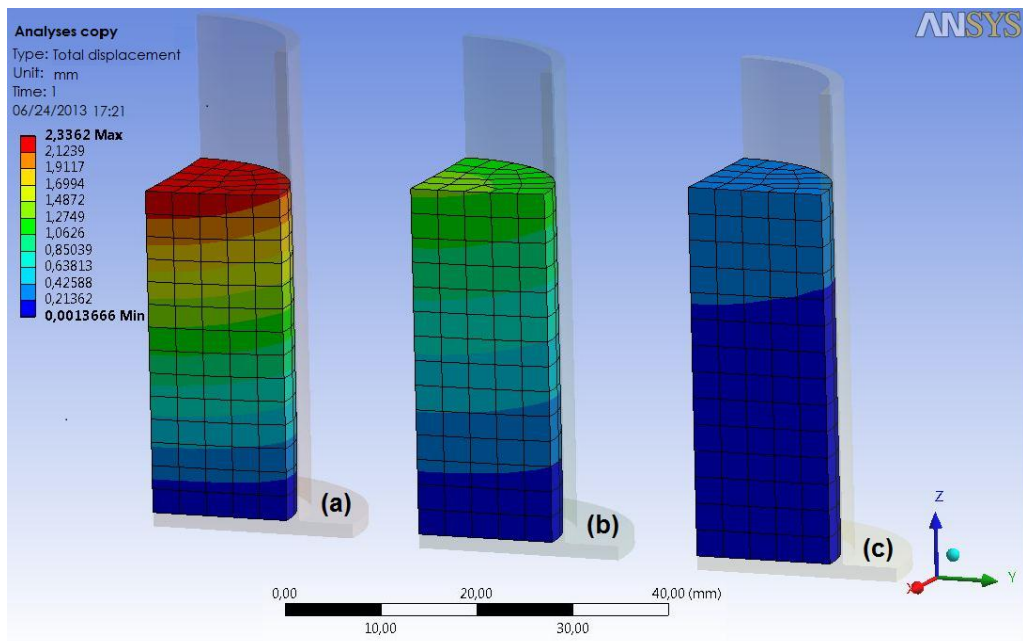


Fig. 4. Displacement distribution in the ANT clay paste loaded at 50 MPa (a), 28 MPa (b) and 7 MPa (c).

The non-uniform distribution of the stress generates the non-uniform densification of the clay paste which can generate a non-uniform shrinkage of the clay matrix during drying. As the result, the non-uniform shrinkage generates internal tension which causes the micro-cracks of the clay matrix [16, 17].

The micro-cracks of about 10 μm wide observed on the Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis of the dried ANT clay matrix (Fig. 5) confirms well this assumption.

In the case of the compression at 7 MPa, the non-uniform distribution of the stress is less important.

The compression showed that 7 MPa is sufficient to achieve a bulk density of the clay matrix of about 2 g/cm^3 which is the value required by the standards on clay materials [13, 14]. For the clay materials moulding, the clay paste compression around 7 MPa can be sufficient and it reduces the micro-cracks induced by the non uniform distribution of the shear stress in the material.

Figure 4 presents the FE analysis of the displacement field in the clay paste during the hydrostatic compression. The displacements present also a non-uniform distribution.

For the compression pressures of 7 MPa, 28 MPa and 50 MPa, the maximal strain calculated from the deformations of the FE analysis are $\varepsilon_7^{num} = 1.5\%$, $\varepsilon_{28}^{num} = 4.3\%$ and $\varepsilon_{50}^{num} = 7.6\%$, respectively. These numerical values of the strain are near those obtained from the experimental curves of Figure 2: $\varepsilon_7^{exp} = 1.8\%$; $\varepsilon_{28}^{exp} = 4.8\%$ and $\varepsilon_{50}^{exp} = 7.3\%$.

This validates the FE analysis results with a precision of about 4% to 6%.

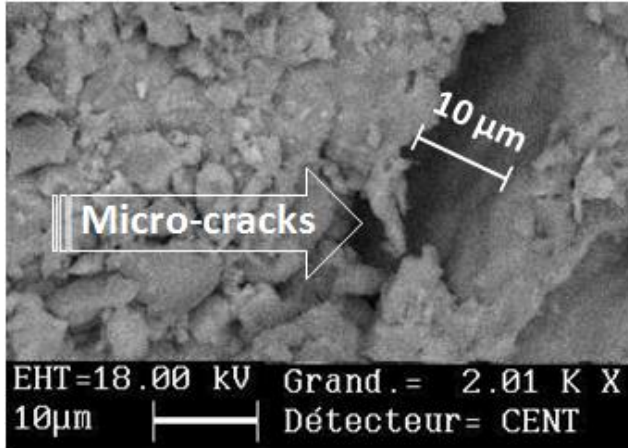


Fig. 5. Scanning Electron Microscopy analysis of the ANT clay matrix.

5. Conclusion

The result of this study was focused on the numerical and experimental investigation of the hydrostatic compression of clay pastes in order to understand the role of the rheological behaviour of clay pastes on the material cracking during the compression process.

From these investigations, it appears that the hydrostatic pressure of 7 MPa is sufficient to achieve a bulk density of the clay matrix of about 2 g/cm^3 which is the value required by the standards on clay materials. The compression at about 7 MPa is then the optimal pressure allowing to avoid the micro-cracks induced by the non uniform distribution of the shear stress in the material.

Acknowledgements

The authors would like to thank Professor Kokou-Eso ACTCHOLI (IRTES-SeT, UTBM, Belfort, France) for fruitful discussions and Regis BARRET (IRTES-SeT, UTBM, Belfort, France) for his contributions to this work.

References

- [1] Bahrani, S. A.; Loisel, C.; Maache-Rezzoug, Z.; Della Valle, D.; Rezzoug, S.-A. Rheological and viscoelastic properties of corn starch suspension modified by hydrothermal process: impacts of process intensification. *Chem. Eng. Process.* 64, 10-16 (2013).
- [2] Khodja, M.; Canselier, J.P.; Bergaya, F.; Fourar, K.; Khodja, Ma.; Cohaut, N.; Benmounah, A. Shale problems and water-based drilling fluid optimisation in the Hassi Messaoud Algerian oil field. *Appl. Clay. Sci.* 49, 383-393 (2010).
- [3] Anand, M.; Rajagopal, K.-R. A mathematical model to describe the change in the constitutive character of blood due to platelet activation. *C. R. Mecanique.* 330, 557-562 (2002).
- [4] Jeong, S.W. The viscosity of fine-grained sediments: A comparison of low- to medium-activity and high-activity clays. *Eng. Geol.* 154, 1-5 (2013).
- [5] Yin, D.; Zhang, W.; Cheng, C.; Li, Y. Fractional time-dependent Herschel-Bulkley model for muddy clay. *J. of Non-Newton. Fluid Mech.* 187-188 (2012)
- [6] Guangneng, Z.; Yonggang, W.; Jusheng, M. Herschel-Bulkley plastic fluid flow model for ceramic tape casting. *Mater. Sci. Eng.* A337, 274-280 (2002)
- [7] Joshi, S.C.; Lam, Y.C.; Boey, F.Y.C.; Tok, A.I.Y. Power law fluids and Herschel-Bulkley plastics flow models for ceramic tape casting. *J. Mater. Process. Technol.* 120, 215-225 (2002).
- [8] A. Remaître, J.-P. Malet, O. Maquaire, C. Ancey, J. Locat, Flow behaviour and runout modelling of a complex debris flow in a clay-shale basin, *Earth. Surf. Proc. Land.* 30 (2005) 479-488.
- [9] Roussel, N.; Lanos, C.; Toutou, Z. Identification of Bingham fluid flow parameters using a simple squeeze test. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 135, 1-7 (2006).
- [10] Roussel, N.; Lanos, C. Plastic Fluid Flow Parameters Identification Using a Simple Squeezing Test. *Appl. Rheol.* 13, 132-141 (2003).
- [11] Von Mises, R. Mechanik der Plastischen Formänderung von Kristallen. *Z. Angew Math. Mech.* 6 (1928).
- [12] Atcholi, K.-E.; Padayodi, E.; Sagot, J.-C.; Beda, T.; Samah, O.; Vantomme, J. Thermo-mechanical behaviour of the structures of tropical clays from Togo (West Africa) fired at 500 °C, 850 °C and 1060 °C. *Constr. Build. Mater.*, 27, 141-148 (2012).
- [13] Hamilton, K.A. Proposed European standards for clay and concrete roofing tiles. *Brit. Ceram. Trans. J.*, 90, 34-36 (1991).
- [14] CEN (European Committee for Standardisation), Methods of test for masonry units, Part 1, Determination of compressive strength, EN 772-1, Harmonised Standards, EU, 2003.

- [15] Ishikawa, N.; Fujii, K.; Satta, N. The collapsing properties of kaolinite aerogels of dilute suspensions and analysis based on structure models. *Appl. Clay Sci.* 38, 146–152 (2007).
- [16] Abou-Chakra Guéry, A.; Cormery, F.; Shao, J.-F.; Kondoa, D. Micromechanics based modeling of the Callovo-Oxfordian argillite mechanical behavior. *Mec. Ind.* 8, 225–234 (2007).
- [17] Tang, C.-S.; Shi, B.; Liu, C.; Suo, W.-B.; Gao, L. Experimental characterization of shrinkage and desiccation cracking in thin clay layer. *Appl. Clay Sci.* 52, 69–77 (2011).

Etude de l'écoulement plastique sous compression hydrostatique: investigations numérique et expérimentale

Résumé: Dans le secteur du Génie civil, les exigences sur le respect de l'environnement conduisent à la mise en œuvre de matériaux plus respectueux de l'environnement. L'article porte sur la mise en forme de matériaux de construction écologiques en argile cuite. En effet, outre leur biodégradabilité, les matériaux alvéolaires en argile cuite offrent une économie d'énergie non négligeable dans le chauffage de l'habitat, grâce à leur isolation thermique élevée et contribuent de ce fait à la réduction de l'émission des gaz à effet de serre. Mais leur fabrication requiert une amélioration des procédés.

La présente étude porte sur l'étude du comportement rhéologique des pâtes d'argile sous compression afin de réduire la fissuration du matériau lors de sa mise en forme, notamment par le procédé de moulage par compression de la pâte. A cet effet, une approche théorique et une approche expérimentale ont été menées sur la compression hydrostatique d'une pâte d'argile tropicale.

Mots clés: critère de plasticité, comportement rhéologique, matériaux, compression hydrostatique, simulation, écoulement plastique.

Rhéologie de suspensions concentrées de microfibrilles de cellulose

F. Martoia^{1,2,3,4}, P.J.J. Dumont^{1,2,3}, L. Orgéas^{1,2,4}, M.N. Belgacem^{1,2,3}, C. Perge^{1,5,6}, M-A. Fardin^{1,5,6}, S. Manneville^{1,5,6},

¹CNRS,

²Université de Grenoble Alpes,

³Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2)

⁴Laboratoire Sols-Solides-Structures-Risques (3SR Lab),

⁵Université de Lyon – École Normale Supérieure de Lyon,

⁶Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

Résumé : La rhéologie de suspensions de microfibrilles de cellulose (MFC) est étudiée à différentes échelles dans des régimes de concentrations élevés. Pour cela, des MFC sont extraites à partir de fibres lignocellulosiques selon trois procédés d'extraction : mécanique, enzymatique et par traitement TEMPO. La morphologie des MFC issues de ces procédés d'extraction est analysée par microscopie optique et électronique (MEB-FEG et AFM). La rhéologie des suspensions aqueuses contenant ces MFC est ensuite analysée en cisaillement, montrant les effets importants, d'une part du procédé d'extraction et, d'autre part, de la concentration en MFC sur les contraintes d'écoulement des suspensions, vues à l'échelle macroscopique comme des fluides à seuil thixotropes et rhéofluidifiants. À une échelle plus fine, mésoscopique, on montre, par le biais d'expériences de rhéométrie à parois transparentes et par vélocimétrie ultrasonore, que les écoulements sont hétérogènes, avec présence ou non de floccs, de glissement aux parois, et de bandes de cisaillement de taille finie. Dans ces dernières zones, à faibles taux de cisaillement, c'est-à-dire là où l'écoulement est essentiellement plastique, une analyse micromécanique est présentée pour expliquer les tendances observées à l'échelle macroscopique.

Mots-clés : Microfibrilles de cellulose, microstructure, rhéométrie par vélocimétrie ultrasonore, modèle micromécanique

1. Introduction

À partir de fibres de cellulose, il est possible d'extraire des MicroFibrilles de Cellulose (MFC) [1-2]. Ces MFC se présentent sous forme de filaments semi-flexibles ayant un diamètre compris entre 3 et 50 nm et une longueur d'environ 1 à 10 µm [3]. Elles peuvent être extraites par traitement mécanique (défibrillation) aussi bien à partir de fibres de cellulose natives [4-6] que de fibres préalablement hydrolysées [7-8] ou ayant subi une oxydation TEMPO [9]. La morphologie ainsi que les propriétés physico-chimiques des particules obtenues dépendent fortement de la voie d'extraction suivie.

Ces particules élançées peuvent apporter un effet de renfort extrêmement important aux matrices polymères dans lesquelles elles sont introduites, pour peu que l'on maîtrise leur placement lors des étapes de mise en œuvre à l'état mou, c'est-à-dire lorsque ces matériaux sont des suspensions concentrées de micro-fibres. Aussi bien dans l'eau que dans les matrices de polymères, la rhéologie de ces suspensions est complexe, encore peu caractérisée, comprise et modélisée. En effet, ces suspensions de microfibrilles sont des fluides à seuil thixotropes qui présentent un comportement rhéofluidifiant prononcé à de forts taux de cisaillement [1, 7, 10-12]. En outre, elles ont tendance à flocculer au repos ou sous l'action de forces mécaniques, pour certaines vitesses de cisaillement, ce qui modifie les

propriétés rhéologiques du fluide [13-14]. L'ensemble des mécanismes d'écoulement ainsi observés aux échelles supérieures est induit à la fois par des interactions de contact (collisions, enchevêtrements) qui interviennent aux échelles fines entre les fibres ou nano-fibres lorsque la suspension est agitée, mais également par des interactions à courte distance de nature colloïdale (forces de van der Waals et électrostatiques) qui deviennent importantes lorsque les particules sont de petite taille (1-1000 nm).

Dans cette étude, pour étudier ces mécanismes, plusieurs voies chémo-mécaniques ont été employées pour extraire des microfibrilles de cellulose à partir de fibres d'eucalyptus. La rhéologie des différentes suspensions de MFC dans l'eau a été analysée principalement avec un rhéomètre plan-plan, pour les fortes concentrations, et un rhéomètre cône-plan, pour les plus faibles concentrations. L'influence de la morphologie des MFC obtenues, de leur concentration et du mode de sollicitation sur les propriétés rhéologiques des suspensions a été étudiée. Les problèmes d'hétérogénéité des écoulements, suspectés à l'échelle macroscopique, ont été confirmés par des mesures de champs cinématiques faites à l'échelle mésoscopique par ultrasons en rhéomètre de Couette. Les tendances observées aux faibles taux de cisaillement, c'est-à-dire pour des gammes de vitesses où les problèmes d'hétérogénéité des écoulements ont peu d'influence sur

les grandeurs macroscopiques mesurées (contraintes seuil), sont analysées au regard d'un modèle micromécanique prenant en compte la concentration, l'éclatement des MFC ainsi que le nombre d'interactions colloïdales entre MFC.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Extraction des MFC

Les microfibrilles de cellulose ont été obtenues par broyage mécanique, soit à partir de fibres de cellulose natives, soit à partir de fibres de cellulose préalablement modifiées par hydrolyse enzymatique ou oxydation TEMPO. Les fibres utilisées proviennent d'une pâte à papier commerciale blanchie kraft (Celbi, Portugal) de fibres d'eucalyptus. Ces fibres ont un diamètre d'environ 20 à 25 μm et une longueur de 600 à 650 μm .

Une première voie d'obtention consiste à introduire les fibres en suspension dans l'eau à une concentration de 16 g.l^{-1} avant de les soumettre à une opération de raffinage dans une pile Valley pendant 6 heures. Les fibres raffinées sont ensuite fibrillées 70 fois à travers un broyeur (MKCA6-2, disques : MKGA6-80#, Masuko Sangyo Co. Ltd, Japon) opérant à 2500 tr.min^{-1} avec un entrefer dynamique nul. Une deuxième voie d'obtention consiste à hydrolyser les fibres raffinées par ajout d'enzymes (Celluclast ATCC 26921, Sigma-Aldrich, France) à pH 5 et à une température de 50 °C pendant 2 heures [7], avant broyage au Masuko. Une troisième voie consiste à oxyder directement les fibres par ajout de NaClO en présence de catalyseurs TEMPO et NaBr à pH 10-11 pendant 3 heures [9].

Des suspensions aqueuses ont été préparées à partir de ces trois voies en faisant varier les concentrations de MFC, typiquement de 0.05% à 3%.

2.2 Microscopie

La morphologie des MFC a été étudiée à différentes échelles grâce à un microscope optique (Axio imager M1m, Zeiss) équipé d'une caméra (AxioCam MRc5, Zeiss), au MEB-FEG, microscope électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champ (Zeiss Ultra column 55 gemini), dans des conditions de faible vide et avec une tension fixée à 2 kV, ainsi qu'au moyen d'un AFM, microscope à force atomique (Nanoscope III, Veeco, Canada) en mode « Tapping ». Les micrographies ont été réalisées sur des films de MFC obtenus en diluant les suspensions initiales de MFC à 0.1% en microscopie optique, 0.01% en MEB-FEG ou à 0.001% en AFM. Dans le cas du MEB-FEG, une couche d'or et de palladium d'environ 2 à 3 nm a été déposée pour assurer la conductivité des échantillons.

2.3 Rhéométrie

Rhéomètre plan-plan

Les propriétés rhéologiques des suspensions de MFC ont été étudiées à l'aide d'un rhéomètre (MCR 301, Anton Paar Physica, Autriche) équipé d'un plan parallèle (diamètre 25 mm, entrefer 1 mm) pour les fortes concentrations ($> 0.5\%$) et d'un cône-plan (diamètre 50 mm, angle : 1°, entrefer 50 μm) pour les plus faibles concentrations ($< 0.5\%$). Toutes les mesures ont été réalisées à $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ sur des suspensions préalablement agitées à l'aide d'un homogénéiseur (Ultra Turrax T65, IKA, France) pendant 30 secondes à 10 000 tr.min^{-1} . Une trappe à solvant a également été ajoutée au système de mesure afin d'éviter l'évaporation de l'eau. L'évolution de la contrainte de cisaillement τ a été mesurée (i) en régime transitoire, c'est-à-dire en faisant varier le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en rampe logarithmique de 0.1 à 1000 s^{-1} en 300 s ou (ii) en régime quasi-statique, c'est-à-dire en faisant des créneaux de 500 s à $\dot{\gamma}$ donné, pour différentes valeurs de $\dot{\gamma}$ comprises entre 1000 et 0.01 s^{-1} .

Rhéomètre de Couette et vélocimétrie ultrasonore

Les mesures de champs cinématiques ont été réalisées dans un rhéomètre commercial (TA Instruments AR1000N) équipé d'une cellule de Couette (cylindre intérieur de rayon R_1 de 34 mm, entrefer $R_2 - R_1$ de 2 mm, hauteur de 60 mm) thermostatée et d'un système de vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence constitué de transducteurs piézo-électriques [15-18]. Les résolutions axiales et latérales sont respectivement de 30 μm et 65 μm pour une profondeur de champ d'environ 1 mm. Les profils de la vitesse orthoradiale ont été mesurés en régime quasi-statique après avoir pré-cisaillé les suspensions à 1000 s^{-1} pendant 60 secondes, pour différentes valeurs de $\dot{\gamma}$ comprises entre 1 et 100 s^{-1} .

3. Morphologie des MFC dans les suspensions

L'étude de la microstructure des suspensions montre que ces systèmes sont polydisperses et contiennent des éléments ayant des dimensions caractéristiques de quelques centaines de micromètres à quelques dizaines de nanomètres. Certains auteurs parlent (i) de microfibrilles de cellulose (MFC) pour des suspensions faiblement fibrillées, c'est-à-dire des suspensions qui possèdent une forte fraction de fibres « natives » (fibres peu fibrillées) et une large distribution de tailles de fibrilles, ou (ii) de nanofibrilles de cellulose (NFC) pour des suspensions qui possèdent peu de fibres natives et des diamètres de fibrilles fins et resserrés ($\sim 20\text{-}30\text{ nm}$) [19].

- Les micrographies reportées Figure 1 tendent à montrer que les MFC obtenues par voies mécaniques et enzymatiques appartiennent à la première catégorie. Comme le montrent les micrographies optiques des Figures 1(a) et 1(b), ces suspensions se

composent d'une fraction substantielle de fibres natives partiellement fibrillées ayant un diamètre d'environ 20 à 25 μm et une longueur d'environ 160 à 180 μm . En outre, les micrographies obtenues par MEB-FEG (Figures 1(d) et 1(e)) mettent en évidence (i) une fraction d'éléments fibreux « intermédiaires » ayant un diamètre supérieur à 100 nm et une longueur comprise entre 5 et 10 μm ainsi que (ii) une fraction d'éléments plus petits ayant un diamètre de l'ordre de 20 à 30 nm et une longueur comprise entre 2 et 5 μm . Enfin, il est à noter que les MFC enzymatiques présentent une distribution de tailles plus étroite que celle des MFC mécaniques, avec un peu moins d'éléments « intermédiaires ».

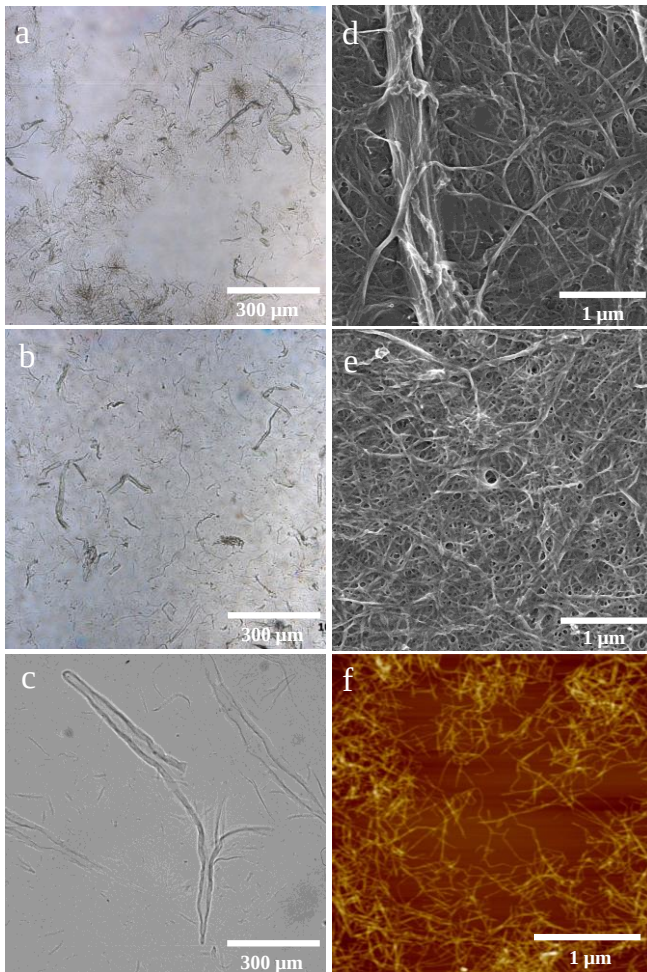


Figure. 1 : Micrographies optiques (a, b, c), MEB-FEG (d, e) et AFM (f) obtenues pour des suspensions de MFC mécaniques (a, d), enzymatiques (b, e) et TEMPO (c, f).

- Les microfibrilles obtenues par oxydation TEMPO semblent plutôt appartenir à la deuxième catégorie. En effet, si quelques rares fibres d'eucalyptus proches de leurs dimensions initiales (diamètre $\approx 20 \mu\text{m}$ et longueur $\approx 600 \mu\text{m}$) sont identifiées sur la Figure 1(c), les suspensions ainsi produites contiennent essentiellement de petits objets très élancés. En effet, il n'a pas été possible d'observer

des fibrilles de cellulose de taille intermédiaire à partir de micrographies MEB-FEG (non présentées ici). En revanche, les images AFM telles que celles données sur la Figure 1(f) montrent clairement que les suspensions TEMPO présentent des éléments ayant un diamètre d'environ 4 à 5 nm et une longueur de 2 à 2.5 μm . Le diamètre de ces nanofibrilles correspond approximativement aux dimensions latérales des cristallites de cellulose ($\approx 3.5 \text{ nm}$), déterminées par l'équation de Scherrer [20] à partir de diffractogrammes de rayons X réalisés sur des films de MFC TEMPO secs (non présentés). Les dimensions mesurées ici par analyse d'images sont également du même ordre de grandeur que celles calculées par Ishii et al. [21] pour des microfibrilles TEMPO extraites dans des conditions similaires.

Malgré l'utilisation de techniques microscopiques performantes (MEB-FEG, AFM), la quantification précise de la microstructure de ces suspensions de MFC reste difficile à réaliser.

4. Rhéologie des suspensions de MFC

4.1 À l'échelle macroscopique

À l'échelle du rhéomètre, c'est-à-dire à l'échelle macroscopique, les suspensions de MFC ainsi produites se comportent comme des fluides à seuil, thixotropes, possédant un comportement rhéofluidifiant prononcé à forts taux de cisaillement. Ces observations sont étayées par l'exemple des rhéogrammes de la Figure 2, obtenus en rhéométrie plan-plan en suivant deux types de procédures de chargement : présence d'un seuil apparent en contrainte τ_0 à faibles taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, comportement de type loi puissance à haut taux de cisaillement (indice de sensibilité à la vitesse n plus petit que 1), non-linéarités fortes avec hystérésis (très marquée pour les MFC TEMPO) dans une gamme de taux de cisaillement intermédiaires. Il est à noter que les évolutions des courbes obtenues en descentes continues ou quasi-statiques sont moins chahutées que leurs homologues obtenues en montées (le phénomène de « shear banding » associé aux fluides à seuil thixotropes est souvent moins prononcé dans ces conditions [22], cf. paragraphe suivant).

De manière phénoménologique et au premier ordre, ces évolutions en descente peuvent être reproduites par un modèle de Herschel-Bulkley, ce qui permet d'avoir une manière jauger de l'influence du procédé d'extraction et de la concentration sur la rhéologie des MFC [11] :

$$\tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

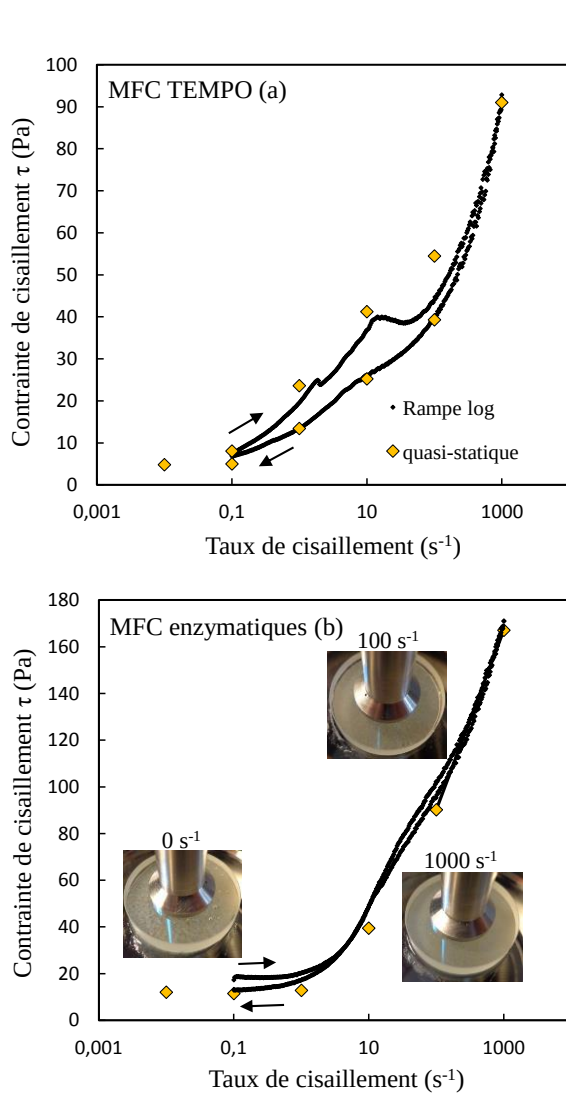


Figure. 2 : Évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour des MFC TEMPO à 1% (a) et enzymatiques à 2% (b).

Pour chacune des suspensions, et comme le soulignent les Figures 3(a) et 3(b), la contrainte seuil τ_0 ainsi que la viscosité μ_0 à 1 s^{-1} augmentent très fortement avec la fraction volumique de MFC ϕ . Elles évoluent comme des polynômes de degré 2, dont le terme quadratique est clairement dominant dans le cas du seuil τ_0 . Ces très forts accroissements constatés pour de si faibles fractions volumiques sont induits par la présence des MFC et par leur élanement prononcé. Leur non-linéarité est indicatrice de régimes de concentration élevés, au-delà du régime semi-dilué. Il est important de noter que le « renforcement » des suspensions ainsi observé est similaire pour les suspensions de MFC mécaniques et enzymatiques, alors qu'il est davantage marqué pour les suspensions de MFC TEMPO, contenant plus d'objets très élanés. Enfin, il est à noter que les sensibilités à la vitesse de cisaillement n dépendent elles-aussi de la concentration en MFC ϕ .

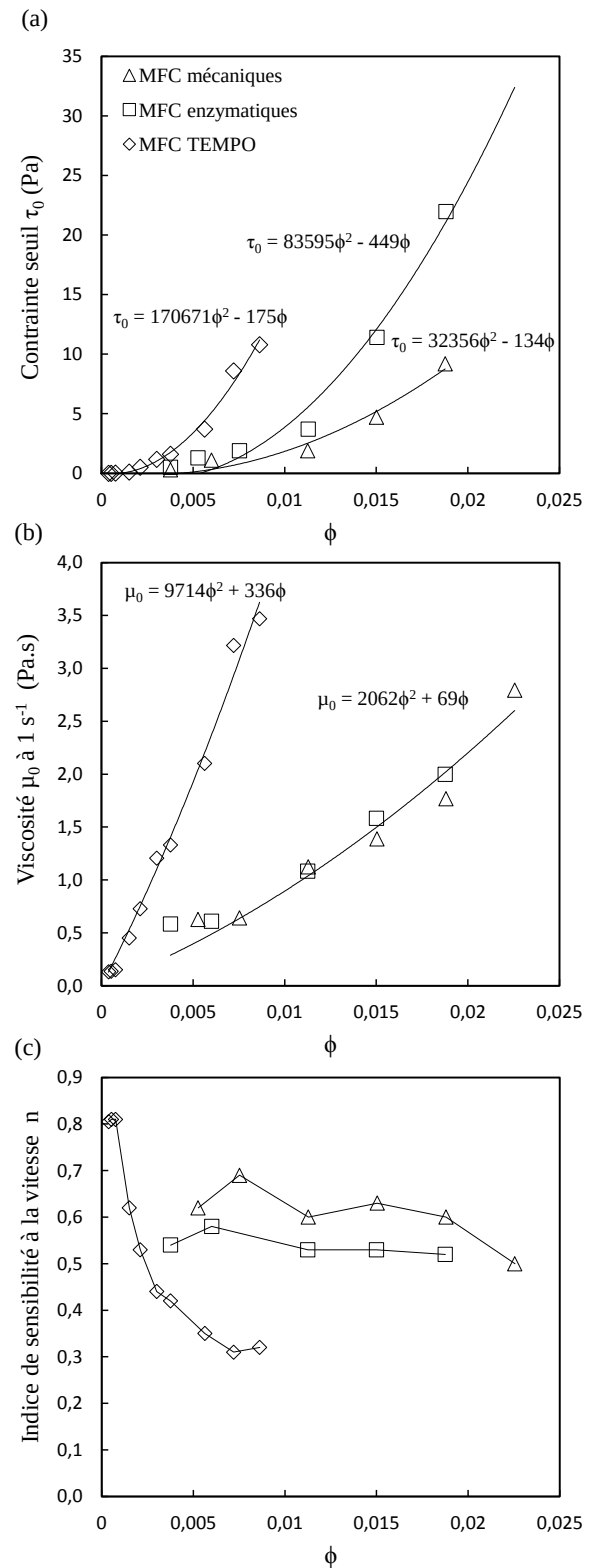


Figure. 3 : Évolution des paramètres de Herschel-Bulkley (τ_0 , μ_0 et n) en fonction de la fraction volumique de MFC ϕ .

En effet, comme le montre la Figure 3(c), les suspensions de MFC TEMPO possèdent un comportement quasi-newtonien ($n \approx 0.8$) pour les plus faibles fractions volumiques de MFC et un comportement rhéofluidifiant qui s'intensifie aux plus fortes concentrations. Le comportement rhéofluidifiant

semble moins sensible à la fraction volumique de MFC, dans le cas des MFC mécaniques et enzymatiques : n semble toutefois légèrement décroître avec ϕ .

4.2 À l'échelle mésoscopique

En dehors des modes de déformations homogènes en principe recherchés en rhéométrie usuelle, il est bien connu que plusieurs mécanismes d'écoulement hétérogènes peuvent se produire à des échelles intermédiaires ou mésoscopiques en cisailant des fluides complexes au sein de rhéomètres [22-24]. Ces modes d'écoulements hétérogènes, comme les glissements aux parois, les localisations fines ou diffuses des champs cinématiques, avec (ou non) présence d'hétérogénéités matérielles de tailles proches des dimensions caractéristiques de l'écoulement macroscopique (flocs par exemple), expliquent en partie la complexité des rhéogrammes enregistrés aux échelles supérieures. Ils sont induits d'une part par la nature même des écoulements macroscopiques imposés, présentant le plus souvent des gradients (même faibles) de champs cinématiques et mécaniques, et d'autre part par les micromécanismes même des suspensions, plus ou moins propices à l'apparition de ces écoulements.

- Quelques essais menés sur rhéomètre à plans transparents ont révélé qualitativement que les suspensions de microfibrilles mécaniques et enzymatiques en écoulement étaient constituées de flocs de tailles mésoscopiques ($\approx 200 \mu\text{m}$) qui ont tendance à se déstructurer à forts taux de cisaillement (cf. Figure 2(b)). Ces mésostructures, dont la taille parfois assez importante pose des problèmes quant à l'interprétation des résultats, n'ont pas été observées pour les suspensions de MFC TEMPO.
- En réalisant quelques essais préliminaires dans un rhéomètre de Couette équipé d'un dispositif de vélocimétrie ultrasonore, à partir duquel il est possible d'estimer les champs de vitesses mésoscopiques de suspensions en écoulement [15-17], nous avons mis en évidence que même les suspensions de MFC TEMPO, pourtant sans flocs, présentaient des mésomécanismes d'écoulements complexes et hétérogènes. Bien que la géométrie utilisée pour cette technique soit différente des géométries utilisées précédemment, la compréhension des mésomécanismes d'écoulement qu'elle apporte est extrêmement instructive et en grande partie transposable pour d'autres situations. Un exemple de résultats typiques est donné sur la Figure 4, dans le cas d'une suspension de MFC TEMPO à une concentration ϕ de 1%. Les profils de vitesses mesurés le long de l'entrefer à des vitesses de cisaillement macroscopiques $\dot{\gamma}$ de 2, 5, 50 s^{-1} révèlent que ces suspensions présentent des écoulements très hétérogènes dans l'entrefer :

- Malgré l'utilisation d'une géométrie rugueuse (cylindre sablé), le glissement aux parois est substantiel : la vitesse orthoradiale au niveau de l'interface entre la suspension et la paroi mobile intérieure est quasiment deux fois moins importante que la vitesse orthoradiale de cette même paroi. À titre d'exemple, pour un taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}$ imposé au niveau du rhéomètre de l'ordre de 50 s^{-1} , c'est-à-dire pour une vitesse de 96 mm.s^{-1} , la valeur de vitesse mesurée au niveau de l'interface entre suspension et paroi mobile est de l'ordre de 60 mm.s^{-1} . Cette tendance se retrouve pour différentes vitesses de cisaillement (cf. Figure 4).
- Les profils de vitesses orthoradiales à cœur ne sont pas conformes aux profils quasi-linéaires attendus en mode d'écoulement homogène. D'une manière générale, et dans la plage de vitesses de cisaillement ici scrutée, c'est-à-dire dans la zone intermédiaire donnée sur la Figure 3(a) et au cours d'une mesure en « descente » après un pré-cisaillement à 1000 s^{-1} , la suspension se déforme à cœur selon un méso-mécanisme à deux bandes cisillées (bande 1 proche de la paroi intérieure et bande 2 proche de la paroi extérieure) d'épaisseurs e_1 et e_2 finies, avec des taux de cisaillement $\dot{\gamma}_1$ et $\dot{\gamma}_2$ distincts (tout du moins dans la plage testée). Les évolutions de e_1 , e_2 , $\dot{\gamma}_1$ et $\dot{\gamma}_2$ dépendent du taux de cisaillement macroscopique imposé $\dot{\gamma}$ (cf. Tableau 1). Très schématiquement, le rapport e_1/e_2 diminue et le rapport $\dot{\gamma}_1/\dot{\gamma}_2$ semble tendre vers 1 quand $\dot{\gamma}$ augmente. À faibles taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}$, la bande 1 est quasiment animée d'un mouvement de corps rigide. À l'inverse, pour de plus fortes vitesses de cisaillement, les tendances observées laissent entrevoir une évolution quasi-linéaire du profil de vitesses, c'est-à-dire un taux de cisaillement constant.

Tableau. 1 : Évolution des paramètres $\dot{\gamma}_1$, $\dot{\gamma}_2$, e_1 , e_2 relevés sur la Figure 4, en fonction du taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}$.

$\dot{\gamma} (\text{s}^{-1})$	$\dot{\gamma}_1 (\text{s}^{-1})$	$\dot{\gamma}_2 (\text{s}^{-1})$	$e_1 (\text{mm})$	$e_2 (\text{mm})$
2	≈ 0.3	≈ 4	1.55	0.45
5	≈ 0	≈ 12	1.55	0.45
50	≈ 25	≈ 36	0.60	1.40

Les deux principaux effets observés sur ces mesures préliminaires de champs de vitesses locaux (glissement et « shear banding »), à confirmer et à étendre sur les autres suspensions de MFC, sont probablement en partie à l'origine des évolutions complexes identifiées à l'échelle macroscopique dans les gammes de vitesse de cisaillement intermédiaires (Figure 3).

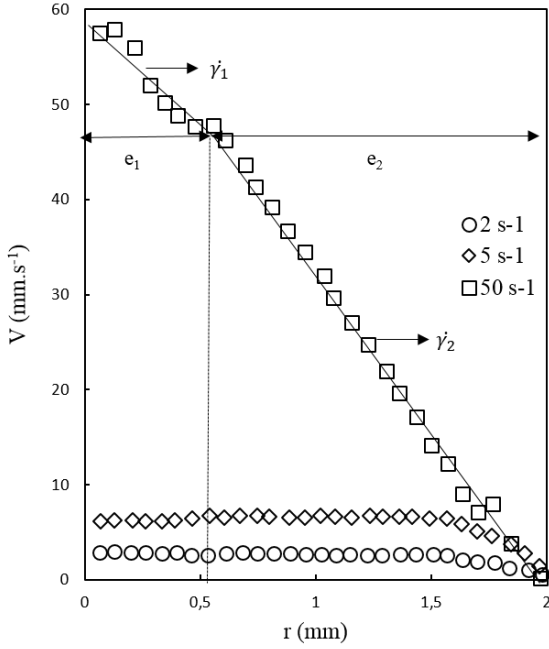


Figure. 4 : Profils de vitesses orthoradiales mesurés en régime quasi-statique pour différents taux de cisaillement macroscopiques (2, 5 et 50 s⁻¹), pour des suspensions de MFC TEMPO à 1%.

4.3 À l'échelle microscopique

Au sein de suspensions de MFC en écoulement, il s'exerce sur les MFC des forces liées aux interactions hydrodynamiques $\mathbf{f}^h$ à longue distance, c'est-à-dire liées aux interactions entre le fluide interstitiel et les MFC (loin de leurs contacts), mais également des forces liées aux interactions de contact $\mathbf{f}^c$ entre MFC (par exemple forces hydrodynamiques à courte distance). En outre, du fait de leurs dimensions micro et nanométriques ces MFC interagissent fortement les uns par rapport aux autres par le biais de forces colloïdales $\mathbf{f}^{col}$ qui jouent elles aussi un rôle primordial sur la rhéologie et la stabilité des suspensions de MFC. Les paragraphes suivants en explicitent brièvement leur nature et leur implication.

Expression des forces colloïdales

Dans un système colloïdal à deux particules, la force totale d'interaction $\mathbf{f}^{col}$ vue par une particule peut s'écrire selon la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO) [27] comme la somme de forces de répulsion stériques de Born $\mathbf{f}^s$, résultant d'une impossibilité de recouvrement de nuages électroniques à très courte distance ($H < 0.2$ nm, où H est la distance interparticulaire), de forces attractives de van der Waals $\mathbf{f}^w$ et de forces répulsives de nature électrostatique $\mathbf{f}^e$. Dans le cas des suspensions de MFC, ces dernières sont liées à des différences de potentiel de surface, induites par les groupements carboxylates ($-\text{COO}^-$) présents à la surface des MFC, soit par le biais des

hémicelluloses résiduelles (MFC mécaniques et enzymatiques), soit par le biais d'une modification chimique (oxydation TEMPO) [23, 25, 26]. Pour simplifier le problème, on peut supposer par la suite que les particules de MFC sont suffisamment éloignées ($H \gg 0.2$ nm) les unes par rapport aux autres pour négliger les interactions stériques à très courte distance. Ainsi, les forces totales d'interactions colloïdales s'expriment de la manière suivante :

$$\mathbf{f}^{col} \approx \mathbf{f}^w + \mathbf{f}^e . \quad (2)$$

Dans les conditions d'approximation de Debye-Hückel, plusieurs solutions analytiques de $\mathbf{f}^w$ et de $\mathbf{f}^e$ sont proposées [27]. Par exemple, dans le cas de deux particules cylindriques de diamètre d , disposées selon un arrangement orthogonal, et distantes d'une longueur H , les forces de van der Waals $\mathbf{f}^w$, et les forces électrostatiques $\mathbf{f}^e$ peuvent s'écrire comme des dérivées par rapport à H de potentiels d'interaction respectivement attractifs et répulsifs, de la manière suivante [27, 28] :

$$\mathbf{f}^w = -\frac{Ad}{12H^2} \mathbf{e}_n , \quad (3)$$

$$\mathbf{f}^e = \frac{64\pi d n k T \gamma^2 e^{-\kappa H}}{\kappa} \mathbf{e}_n , \quad (4)$$

où $\gamma = \tanh(ze\psi_0/4kT)$, κ^{-1} est l'épaisseur de la couche diffuse ou longueur de Debye, k la constante de Boltzmann, n le nombre d'ions par unité de volume dans le liquide, e la charge unitaire, z la valence des ions, A la constante de Hamaker, ψ_0 le potentiel de surface des particules et où $\mathbf{e}_n$ est le vecteur normal aux lignes moyennes des particules cylindriques en interaction.

Les MFC en interactions colloïdales sont des systèmes aux géométries de particules et interactions électrochimiques bien plus complexes que les situations présentées ci-dessus. L'estimation de ces dernières, ici dans le cas des MFC TEMPO, permet toutefois de jauger, du moins semi-quantitativement, la nature des interactions au sein des suspensions étudiées. Par exemple :

- en considérant que le diamètre moyen des MFC $\bar{d}$ dans leur suspension est environ deux fois le diamètre $\bar{d}_s$ estimé « à sec » par AFM, c'est-à-dire $\bar{d} \approx 2\bar{d}_s = 10$ nm, (l'effet de répulsion entre les chaînes de cellulose dû à la présence de groupements carboxylates ($-\text{COO}^-$) pouvant entraîner un effet d'hydratation important des MFC [25, 29]),
- en choisissant le potentiel de surface ψ_0 des particules à -80 mV, c'est-à-dire égal au potentiel ξ mesuré par Ishii et al. [21] pour des suspensions de MFC TEMPO préparées dans des conditions

similaires [9] et ayant un taux de groupements carboxyles de l'ordre de 1.5 mmol g^{-1} ,

- en estimant, à partir des travaux de Ishii et al. [21] et connaissant le taux de groupements carboxyles des MFC (calculs non présentés ici), la longueur de Debye κ^{-1} ainsi que le nombre d'ions par unité de volume n respectivement à $2 \text{ nm} \leq \kappa^{-1} \leq 10 \text{ nm}$ et $10^{25} \geq n \geq 4.510^{23}$,

il est alors possible, comme le montre les graphiques de la Figure 5, d'estimer les évolutions du potentiel d'interaction colloïdale Φ^{col} rapporté à l'énergie d'activation thermique kT (Figure 5(a)), et de la force colloïdale associée f^{col} (Figure 5(b)), en fonction de H (ici pour deux longueurs de Debye). Ces graphiques permettent de formuler les observations suivantes :

- Φ^{col}/kT ainsi estimé semble supérieur à 1 sur une grande plage de distances : les interactions de nature colloïdale sont prépondérantes sur le mouvement brownien, ce qui en principe se traduit à l'échelle macroscopique par l'existence d'un seuil de contrainte [23]. Cette tendance est en phase avec les grandeurs relevées en rhéométrie (cf. Figure 2(a)).
- Dans des suspensions de MFC au repos, chaque microfibrille est située à une distance moyenne d'interaction $\bar{H}_0$ de ses voisines, distance qui est à mettre en parallèle à un minimum de son énergie potentielle globale $\bar{\Phi}$ (somme des potentiels d'interaction Φ^{col} en ses contacts et de son énergie de déformation). Des mesures récentes effectuées par diffusion de lumière SAXS montrent en outre que la distance moyenne d'équilibre interparticulaire $\bar{H}_0$ est de l'ordre de 20 nm pour des suspensions au repos de MFC TEMPO à des concentrations comprises entre 0.1% et 0.5% [16, 30]. D'après le graphique reporté sur la Figure 5(b), la force d'interaction colloïdale (3-4) semble être purement répulsive au voisinage de $\bar{H}_0$, ce qui dénote (i) la prépondérance des forces électrostatiques dans les systèmes colloïdaux de MFC TEMPO, et, par conséquence, (ii) leur bonne stabilité. Une fois encore, cette observation est en phase avec les observations visuelles faites au repos mais aussi en écoulements sur ces suspensions. En effet, les données issues d'observations microscopiques et physico-chimiques montrent que contrairement aux suspensions de MFC mécaniques et enzymatiques, les suspensions de MFC TEMPO sont des suspensions qui ne présentent pas de floccs à l'échelle mésoscopique. Par le biais du traitement TEMPO consistant en une oxydation des groupements hydroxyles (-OH) portés par les macromolécules de cellulose en groupements carboxylates (-COO⁻), ces microfibrilles possèdent une densité de charges importante susceptibles de développer des interactions électrostatiques importantes. Les mesures de titrage conductimétrique [31] montrent que le taux de

groupements carboxyles (-COOH) est de l'ordre de 1.45 mmol.g^{-1} pour des MFC TEMPO, alors qu'il n'est que de 0.04 mmol.g^{-1} pour des MFC mécaniques ou enzymatiques, fortement instables (cf. Figure 2(b)).

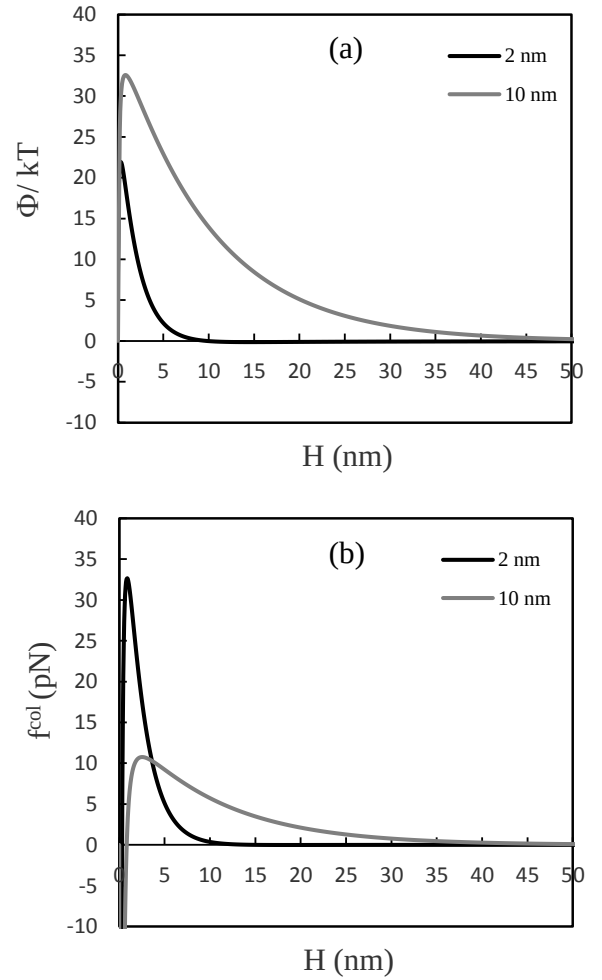


Figure. 5 : Évolution (a) du potentiel d'interaction Φ^{col}/kT , (b) de la force totale d'interaction colloïdale f^{col} en fonction de la distance interparticulaire H , calculés en considérant : $A = 10^{-21} \text{ J}$ [28], $\kappa^{-1} = 10 \text{ nm}$, et $n = 4.52 \cdot 10^{23} \text{ ions m}^{-3}$ ou $\kappa^{-1} = 2 \text{ nm}$, et $n = 10^{25} \text{ ions m}^{-3}$, $\psi_0 = -80 \text{ mV}$, $\bar{d} = 10 \text{ nm}$, $z = -1$, $T = 298.15 \text{ K}$.

4.4 Lien entre échelles

L'ensemble des forces mentionnées précédemment s'exercent sur les MFC aux échelles fines et contribuent en très grande partie aux contraintes enregistrées aux échelles mésoscopiques σ qui, sous l'hypothèse simplificatrice d'incompressibilité des suspensions étudiées, prennent la forme suivante :

$$\sigma = -p\delta + 2\mu\mathbf{D} + \sigma^h + \sigma^c + \sigma^{col}, \quad (5)$$

où p est la pression, μ la viscosité du fluide suspensif (ici supposé raisonnablement comme newtonien), $\mathbf{D}$ est le tenseur de vitesse de déformation, et où les contributions

$\sigma^h, \sigma^c, \sigma^{col}$ sont respectivement des contributions des contraintes induites par les forces $\mathbf{f}^h, \mathbf{f}^c, \mathbf{f}^{col}$.

A taux de cisaillement élevés, les interactions hydrodynamiques à courte ou longue distances $\mathbf{f}^h$ et $\mathbf{f}^c$ dominant, si bien que le comportement des suspensions dans ces gammes de vitesses de cisaillement est, en régime établi, essentiellement visqueux et il vient :

$$\sigma \approx -p\delta + \sigma^h + \sigma^c. \quad (6)$$

Ceci est bien mis en évidence dans les rhéogrammes reportés sur la Figure. 2. Cependant, comme les forces $\mathbf{f}^h$ et $\mathbf{f}^c$ sont en général (faiblement ou fortement) corrélées au champ de vitesses de déformation mésoscopique $\mathbf{D}$, il est difficile, au regard des premières mesures de champs cinématiques mésoscopiques réalisées ici (cf. Figure. 4), de relier de manière pertinente et quantitative $\mathbf{f}^h$ et $\mathbf{f}^c$ à leur grandeur mésoscopique σ^h et σ^c . Des analyses de champs telles que celles initiées dans cette étude, plus poussées et sur une plus grande plage de vitesses de cisaillement, sont nécessaires pour cela.

À faibles taux de cisaillement, les forces colloïdales $\mathbf{f}^{col}$ deviennent prépondérantes au regard des autres forces visqueuses locales si bien que :

$$\sigma \approx -p\delta + \sigma^{col}. \quad (7)$$

Les forces colloïdales $\mathbf{f}^{col}$ ne sont en pas sensibles à la valeur du champ de vitesse de déformation $\mathbf{D}$ (cf. sous-section précédente), si bien qu'il est possible d'estimer par une approche micromécanique simplifiée la contribution σ^{col} , à faibles taux de cisaillement et en régime établi, y compris en cas d'écoulement hétérogène, c'est-à-dire dans les zones de tailles finies et cisailées telles que les zones 2 reportées sur la Figure 4. Dans ces zones, les suspensions s'écoulent car les efforts qui leur sont appliqués sont suffisamment importants pour éloigner ou rapprocher les contacts des microfibrilles de leur distance d'équilibre au repos, en moyenne de $\bar{H}_0$, de manière à continuellement briser et reformer partiellement le réseau d'interactions s'exerçant entre les MFC. Macroscopiquement, ce processus se traduit par une contrainte seuil (τ_0 en cisaillement), requise pour maintenir l'écoulement de la suspension [23].

Dans ces conditions, en introduisant $\bar{z}$ le nombre moyen d'interactions MFC-MFC par MFC, chacune d'entre elles étant notée b , et n le nombre de MFC par unité de volume, le tenseur des contraintes σ^{col} peut être mis sous la forme :

$$\sigma^{col} = \frac{n\bar{z}}{2} \frac{1}{B} \sum_{b \in B} \xi_b \otimes \mathbf{f}_b^{col}, \quad (8)$$

où B représente le nombre total d'interactions b dans le volume élémentaire considéré et où $\xi_b = \mathbf{G}_i \mathbf{G}_j$, i et j

représentant deux MFC de centre de gravité G_i et G_j interagissant par le biais d'une force colloïdale $\mathbf{f}_b^{col}$. En introduisant les décompositions $\xi_b = \xi^c \xi^{col*}$ et $\mathbf{f}_b^{col} = f^c \mathbf{f}^{col*}$, où ξ^c et f^c sont des grandeurs caractéristiques du système et où ξ^{col*} et $\mathbf{f}^{col*}$ sont des grandeurs adimensionnelles d'ordre 1, σ^{col} s'écrit alors :

$$\sigma^{col} = \frac{n\bar{z}}{2} \xi^c f^c \frac{1}{B} \sum_{b \in B} \xi^{col*} \otimes \mathbf{f}^{col*}. \quad (9)$$

Cette expression montre ainsi que lors d'un essai de cisaillement à faible vitesse de déformation, la contrainte de cisaillement peut être considérée comme plus ou moins constante, c'est-à-dire égale à un seuil τ_0 dont l'évolution est pilotée par la microstructure de la suspension et par les forces colloïdales :

$$\tau_0 \propto \frac{n\bar{z}}{2} \xi^c f^c. \quad (10)$$

Moyennant des hypothèses supplémentaires sur la géométrie et la répartition spatiale des MFC, il est possible de spécifier cette expression plus précisément. Par exemple, en supposant en première approximation que les MFC sont des fibres droites de longueur moyenne $\bar{l}$ et de diamètre moyen $\bar{d}$:

- il est alors raisonnable de choisir la longueur ξ^c de l'ordre de $\bar{l}/4$,
- le nombre de fibres par unité de volume est alors facilement corrélé aux dimensions des fibres ($\bar{l}$ et $\bar{d}$) et à leur concentration ϕ : $n = 4\phi/\pi\bar{d}^2\bar{l}$,
- le nombre d'interaction entre fibres $\bar{z}$ peut être estimé par le modèle de tube [32-36], si l'on suppose que les MFC sont réparties de manière homogène. Dans ce modèle, le nombre d'interactions $\bar{z}$ se développant dans un tube de rayon a peut s'écrire de la façon suivante :

$$\bar{z} = \frac{4a^2\phi}{\bar{d}^2} \left(\frac{2\bar{l}}{\pi a} \varphi_1 + \varphi_2 + 1 \right), \quad (11)$$

où φ_1 et φ_2 sont des fonctions de l'orientation des MFC bornées entre 0 et 1. En outre, pour les suspensions étudiées, le rayon d'interaction a , à l'intérieur duquel les MFC interagissent entre elles au cours de l'écoulement par le biais de forces colloïdales est en principe supérieur à $\bar{d} + \bar{H}_0$.

Ainsi le seuil de contrainte enregistré en cisaillement peut être réécrit selon :

$$\tau_0 \propto \frac{2a^2\phi^2}{\pi\bar{d}^4} \left(\frac{2\bar{l}}{\pi a} \varphi_1 + \varphi_2 + 1 \right) f^c. \quad (12)$$

Si l'on suppose que les orientations des MFC en régime établi sont peu ou pas dépendantes de la concentration de MFC considérée, cette expression montre clairement que les seuils τ_0 sont des fonctions quadratiques de la

fraction volumique de MFC ϕ , ce qui est en accord avec les évolutions reportées sur la Figure 3. Cette observation est renforcée sur la Figure 6, où les prévisions données par l'Eq. (13) sont proches des données expérimentales, en supposant arbitrairement que les MFC sont plutôt orientées dans des plans de normale orthogonale à la direction de cisaillement (dans ce cas, $\varphi_1 = \varphi_2 = 2/\pi$).

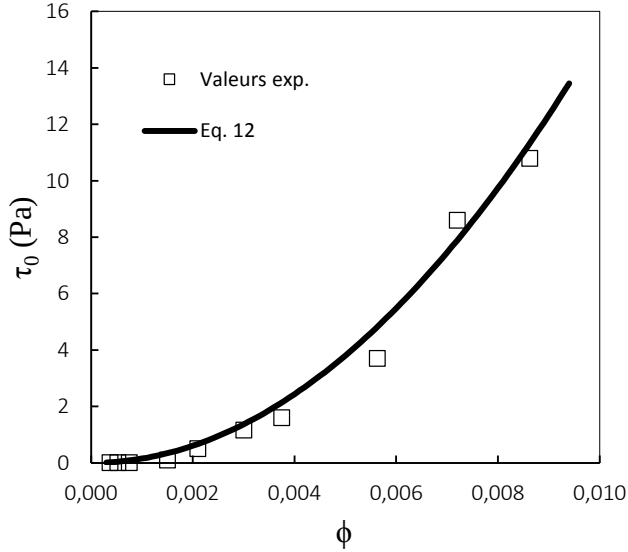


Figure. 6 : Évolution avec la concentration en MFC ϕ de la contrainte seuil τ_0 mesurée par rhéométrie (marques) et calculée à partir du modèle proposé (trait continu), en considérant $a = 30$ nm, $\bar{d} = 10$ nm et $f^c = 0.15$ pN.

De là, pour un rayon de tube a fixé, il est alors possible d'estimer la valeur de la force d'interaction colloïdale caractéristique f^c . À titre d'exemple, la courbe tracée sur la Figure 6 a été obtenue en considérant un rayon de tube $a = 30$ nm. La force d'interaction colloïdale moyenne associée f^c est alors de l'ordre de 0.15 pN. Il est intéressant de noter que f^c est du même ordre de grandeur que la force totale d'interaction colloïdale vue par une fibre (à une distance H autour de $H_0 = 20$ nm) dans le cas d'un système élémentaire à deux particules cylindriques (voir Figure 5).

5. Conclusion

Les suspensions de MFC sont des fluides à seuil rhéofluidifiants qui présentent des évolutions complexes à l'échelle macroscopique. Pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ compris entre 1000 s^{-1} et 0.01 s^{-1} ces évolutions peuvent être reproduites, au premier ordre, par un modèle de Herschel-Bulkley, permettant ainsi de jauger l'influence du procédé d'extraction et de la concentration sur la rhéologie des suspensions de MFC. Les paramètres de ce modèle (τ_0 , μ_0 et n) dépendent de la fraction volumique de MFC ϕ . Des mesures de champs cinématiques locaux semblent montrer que les phénomènes de glissement aux parois et de « shear

banding » sont à l'origine des évolutions complexes observées entre 1 et 100 s^{-1} . En outre, selon la nature des MFC, on peut observer la formation de floccs de tailles proches des dimensions caractéristiques de l'écoulement. Dans le cas de suspensions de MFC TEMPO ne présentant pas de floccs à l'échelle mésoscopique, nous avons proposé un modèle micromécanique élémentaire pour reproduire les tendances observées sur l'évolution de la contrainte seuil τ_0 aux faibles taux de cisaillement. Ce modèle micromécanique prend en compte la concentration et l'élancement des MFC ainsi que le nombre d'interactions colloïdales entre MFC. Le modèle proposé reproduit correctement les évolutions observées à l'échelle macroscopique à partir de grandeurs microstructurales caractéristiques dont l'estimation expérimentale reste cependant difficile. Par exemple, ses prévisions pourraient être affinées en intégrant un rayon d'interaction du modèle de tube a , fonction de la fraction volumique de MFC ϕ . En effet dans ce travail, la distance moyenne entre particules au repos H_0 a été considérée comme étant indépendante de la fraction volumique de MFC ϕ . La distance utilisée précédemment semble correcte pour des suspensions dont la concentration est de l'ordre de 0.1% à 0.5 % mais nécessite vraisemblablement d'être corrigée pour des gammes plus importantes de concentration (0.5% à 1%). Enfin, pour étendre le domaine de validité du modèle, des mesures complémentaires de champs cinématiques sont nécessaires ; elles devraient permettre d'une part de confirmer les premières constations et d'autre part de corriger les valeurs mesurées à l'échelle macroscopique, permettant alors de proposer une description micromécanique plus fine des phénomènes observés, en particulier à des vitesses de cisaillement plus élevées.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le label TEC 21 ainsi que la région Rhône-Alpes pour avoir financé certains équipements (AFM, Masuko) ainsi que le CMTC de Grenoble pour leur expertise dans l'utilisation du MEB-FEG.

Bibliographie

- [1] Turbak, AF., Snyder, FW., Sandberg, KR. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J Appl Polym Sci Symp.*, 37, 815-827 (1983).
- [2] Herrick, FW., Casebier, RL., Hamilton, JK., Sandberg, KR. Microfibrillated cellulose : morphology and accessibility. *J Appl Sci. Appl Polym Symp.*, 37, 797-813 (1983).
- [3] Siró, I., Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose.*, 17, 459-494 (2010).
- [4] Taniguchi, T., Okamura K., New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polym International.*, 47, 291-294 (1998).

- [5] Iwamoto, S., Nakagaito AN., Yano, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Appl Phys A.*, 89, 46-466 (2007).
- [6] Wang, QQ., Zhu, JY., Gleisner, R., Kuster, TA., Baxa, U., McNeil, SE. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. *Cellulose.*, 19, 1631-1643 (2012).
- [7] Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, PT., Ikkala, O., Lindström, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules.*, 7, 1934-1941 (2007).
- [8] Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, LA., Lindström, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *J Polym Environ.*, 43, 3434-3441 (2007).
- [9] Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M., Isogai, A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules.*, 7, 1687-1691 (2006).
- [10] Goussé, C., Chanzy, H., Cerrada, ML. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer.*, 45, 1569-1575 (2004).
- [11] Lasseguette, E., Roux, D., Nishiyama, Y. Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. *Cellulose.*, 15, 425-433 (2008).
- [12] Iotti, M., Øyvind, WG., Storker, M., Marianne Lenes. Rheological studies of microfibrillar cellulose water dispersions. *J Polym Environ.*, 19, 137-145 (2011).
- [13] Saarikoski, E., Saarinen T., Salmela, J., Seppälä, J. Flocculated flow of microfibrillated cellulose water suspensions : an imaging approach for characterisation of rheological behaviour. *Cellulose.*, 19, 647-659 (2012).
- [14] Karppinen, A., Saarinen T., Salmela, J., Laukkanen A., Nuopponen, M., Seppälä, J. Flocculation of microfibrillated cellulose in shear flow. *Cellulose.*, 19, 1807-1819 (2012).
- [15] Manneville, S., Bécu, L., Grondin, P., Colin. High-frequency ultrasonic imaging: a spatio-temporal approach. *Coll and surf A : Physico Chem Eng Aspects.*, 270-271, 195-204 (2005).
- [16] Peuvrel-Disdier, E., Manneville, S., Ovarlez, G., Pignon, F., Rodts, S. Apport de techniques couplées (diffusion de rayonnements, résonance magnétique, vélocimétrie ultrasonore) à la rhéologie. *Rhéologie.*, 21, 36-67 (2012).
- [17] Gallot, T., Perge, C., Grenard, V., Fardin, MA., Taberlet, S., Manneville, S. Ultrafast ultrasonic imaging coupled to rheometry principle and illustration. *Rev Sci Inst.*, 84, 045107 (2013).
- [18] Divoux, T., Barentin, C., Manneville, S. Stress overshoot in a simple yield stress fluid: an extensive study combining rheology and velocimetry. *Soft Matter.*, 7, 9335-9349 (2011).
- [19] Carrasco, GC. Optical methods for the quantification of the fibrillation degree of bleached MFC materials. *Micron.*, 48, 42-48 (2013).
- [20] Cullity, BD. Elements of X-ray diffraction, 2nd ed. *Prentice Hall* (1978).
- [21] Ishhi, D., Saito, T., Isogai, A. Viscoelastic evaluation of average length of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules.*, 12, 548-550 (2011).
- [22] Ovarlez, G., Cohen-Addad, S., Krishan, K., Goyan, J., Coussot, P. On the existence of a simple yield stress fluid behaviour. *J Non-Newtonian Fluid Mech.*, 193, 68-79 (2013).
- [23] Coussot, P. Ancey, C. Rhéophysiques des pâtes et des suspensions. *EDP Sciences, Paris* (1999).
- [24] Coussot, P. Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials. *Wiley, New-York* (2005).
- [25] Hubbe, MA., Rojas, OJ. Colloidal stability and aggregation of lignocellulosic materials in aqueous suspensions: a review. *Bioresources.*, 3, 1419-1491 (2008).
- [26] Buining, PA., Philipse, AP., Lekkerkerker, HNW. Phase behavior of aqueous dispersions of colloidal boehmite rods. *Langmuir.*, 10, 2106-2114 (1994).
- [27] Sparnaay, MJ., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 78, 680 (1959).
- [28] Fall, AB., Lindström SB., Sundman, O., Ödberg, L., Wagberg L. Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions. *Langmuir.*, 27, 11332-11338 (2011).
- [29] Uetani, K., Yano, H. Zeta potential time dependence reveals the swelling dynamics of wood cellulose nanofibrils. *Langmuir.*, 28, 818-827 (2012).
- [30] Nechyporchuk, O., Pignon, F., Belgacem, MN. SAXS and its application for nanocellulose characterization. Communication personnelle, Grenoble (2013).
- [31] *SCAN-test Methods CM-65:02*, (2002).
- [32] Ranganathan and Advani. Fiber-fiber interactions in homogeneous flows of non-dilute suspensions. *J Rheol.*, 35, 1499-1522, (1991).
- [33] Toll, S. On the tube model for fiber suspensions. *J Rheol.*, 37, 123-125 (1993).
- [34] Le Corre, S., Dumont, P.J.J., Orgéas, L., Favier, D., Rheology of highly concentrated planar fiber suspensions. *J Rheol.*, 49, 1029-58 (2005).
- [35] Orgéas, L., Dumont, P.J.J., Vassal, P., Guiraud, O., Michaud, V., Favier, D. In-plane conduction of polymer composites plates reinforced with architected networks of Copper fibres. *J Mater Sci.*, 47, 2932-42 (2012).
- [36] Guiraud, O., Orgéas, L., Dumont, P.J.J., Rolland du Roscoat, S. Microstructure and deformation micro-mechanisms of concentrated fibre bundle suspensions: an analysis combining X-ray microtomography and pull-out tests. *J Rheol.*, 56, 593-623, (2012).

Etude de l'orientation d'une fibre dans un écoulement de cisaillement pour les fluides viscoélastiques

P. Laure^{a,b}, L. Silva^a, E. Peuvrel-Disdier^a et R. Valette^a

(a) Mines ParisTech, CEMEF, UMR CNRS 7635, 06904 Sophia Antipolis cedex

(b) Laboratoire J.A. Dieudonné, UMR CNRS 7351, Université de Nice, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex

Résumé : Dans un fluide Newtonien, l'orientation d'une fibre est parfaitement décrite par l'équation de Jeffery. Dans cette étude, on utilise un rhéomètre numérique pour étudier l'évolution d'une fibre dans un champ de cisaillement simple pour des fluides viscoélastiques Oldroyd-B. Pour les fluides viscoélastiques, la période de rotation augmente avec le temps de relaxation (le nombre de Weissenberg) tandis que la fibre s'oriente le long de l'axe de vorticité. Par conséquent pour les fluides viscoélastiques l'équation Jeffery ne peut plus être utilisée pour prédire l'orientation d'une fibre.

Mots-clé : Fluide viscoélastique, Suspension, Fibres

1. Introduction

Les premiers travaux portant sur l'évolution d'une particule allongée datent de 1922. Ils sont dus à Jeffery [Jef22], qui a établi l'équation d'évolution de l'orientation d'une particule ellipsoïdale de révolution dans un fluide visqueux. La description de l'état d'un ellipsoïde de révolution nécessite la connaissance de deux paramètres : une longueur L et un vecteur orientation, $\mathbf{p} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \phi)$ (voir figure 1).

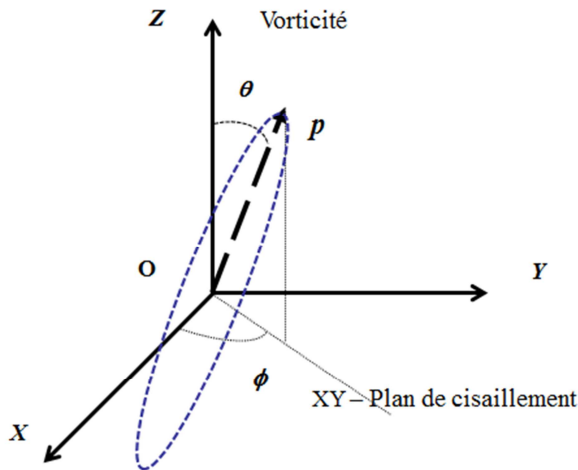


Figure 1 : Notations et position du vecteur $\mathbf{p}$ orientation par rapport au plan de cisaillement et l'axe de vorticité.

Jeffery a montré que l'évolution de l'orientation $\mathbf{p}$ dépend de l'écoulement et d'un seul paramètre géométrique propre à l'ellipsoïde de révolution : son rapport de forme $\beta = L/D$, où D est le diamètre de la

plus grande section (perpendiculaire à $\mathbf{p}$) de l'ellipsoïde. L'équation de Jeffery est la suivante :

$$\dot{\mathbf{p}} = \frac{\lambda + 1}{2} \nabla \mathbf{u} \mathbf{p} + \frac{\lambda + 1}{2} \nabla \mathbf{u}^t \mathbf{p} - \lambda (\nabla \mathbf{u} : [\mathbf{p} \otimes \mathbf{p}]) \mathbf{p} \quad (1)$$

avec $\lambda = \frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 1}$.

Pour le rapport d'aspect β et un écoulement de cisaillement, $\mathbf{u} = (\dot{\gamma}y, 0, 0)$, on obtient la solution analytique pour les deux angles :

$$\tan \phi = \frac{1}{\beta} \tan \left(C_\phi - \frac{\beta}{\beta^2 + 1} \dot{\gamma} t \right) \quad (2)$$

$$\tan \theta = \frac{C_\theta}{(\beta^2 \sin^2 \phi + \cos^2 \phi)^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

où les deux coefficients C_θ et C_ϕ dépendent des conditions initiales. Le taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}$ peut être directement lié à la période de rotation de l'ellipsoïde T :

$$T = \frac{2\pi}{\dot{\gamma}} \left(\frac{\beta^2 + 1}{\beta} \right) \quad (4)$$

Par conséquent, l'ellipsoïde suit une orbite autour de l'axe Oz . L'amplitude de cette orbite dépend des conditions initiales et la particule allongée a un mouvement de type rame de kayak.

Pour les fluides viscoélastiques, il y a de nombreuses études qui montrent que cette équation n'est plus valide. Les premiers travaux [2] ont regardé les effets

des premières contributions non-Newtoniennes ('second-order fluid') : les auteurs montrent que la fibre tend à s'aligner le long de l'axe de vortécité. Pour ce modèle, cet effet est relié à la deuxième différence de contrainte normale. Cependant d'autres études théoriques [3] montrent le même comportement pour un fluide d'Oldroyd-B mais en mettant en évidence le rôle de la première différence de contrainte normale. Ce comportement est observé expérimentalement pour de faible élasticité et de faible concentration en fibre [4]. Cependant pour des élasticités ou des taux de cisaillement plus importants, le comportement observé peut être plus complexe [5, 6, 7]. Plus récemment, la référence [8] montre que dans le cas d'une sphère ($\beta = 1$) la période de rotation T diminue quand l'élasticité augmente (cette élasticité peut être reliée à un nombre de Weissenberg définie comme le rapport entre la première différence de contrainte normale et la contrainte de cisaillement).

Dans ce travail, on va utiliser la simulation numérique directe pour étudier le mouvement d'une particule ellipsoïdale dans un champ de cisaillement. La particule sera placée dans un fluide de type Oldroyd-B. Cela permettra d'étudier plus précisément l'influence du temps de relaxation et des forces élastiques sur le mouvement d'une fibre.

2. Méthode Numérique

Une méthode des éléments finies a été développée pour le calcul de l'écoulement de particules dans un fluide [4]. Cette formulation est basée sur la méthode des domaines fictifs [9], qui consiste à considérer le domaine de calcul total (fluide + solides) comme un fluide. On sépare les parties solides et liquides de façon implicite en utilisant une fonction distance signée. On ajoute une contrainte de rigidité

$$\dot{\varepsilon}(\mathbf{u}) = 0 \quad (5)$$

sur le domaine solide afin d'avoir un mouvement de corps rigide. Cela revient à ajouter un multiplicateur de Lagrange sur la région solide à la formulation faible classique pour un écoulement de Stokes (ou Navier-Stokes) [10,11].

2.1 Le Modèle d'Oldroyd-B

Dans cette étude, la loi de comportement d'Oldroyd-B [12] est utilisée pour décrire le comportement viscoélastique du fluide. Ce modèle peut s'écrire comme :

$$\sigma = -P \mathbb{I} + 2 \eta_s \dot{\varepsilon}(\mathbf{u}) + \frac{\eta_p}{\lambda} (3 \mathbf{s} - \mathbb{I}) \quad (6)$$

où σ est le tenseur des contraintes, η_s , la viscosité du solvant Newtonien, $\dot{\varepsilon}(\mathbf{u})$ le tenseur du taux de déformation, η_p et λ respectivement la viscosité et le temps de relaxation de la partie polymérique. On a exprimé ici, l'extra-contrainte polymérique comme

une fonction du tenseur de conformation $\mathbf{s}$ qui vérifie la relation

$$\frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{s} - [\nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{s} + \mathbf{s} \cdot \nabla \mathbf{u}^T] + \frac{1}{\lambda} (3 \mathbf{s} - \mathbb{I}) = 0 \quad (7)$$

On utilise la formulation avec le tenseur de conformation car de nombreux modèles comme POM-POM ou FENE peuvent être décrits par des modifications mineures de la relation (7). Ce système d'équations est résolu en utilisant la méthode des éléments finis décrite dans [13] car les équations de continuité et de masse,

$$\nabla \cdot \sigma = 0 \text{ et } \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (8)$$

sont découplées de l'équation de comportement (7) et sont donc résolues séparément. L'extra-contrainte polymérique est donc explicite dans (8). On a rajouté une boucle afin d'avoir une convergence complète en $\mathbf{u}$ et $\mathbf{s}$ à chaque pas de temps.

Le champ de vitesse étant calculé, on peut déplacer et orienter chaque particule en interpolant la vitesse et le vecteur rotation au centre de masse, $\mathbf{X}_c$, de la particule. La nouvelle position et l'orientation sont données par les équations,

$$\frac{d\mathbf{X}_c}{dt} = \mathbf{u}(\mathbf{X}_c) \text{ et } \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{p} \quad (9)$$

où $\boldsymbol{\omega}_c = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{u}(\mathbf{X}_c)$. Ces équations sont discrétisées en temps par un schéma en temps d'Adam-Bashforth. La fonction distance signée, α , qui permet de séparer les domaines solides et liquides pour une particule ellipsoïde de demi-grand axe $L/2$ et de demi-petit axe R est donnée par

$$\alpha(\mathbf{X}) = \frac{L}{2} - \sqrt{|\mathbf{X} - \mathbf{X}_c| \cdot \mathbf{p}|^2 + \frac{L^2 |\mathbf{X}_\perp|^2}{4 R^2}}, \quad (10)$$

avec

$$\mathbf{X}_\perp = \mathbf{X} - \mathbf{X}_c - ((\mathbf{X} - \mathbf{X}_c) \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p} \quad (11)$$

2.2 Géométrie et conditions aux limites

Un domaine cubique est choisi avec la particule ellipsoïdale située au centre (voir figure 2). La taille du domaine est normalisée à 1. Comme on a une seule particule et que l'on veut seulement étudier l'évolution de l'orientation, on impose que le centre de masse de la particule est fixe, on modifiera seulement l'orientation $\mathbf{p}$ à chaque pas de temps et il faut transporter l'extra-contrainte avec la vitesse, $\mathbf{u} - \mathbf{u}(\mathbf{X}_c)$, dans l'équation (7). Un écoulement de cisaillement, $\dot{\gamma}$, est imposé en fixant la vitesse sur les parois inférieures et supérieures du cube :

$$u_x\left(x, \frac{1}{2}, z\right) = \frac{\dot{\gamma}}{2}; \quad u_x\left(x, -\frac{1}{2}, z\right) = -\frac{\dot{\gamma}}{2} \quad (13)$$

$$u_y\left(x, \pm \frac{1}{2}, z\right) = u_z\left(x, \pm \frac{1}{2}, z\right) = 0$$

De plus, des conditions sur les parois verticales sont ajoutées pour avoir un écoulement de Couette sur la frontière :

$$u_y\left(\pm \frac{1}{2}, y, z\right) = u_z\left(\pm \frac{1}{2}, y, z\right) = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial y}\left(\pm \frac{1}{2}, y, z\right) = 0$$

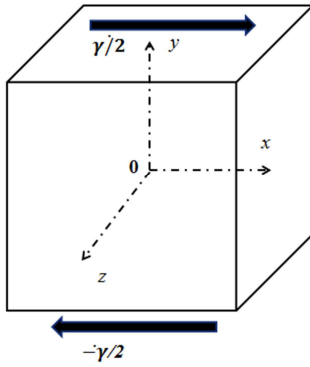


Figure 2 : Domaine de calcul et notation, particule dans un champ de cisaillement $\dot{\gamma}$. La vitesse est imposée sur les côtés supérieurs et inférieurs.

Pour le tenseur de conformation, on impose la solution de Couette sur toutes les parois du cube, c'est-à-dire

$$\mathbf{s}_{xy} = \frac{1}{3} \lambda \dot{\gamma}; \quad \mathbf{s}_{xx} = \frac{2}{3} (\lambda \dot{\gamma})^2 + \frac{1}{3}; \quad (15)$$

$$\mathbf{s}_{yy} = \mathbf{s}_{zz} = \frac{1}{3};$$

les autres termes étant nuls.

3. Résultats numériques

Les calculs sont faits pour $\dot{\gamma} = 1$. La particule ellipsoïde a les dimensions : $L = 0.3; R = 0.05$, ce qui correspond à un rapport d'aspect $\beta = 3$. La position initiale est $\theta_0 = 30^\circ$ et $\phi_0 = 45^\circ$. Le fluide d'Oldroyd-B a les caractéristiques suivantes : $\eta_s = 0.1; \eta_p = 0.9; \lambda = 0.1, 0.5$ et 1 . Le pas de temps, Δt , est égal à 0.01 .

3.1 Le cas Newtonien

Le calcul pour un fluide Newtonien de viscosité unitaire a été faite pour vérifier que l'on retrouve la solution de Jeffery. En comparant la période mesurée à partir de la solution numérique et la formule (4), on peut déduire un rapport d'aspect équivalent $\beta_{eq} = 3.12$. La Figure 3 montre que la solution calculée par la simulation numérique directe correspond à la

solution de Jeffery (2) et (3). La période en temps est 21.645 , et l'angle θ par rapport à l'axe de vortécité $0z$ varie entre 25° et 55° et à une période divisé par deux.

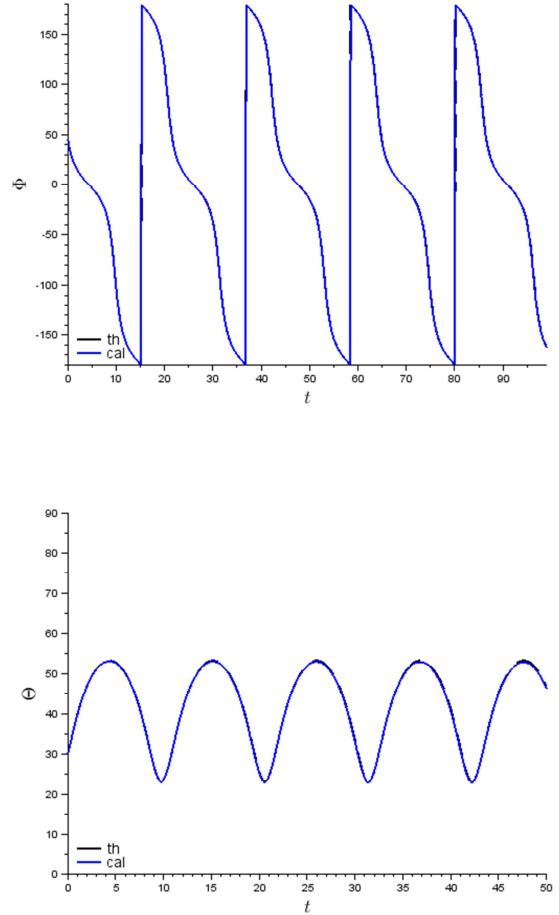


Figure 3 : Evolution des deux angles ϕ et θ en fonction du temps. La solution analytique (2) et (3) pour $\beta_{eq} = 3.12$ est donné en pointillé.

La figure 4 montre que l'extrémité du vecteur $\mathbf{p}$ décrit une orbite fermée centrée sur l'axe de vortécité. Pour la suite, il peut être intéressant de tracer l'évolution du vecteur rotation $\boldsymbol{\omega}$ en fonction du temps. La figure 5 montre que ces composantes sont aussi périodiques (ω_x et ω_y ayant la même période de rotation que ϕ ; celle de ω_z étant la même que celle de θ). Les valeurs moyennes de ces composantes sont reportées dans le tableau 1 et confirment que l'on a principalement une rotation autour de l'axe de vortécité $0z$.

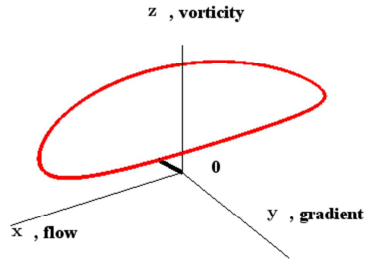


Figure 4 : Orbite correspondant de l'extrémité du vecteur $\mathbf{p}$; à $t = 0$, le vecteur $\mathbf{p}$ est donné par le trait noir.

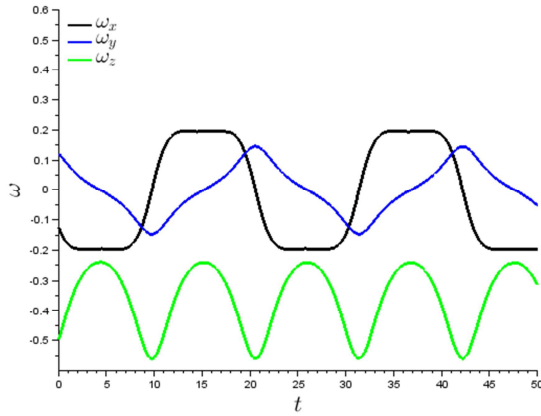


Figure 5 : Evolution des composantes du vecteur rotation $\boldsymbol{\omega}$ en fonction du temps.

	Newtonien	$\lambda = 0.1$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 1$
$\langle \omega_x \rangle$	-0.0129	-0.001	-0.0038	-0.0074
$\langle \omega_y \rangle$	-0.0045	0.000	-0.0001	-0.0010
$\langle \omega_z \rangle$	-0.3685	-0.4484	-0.4136	-0.3374
T_ϕ	21.65	22.00	31.31	29.12

Table 1 : Valeurs Moyennes des composantes du vecteur rotation $\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{u}(\mathbf{X}_c)$ et la période T_ϕ de l'évolution de l'angle ϕ .

3.2 Le cas viscoélastique

Quand on introduit un comportement viscoélastique, la particule s'oriente vers l'axe de vorticité. Les figures 6 montrent que l'on n'a plus une orbite fermée. Pour $\lambda =$

1, la particule est clairement colinéaire à l'axe Oz , tandis que pour $\lambda = 0.1$, il y a une orbite limite correspondant à de petites variations de θ proche de 0.

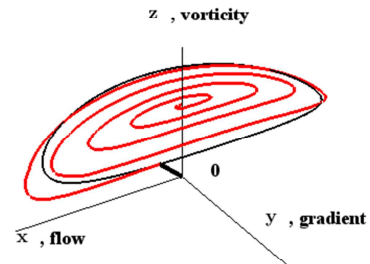
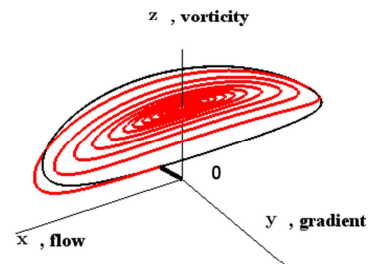
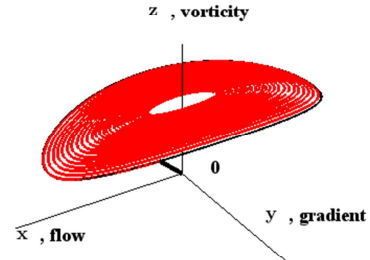


Figure 6 : Trajectoires de l'extrémité du vecteur orientation $\mathbf{p}$, pour $\lambda = .1 ; .5$ et 1. En noir l'orbite correspondant au cas Newtonien.

L'évolution de l'angle ϕ est comparable à celle du cas Newtonien (figure 3a) avec une période plus grande (voir tableau 1). Pour $\lambda = 1$, cet angle n'est plus adapté pour décrire le comportement car la particule est

colinéaire à l'axe Oz . L'évolution de l'angle θ représentée sur la figure 7 montre clairement le rôle de l'élasticité avec un transitoire qui diminue quand on augmente la viscoélasticité.

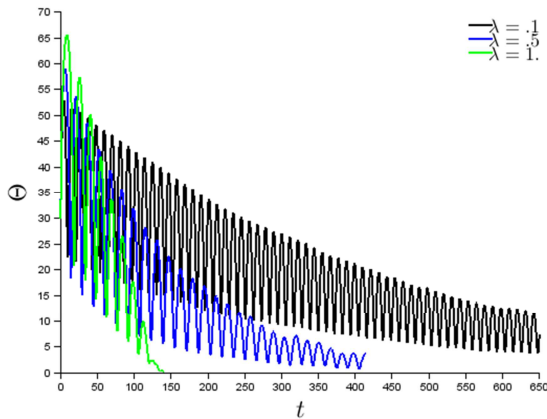


Figure 7 : Evolution de l'angle θ pour les différentes valeurs de temps de relaxation λ .

L'évolution des composantes du vecteur rotation est tracée sur les figure 8 pour $\lambda = .1$ et 1. Pour $\lambda = .1$, on peut voir que cette évolution reste périodique mais avec une très faible fluctuation. Pour $\lambda = 1$, on obtient des valeurs limites constantes et la particule tourne autour de son axe de révolution avec la période $2\pi/\omega_z$.

Il faut pour avoir cette période prendre la valeur limite de ω_z à la place de la valeur moyenne donnée dans la table 1. Mais la tendance est la même et on montre que la période de rotation augmente avec l'élasticité comme dans le cas d'une sphère.

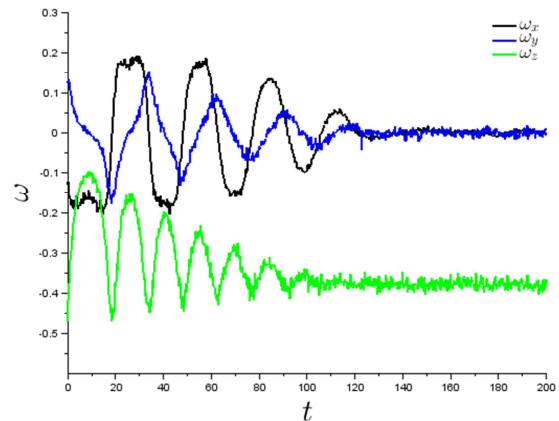
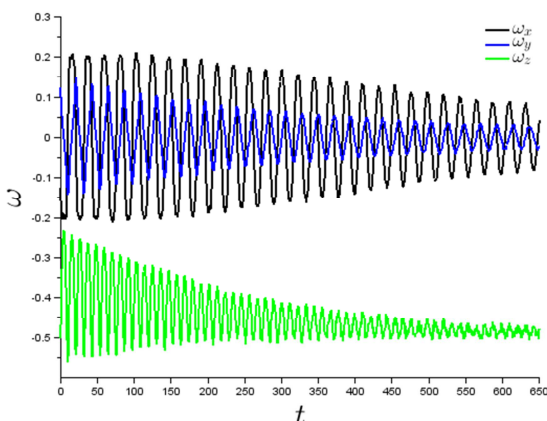


Figure 8 : Evolution des composantes du vecteur rotation en fonction du temps : (a) $\lambda = .1$; (b) $\lambda = 1$.

4. Conclusion

Les calculs numériques effectués pour des fluides de type Oldroyd-B montrent que pour des valeurs de temps de relaxation faibles et modérées, la particule s'oriente vers l'axe de vortécité. Cela confirme les résultats théoriques et certains résultats expérimentaux. La durée de ce transitoire dépend du temps de relaxation. A la fin de ce transitoire la particule tourne principalement autour de son axe de révolution. Pour des temps de relaxation et des taux de cisaillement plus importants, un modèle de comportement de type FENE permettra de mieux modéliser les écoulements élongationnels qui peuvent apparaître dans certaines parties de la cavité (surtout si il y a des interactions entre des particules).

- [1] Jeffery, G.B. The motion of ellipsoidal particles immersed in viscous fluid. *Proc. R. Soc. London A*, 102, 161-179 (1922).
- [2] Leal, L. The slow motion of slender rod-like particles in a second-order fluid, *J. Fluid Mechanics*, 69, 305-337 (1975).
- [3] Harlen, O. G. & Donald L. Koch, L. Simple shear flow of a suspension of fibres in a dilute polymer solution at high Deborah number, *J. Fluid Mechanics*, 252, 187-207 (1993).
- [4] Iso, Y.; Koch, D. L. & Cohen, C. Orientation in simple shear flow of semi-dilute fiber suspensions 1. Weakly elastic fluids, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 62, 115-134 (1996).
- [5] Iso, Y.; Cohen, C. & Koch, D. L. Orientation in simple shear flow of semi-dilute fiber suspensions 2. Highly elastic fluids, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1996, 62, 135 - 153 (1996).
- [6] Petrich, M.; Chaouche, M.; Koch, D. & Cohen, C. Oscillatory shear alignment of a non-Brownian fiber in a weakly elastic fluid, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 91, 1-14 (2000).
- [7] Gunes, D.; Scirocco, R.; Mewis, J. & Vermant, J. Flow-induced orientation of non-spherical particles: Effect of

Rhéologie, Vol. 13 (2008)

aspect ratio and medium rheology, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 155, 39 - 50 (2008)

[8] Snijkers, F.; D'Avino, G.; Maffettone, P.; Greco, F.; Hulsen, M. and Vermant, J. Effect of viscoelasticity on the rotation of a sphere in shear flow, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 166, 363 -372 (2011).

[9] Coupez, T.; Digonnet, H.; Hachem, E.; Laure, P.; Silva, L. & Valette, R. Multidomain Finite Element Computations: Application to Multiphasic Problems In *Arbitrary Lagrangian-Eulerian and Fluid-Structure Interaction. Numerical Simulation* Edited by M. Souli and D.J. Benson. Wiley, 221-289 (2010).

[10] Glowinski, R.; Pan, T.W. & J. Periaux, J. A fictitious domain method for Dirichlet problem and applications. *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 111, 283-303 (1994).

[11] Laure, P.; Beaume, G.; O. Basset, Silva, L. and Coupez T., Numerical methods for solid particles in particulate flow

simulations, *Eur. J. Computational Mechanics*, 16, 365-383 (2007).

[12] Oldroyd, J.G. On the formulation of rheological equations of state, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, 200, 523-541 (1950).

[13] Silva L.; Valette, R.; Laure, P. and Coupez, T. A New Three-Dimensional Mixed Finite Element for Direct Numerical Simulation of Compressible Viscoelastic Flows with Moving Free Surfaces, *Int. J. Material Forming*, 5(1) , 55-72 (2012).

Morphology development of a polymer blend from an elongational flow mixer: application to thermoplastics recycling

R. Ibarra-Gómez^a, M. Bouquey^a, C. Serra^a, S. Mani^b, R. Muller^a

a: ICPEES-G2IP, ECPM, 25, rue Becquerel 67200 Strasbourg, b: PEP, 2 rue Pierre & Marie Curie, 01100 Belfort, BP- 1204-01117 Oyonnax Cedex

Abstract: The experimental study has been carried out considering a model or reference blend representative of packaging plastic wastes. This blend is composed by 50 % of HDPE, 40 % of PP copolymer and 10 % of PS. After a first passage through a twin-screw extruder, the blend is subjected to a further mixing step in an elongational flow mixer (RMX). To this end, it has been evaluated different experimental conditions on varying the two main parameters of the mixing device: piston speed, v , (from which the volumetric flow, Q , can be obtained) and, number of cycles, N . The mixing step in the RMX leads to a remarkable improvement of the blend dispersion in all conditions evaluated so far, as demonstrated by the morphology assessment by means of atomic force microscopy (AFM). This fact is even more noteworthy since the study deals with a base blend of very high viscosity ratio between the majority phases. On the other hand, the mechanical characterization shows an improvement of the elongation at break after the RMX treatment.

Key words : Blends, elongational mixer, rheology, dispersion

1. Introduction

It is well-known that high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) are, by far, two of the most currently used polymers worldwide. Among the many uses of these polyolefins, packaging represents one of the largest fields of application, which, at the same time, generates the highest percentage of post-consumed plastic wastes in France (about 63 %) [1]. In order to face this problematic, a lot of interest is now devoted to expand the capabilities of polymer blends recycling since it points out to enhance the overall efficiency. A basic premise is to skip the normally cost-prohibitive classification stage, which, at present, is technically even more difficult because of the growing appearance of more specialized materials (multilayers, blends). However, the reprocessing of polymer blends is technically challenged by several issues, being two of the most important the incompatibility between components, which is especially true for PE/PP blends, and the wide range of viscosity differences between components. In the case of the former, new compatibilizers have proved to be efficient, specifically, block copolymers of PE-PP and oligomers as well [2]. On discussing the latter, it is well known that polymer blends at high viscosity ratios, ρ (ratio of dispersed phase viscosity to that of the continuous phase), are difficult to attain from the point of view of melt mixing efficiency since the most of conventional mixers work under predominantly shear flow, which have demonstrated to be effective at

viscosity ratios below and around one. On the other hand, contributions of elongational flow provide a much wider operational window for blends of viscosity ratio much higher than one. A classical reference on this subject is that of Grace's work on the relationship between critical capillary number, for elongational and shear flows, and viscosity ratio, ρ [3].

Adding some generalities about the effect of flow geometries, we can say that, although sustained shear flow is easy to build up using relatively simple geometries compared to elongational flow, shear stresses necessary for phase dispersion often involve ranges of high shear rates that considerably reduce the polymer viscosity in the shear thinning zone, which demands high energy inputs to reach reasonable dispersion efficiency. Also, this efficiency is affected by the rotational component of the shear flow that offers no contribution to dispersive mixing. In this context, we can state that a way to highly improve dispersive mixing is to enhance the contributions of elongational flow fields in the overall mixing process [4, 5]. Accordingly, greater hydrodynamic stresses are generated in elongational flow and stresses are transferred more efficiently because rotational motion is absent in pure elongational flow (irrotational flow); as a consequence, the energy consumption is expected to be less in elongational flow relative to shear flow [4].

The efficient modification of existing systems and the design of new mixing devices privileging the

contribution of elongational flow are nowadays mandatory if it is desired to significantly increase the volume of reclaimed polymer blends, subsequently made into useful products. In the present work, this goal is achieved by means of a novel elongational mixer, designed and patented by the Polymer and Rheology Group by the ICPEES at the University of Strasbourg, called RMX (Reactor and Mixer at Elongational flow).

On the RMX principles, the material is induced to pass throughout a central die from opposites cylindrical chambers in a back and forth fashion. An unlimited number of convergent/divergent flows can be produced at different speed, allowing the generation of elongational flow in an efficient manner. A mixing sequence is defined simply by the piston velocity (v) and the number of cycles (N); the pressure in one of the chambers is continuously measured during the mixing sequence by a pressure transducer. Fig. 1 [6] shows a general view of the mixer.

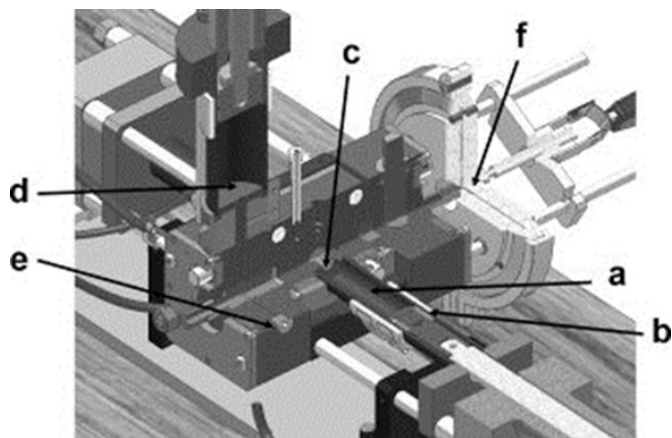


Figure 1. Three-dimensional view of the RMX: a) chamber, b) piston and seal, c) mixing element, d) feeding unit for melts, e) feeding channel for liquids, and f) optional mold. (from ref. 6).

Since the phenomenon of non-Newtonian flow in a capillary die governs the operation principle of the RMX, it is possible then to try finding direct correlations between the rheological data obtained by a capillary rheometer and the mixing conditions of the RMX. In this manner, estimations of shear and elongational strain rate can be done, with the aim of establish specific contributions of the flow geometry, within the RMX, to morphology and final properties of blends.

2. Experimental

2.1. Materials

Table 1 presents the individual components of the model polymer blend and the correspondent composition. This reference blend was used to following up the evolution of the morphology and other physical properties as subjected to different mixing conditions in the RMX.

Table 1. Raw materials and blend composition

Material	Supplier	Ref.	MFI, g/10 min	Comp., % w
High density Polyethylene (HDPE)	Total Petrochemical	HDPE 5502	0.3 (190°C/2.16kg)	50
Polypropylene (PP) copolymer	Braskem	C715-12 NPH	12 (230°C/2.16kg)	40
Polystyrene (PS)	Total petrochemical	STYRO N 678E	11(200°C/5kg)	10

The model blend proposed is supposed to be a representative case of plastic wastes blend according to some statistics from packaging sources. It was prepared by a twin screw extruder employing two zones of kneading blocks which provides back mixing and high shear and elongational flow components.

2.2. RMX characteristics, operation and experimental conditions

The architecture and arrangement of the RMX are seen in more detail in the Figs. 2 and 3. The device is operated by a hydraulic system that generates the pressure necessary to pistons displacement and force. The pressure generated by the system may reach up to 300 bars. On the other hand, pistons speed (v) ranges between 3 and 180 mm/s, which, considering the cylinders diameter (32 mm) correspond to 2.4 – 145 cm³/s. The number of cycle (N) is limitless, depending, at high numbers, on the efficiency of the mixer cooling system. The device is supplied with a pressure measuring system that allows for the acquisition of pressure data in real time during the operation. The mixing sequence is defined by the melt temperature, piston speed (v) and number of cycles (N). Fig. 4 shows a simple scheme of the RMX operation during one cycle.

In addition, a mold for the elaboration of specimens for mechanical properties was installed at the exit of the RMX. The samples molded were dog-bone type, according to the standard ISO 527 2-5A. Furthermore, in the same mold, samples for rheological measurements, disk-type, were also obtained.

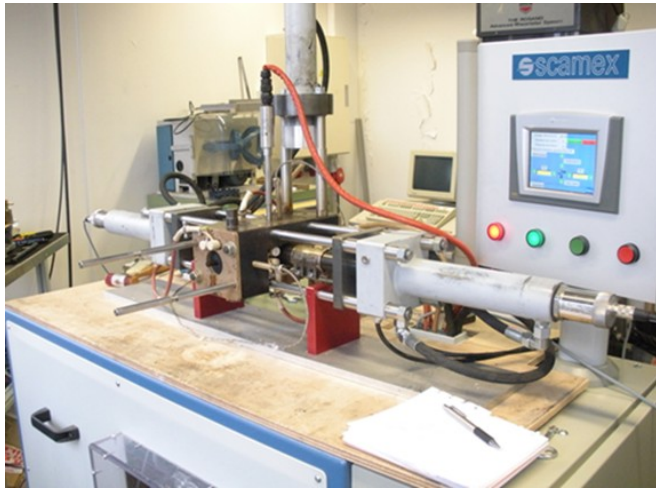


Fig. 2. Photograph of the RMX.

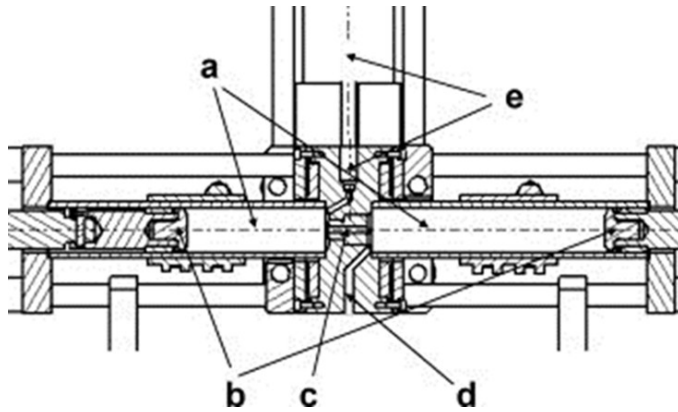


Fig. 3. Diagram of the RMX mixing device: (a) mixing chambers, (b) pistons, (c) mixing element, (d) outlet channel (sampling or molding), and (e) feeding unit and feeding channel (from ref. 6).

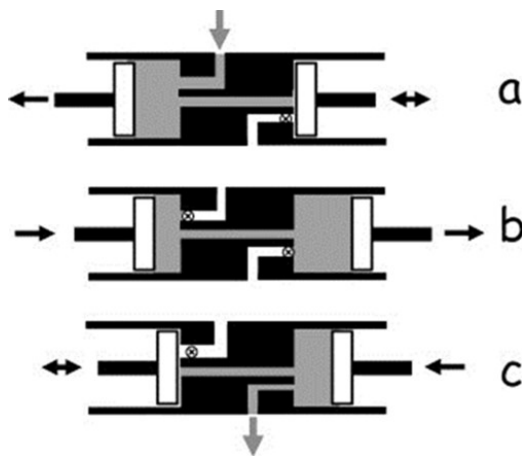


Fig. 4. Schematic RMX cycle (from ref. 6): a) input, b) mixing and, c) exit.

The general procedure to carry out the elaboration of samples by the RMX involves: 1) Adding and melting, 2) feeding by means of injection pressure to one of the chambers, 3) mixing sequence and, 4) Injection molding. For the last step, the injection rate applied is constant regardless the mixing conditions and is kept preferably low, as just required for mold filling. On fulfilling these requirements, additional influence of the injection step on the final morphology is kept as low as possible.

It was proposed an experimental design just as seen in Table 2. The criterion for establishing these settings was to consider also high, medium and low shear and elongational strain rates in order to account for a wide window of effects and material response. Table 2 also presents the corresponding volumetric flow values and global mixing time measures considering melting an feeding steps. Furthermore, two different round dies, of 2 mm ($L/D = 14$) and 4 mm ($L/D = 7$) diameter were used. The mixing temperature was set at 200°C .

Table 2. Experimental mixing conditions

v , mm/s	Q , cm^3/s	N	Melting, min	Feeding, min	Mixing, s	Total time, min
3	2.4	5	7	15	176	25
		10			352	28
10	8.0	5			58	23
		10			120	24
30	24.0	5			20	22
		10			42	23

Furthermore, a following up of the pressure, P , during the mixing sequence was considered to be fundamental as to describe the flow behaviour within the RMX in real time. Data acquisition of P values during the RMX mixing sequence was done by DataXport® software.

2.3. Morphology characterization

For preliminary characterization of blends, a Scanning Electron Microscope (SEM) S800, Hitachi was used for samples metallized in a device Balzers SCD030 (Leica, Switzerland). Afterwards, in a definite approach to assess blends morphology, an ultramicrotome Cryo Leica EM UC7 was first used at -120 and -80°C to attain the samples surface sufficiently smooth to, subsequently, carry out morphology characterization by means of an Atomic Force Microscope Digital Instruments® Veeco Metrology Group, Nanoscope III a. It was applied AFM tapping mode, obtaining both,

phase and topography images, privileging the former because of its much better resolution.

2.4 Rheological Characterization

2.4.1. Rotational and dynamic rheometry. Viscosity and flow curves were obtained using an Anton Parr® rheometer in the modality of steady flow test and parallel plate-plate geometry. A commanded shear rate sweep from 0.1 to 100 s⁻¹ was applied at a temperature of 200° C for individual components and model blend. On the other hand, a time sweep at the same temperature was carried out also for the model sample with the aim of evaluate the thermal stability, as to having a perspective of the effect of the sample residence time within the RMX, at least in terms of the solely temperature influence.

2.4.2. Capillary rheometry. In order to determine the rheological behavior of blends, these were subjected to a shear rate sweep from 10 to 10,000 s⁻¹ in a capillary rheometer Bohlin 2000. A twin-bore system allowed for the simultaneous flow passage throughout a long die of Ø=1 mm and L=16 mm and a parallel “zero length” die of the same diameter, in such a way that Bagley corrections and elongational data are addressed. The temperature of the tests was 200° C. True shear rate is calculated according to the Rabinowitsch equation:

$$\gamma = 4Q\pi R^3 \cdot 3n + 14n \quad (1)$$

Where γ is the true shear rate, Q is the volumetric flow,

R is the radius of the die and n is the power law index.

On the other hand, the true shear stress (τ) is calculated

by subtracting, to the overall pressure drop (ΔP), the

contribution of the die entrance losses (ΔP_e) due to

accelerated flow in a contracted section:

$$\tau = \Delta P - \Delta P_e R^2 \pi L \quad (2)$$

The final viscosity is calculated by means of the Newton relationship using the corrected shear stress and shear rate. On the other hand, the elongational properties of the material are estimated through the Cogswell approach [7]:

$$\eta_e = 932 \cdot n + 12 \eta \cdot \Delta P_e \gamma^2 \quad (3)$$

$$\sigma_e = 38 n + 1 \Delta P_e$$

$$(4)$$

$$\varepsilon = \sigma_e \eta_e \quad (5)$$

where η_e , σ_e and ε are the extensional viscosity,

extensional stress and extensional strain rate, respectively.

3. Results

3.1. Rheometry

Fig. 5 is intended to show mainly the comparison between correspondent zero shear viscosity (η_0) of the individual components. According the observed, the viscosity ratio, ρ , between the majority phases, HDPE and PP, is as huge as about 25. As it was stated above in relation to shear and elongational mixing efficiency

as a function of viscosity ratios, this fact represents an important challenge to obtain a final blend of good quality in terms of dispersion and distribution of polymeric phases since shear contributions to droplet break-up are limited to ρ around 1-5.

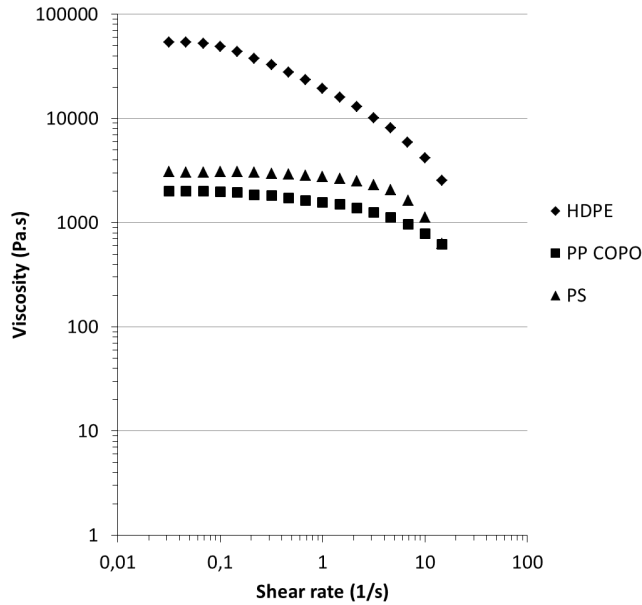


Fig. 5. Viscosity curves of the blend components.

Figs. 6-8 present the steady state rheological properties of the model blend, obtained by capillary rheometry. In Fig. 6 it is shown a flow behavior of the model blend dictated in general by the high viscosity phase, HDPE, since the critical shear rate (shear thinning onset) remains almost the same as for the HDPE, even though an important decreased in viscosity is observed as consequence of the lower viscosity component. Fig. 7, by its part, presents the high shear rate behavior of the viscosity and the associated elongational viscosity. The strain thinning behavior of both properties is quite similar. Also, Trouton's ratio, elongational to shear viscosity ratio (η_e/η), in this shear rate range keeps high, reaching around 1000 at 10000 s^{-1} , which is a significant data related to shear and elongational flow contributions to mixing.

Fig. 8 displays the behavior of the elongational

viscosity as a function of the elongational strain rate, ϵ .

This information from capillary measurements is basic

since define a wide ϵ range to be also correlated to a

RMX ϵ range developed according to the experimental mixing conditions.

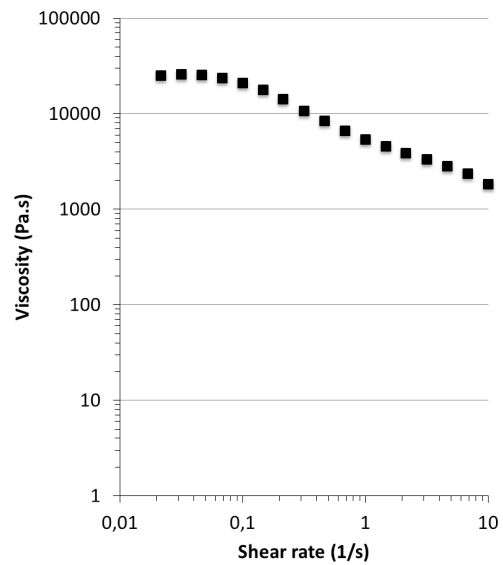


Fig. 6. Viscosity curve for the model blend 50% HDPE/40% PP/10 % PS.

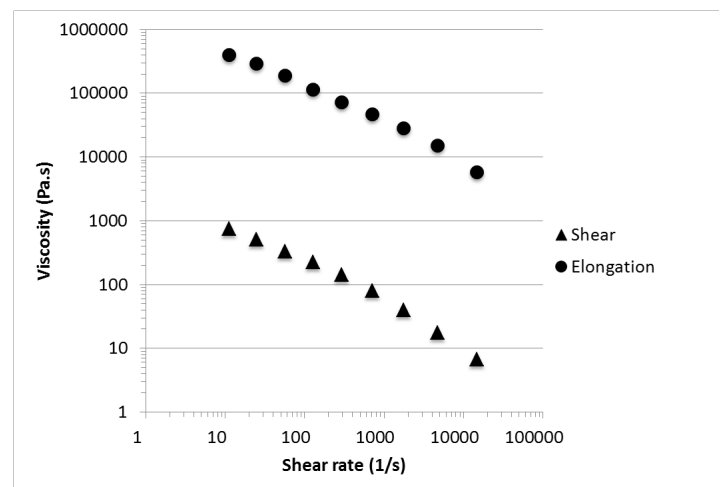


Fig. 7. Shear and elongational viscosities for the model blend.

Fig. 9 deals with time-dependent viscosity at constant temperature (that of mixing). From Table 2, measured residence times for the different mixing conditions oscillates in the range of 20 – 30 minutes; that is why doing a test of this nature is mandatory in order to infer changes in the integrity of the blend as affected by degradation. Although this data accounts only for the solely effect of temperature, is a basic starting point to following up of the thermomechanical effects involved in the RMX operation.

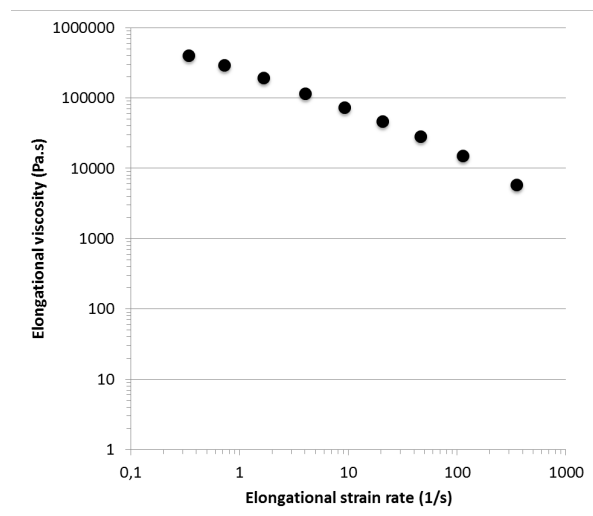


Fig. 8. Elongational viscosity as a function of elongational strain rate obtained by capillary measurements using the Cogswell approach.

According to Fig. 9, up to 30 minutes the viscosity remains constant, exhibiting a quite good stability, which allows for the reliable handling of RMX, involving relatively long melting and feeding times at the present moment.

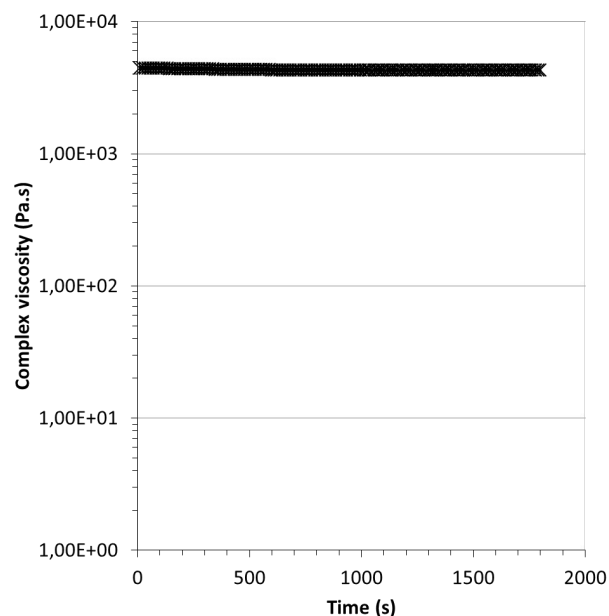


Fig. 9. Time-dependent complex viscosity of the model blend at constant temperature (200° C).

3.2. Estimation of the elongational strain rate in the RMX

Since the RMX design is based on the flow of fluid throughout a capillary die, from shear and elongational strain data obtained in a capillary rheometer by Cogswell approach it was possible to estimate the correspondent strain values at different piston speeds within the RMX. This was possible by obtaining the relationship between the shear and elongational strain rate in a capillary rheometer, using dies at convergence ratios (diameter of the barrel to that of the die) similar to that of the die used in the RMX. The convergence ratio is directly related to the extent of flow acceleration or extensional phenomenon at the entrance of the die. In Fig. 10, once certain piston speed is converted to the correspondent shear rate, by means of the capillary theory and data, the elongational strain rate is just found by correspondence. This is reasonably acceptable since the convergences ratios used in the RMX have been 32/2 and 32/4, very close to those of the capillary rheometer.

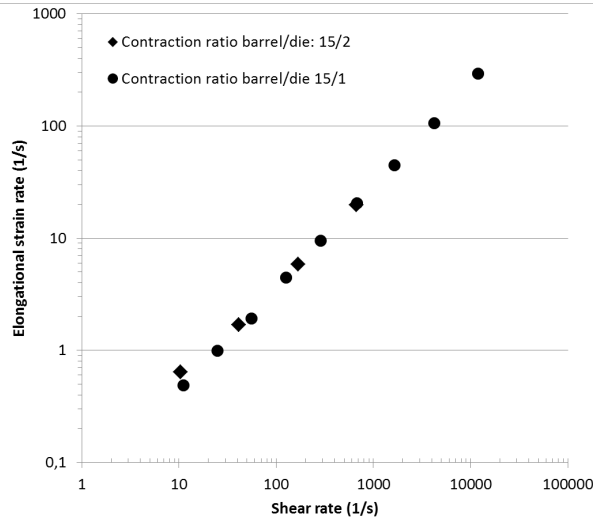


Fig. 10. Correspondence between elongational and shear strain rates in the vicinity of convergence ratios similar to those used in the RMX.

Based on the estimation of ε , it is possible to present

Table 3, containing the RMX rheological parameters corresponding to the specific experimental mixing conditions.

Table 3. Estimation of rheological parameters in the RMX

v , mm/s	Q , cm ³ /s	γ , s ⁻¹	ε , s ⁻¹	η , Pa.s	η_e , Pa.s	Trouton's ratio, η_e/η
$\varnothing = 4 \text{ mm}$						
3	2.4	563	16	100	50000	500
10	8.0	1876	50	50	30000	600
30	24.0	5629	142	11	11000	1000
$\varnothing = 2 \text{ mm}$						
3	2.4	4503	112	20	10000	500
10	8.0	15011	342	8	8000	1000
30	24.0	45032	900	4	2500	625

The data from table 3 allow establishing the pertinent cause-effect relationships at the moment of having the resultant blends properties as a function of RMX mixing conditions.

3.3. Effect of the number of cycles, N

The number of cycles, N , as the other fundamental RMX parameter, influences strongly the flow properties of the material and, clearly, this influence depend on the value of v . A way of trying to address the impact of N was by the following up of the pressure

during a mixing sequence, since it discloses the flow behavior within the mixer. Physical and chemical transformations during mixing affects directly the system viscosity and, therefore, the pressure needed to flow driving. In the same direction, the pressure is related to the increment in temperature (ΔT) derived from viscous heating, a phenomenon whose evaluation is of high significance, due to its possible effects in the thermomechanical stability of the material and the temperature-dependence viscosity as well.

Accordingly, the estimation of the average adiabatic temperature rise (ΔT) was done using the next relationship from ref. 8:

$$\Delta T = \frac{\Delta P \rho_{\text{Blend}}}{C_p \text{Blend}} \quad (6)$$

where ΔP is the pressure difference between chambers,

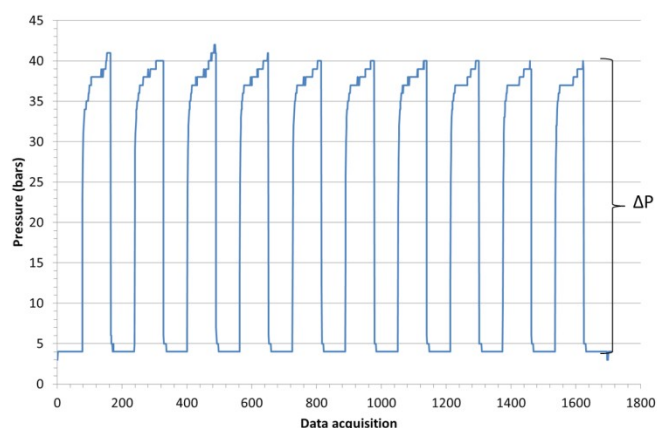
and ρ_{Blend} and $C_p \text{Blend}$ are the density and the specific heat of PLA at the reference temperature, respectively.

Pressure monitoring for two samples, at very different speed and die diameter is presented in Fig. 11a and 11b. In the first place, the appearance of the cycles as function of the acquisition data is well observed. Also, ΔP is considered to be the difference between P_{max} , at the end of the piston forward displacement into one of the chambers and, P_{min} , the pressure of the same chamber filling.

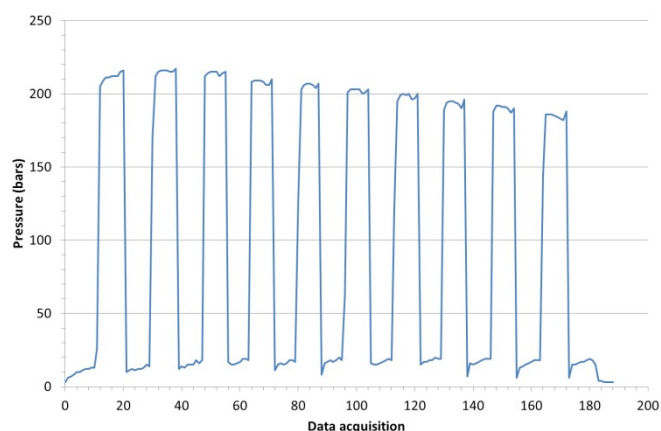
The first significant difference between a and b in Fig. 11 is the great average pressure difference, which is not unexpected in virtue of the much greater piston speed and smaller die diameter in the case of 30/10 mixing conditions. However, what is interesting to follow is the pressure peak stability for both cases during mixing. Whereas condition 3/10 exhibits a quite stable P_{max} value as the mixing sequence evolves, the condition 30/10 presents a gradual pressure drop toward the end of the sequence. Accordingly, the extreme mixing conditions for the sequence 30/10 may be promoting thermo-mechanical degradation of the blend due to excessive viscous heating, which has to be necessarily confirmed by the assessment of physical properties. The global results about average P and ΔT increment because of viscous heating are presented in Table 4.

branching and/or crosslinking during thermomechanical degradation.

In order to confirm the effect of viscous heating on the integrity of the final blend, in Fig. 12 are observed the time-dependent viscosity at several temperatures. At 180 and 200° C (as in Fig. 9), the viscosity remains practically unchanged during the 30 minutes test length. Nevertheless, at 220 and 240°C, a clear viscosity augmentation with time is evident, suggesting degradation reactions possibly leading to branching and/or crosslinking. Therefore, from Fig. 11b along with results from Table 4, it can be say that, in spite of the huge ΔT increment observed for the mixing sequence at the extreme conditions, the increase of viscosity because of the thermomechanical degradative effect prevents an even larger drop in pressure during the mixing sequence.



a)



b)

Fig. 11. Pressure monitoring as a function of data acquisition for a mixing sequence v/N , a) 3/10, $\varnothing_d = 4$ mm and, b) 30/10, $\varnothing_d = 2$ mm.

Table 4. Average pressure and ΔT increment

v , mm/s	Average Pressure (bars)		ΔT increment (°C)	
	$\varnothing = 4$ mm	$\varnothing = 2$ mm	$\varnothing = 4$ mm	$\varnothing = 2$ mm
3	37	125	17.49	57.9
10	60	170	28.03	77.54
30	95	200	43.94	94.1

From Table 4, it is interesting to note the dramatic changes in ΔT increment by just modifying the die diameter, much more pronounced than the effect of the piston speed. Back to Fig. 11, a and b, the difference in the extent of pressure drop is clearly related to the results of Table 4, however, it is not that dramatic, which is somewhat surprising given the extremely high ΔT increment for the samples at 2 mm diameter. In this sense, it is known that the HDPE may undergo

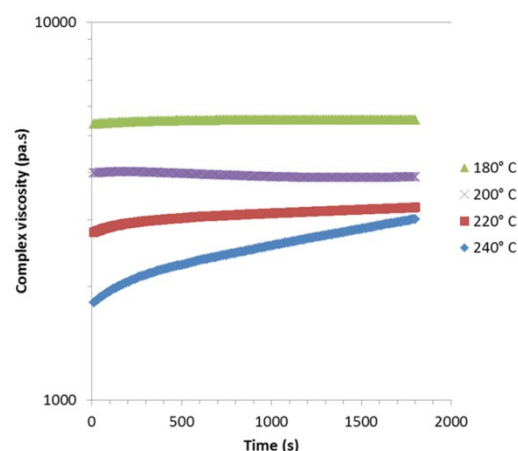


Fig. 12. Time-dependent viscosity at several temperatures for the model blend.

3.4. Morphology

A suitable observation technique, with the capability to discern between phases of quite similar nature, was found to be the Atomic Force Microscopy [8]. Fig. 13 presents AFM images at different magnifications for the model extruded blend. Polymeric phases are defined quite well, showing two important features; on one hand, according to what is expected from composition and viscosity ratios, HDPE forms a continuous phase, having the PP large dispersed domains, with tendency to continuity. On the other hand, round particles of PS are preferentially located in the PP phase.

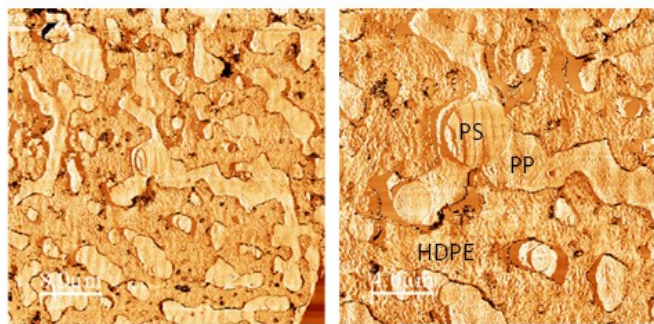


Fig. 13. AFM phase mode image of reference extruded blend HDPE/PP/PS.

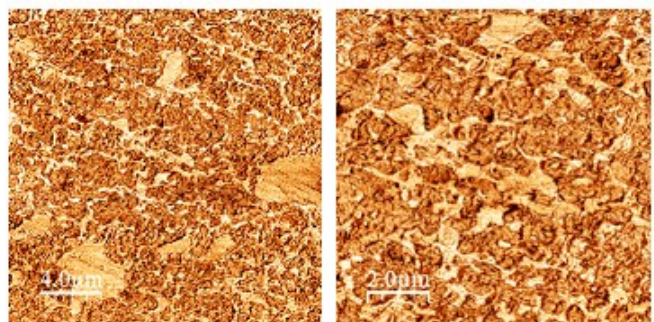


Fig. 14. AFM phase mode image of the HDPE/PP/PS blend after being subjected to a RMX mixing sequence of $v = 3$ mm/s and $N = 5$ cycles, using a $\varnothing = 4$ mm die.

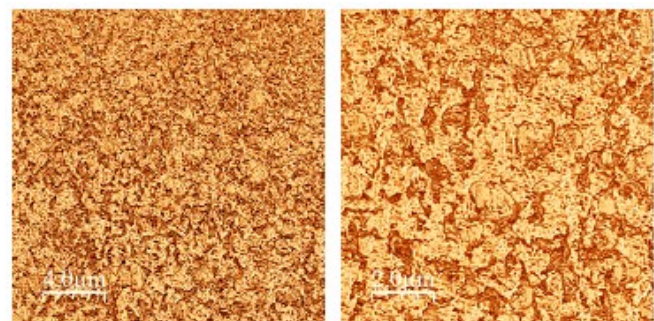


Fig. 15. AFM phase mode image of the HDPE/PP/PS blend after being subjected to a RMX mixing sequence of $v = 10$ mm/s and $N = 5$ cycles, using a $\varnothing = 4$ mm die.

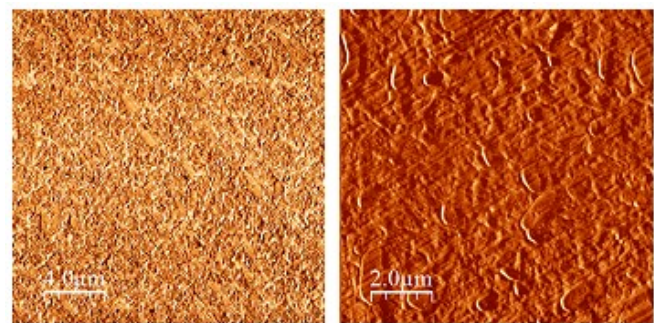


Fig. 16. AFM phase mode image of the HDPE/PP/PS blend after being subjected to a RMX mixing sequence of $v = 3$ mm/s and $N = 5$ cycles, using a $\varnothing = 2$ mm die.

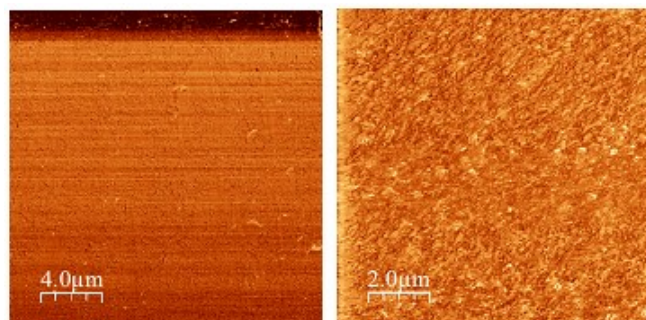


Fig. 17. AFM phase mode image of the HDPE/PP/PS blend after being subjected to a RMX mixing sequence of $v = 10$ mm/s and $N = 5$ cycles, using a $\varnothing = 2$ mm die.

Figs. 14 and 15 account for a dramatic change in morphology once the reference sample is subjected to different RMX mixing sequences. Domains size reduction is straightforward as well as homogeneity. In fact, in Fig. 14, going to a closer look, it seems to appear co-continuity according to the fine domains of the clear phase, supposedly PP. On the other hand, Fig. 15, from a sample subjected to a higher mixing speed (higher shear and elongational strain rate, see Table 3), shows high homogeneity as well but in somewhat inverse morphology than Fig. 14, since the clearer phase seems to prevail as thicker continuous phase. If correspondence between phases contrasts remains, we could say that at higher shear and elongational strain rates, it has been possible to disperse efficiently a very high viscosity HDPE into a PP matrix of much less viscosity, although, the level of dispersion improvement is remarkable itself.

Fig. 16 y 17 corresponds to the same RMX mixing conditions as before but using a capillary die of 2 mm diameter, which increases ostensibly both, shear and elongational contributions (see Table 3). The effects of these contributions are clear since in Fig. 16, at $v = 3$ mm/s, a highly homogeneous blend is obtained. As a matter of fact, phases are difficult to discriminate and, even at lower magnifications, only small particulate domains are relatively defined. An increment in the piston speed leads, apparently, to even more small domains and homogeneity very difficult to characterize, as it can be seen in Fig. 17. Certainly, a finer tune about this type of characterization is maybe needed to attain more detailed definitions.

3.5. Mechanical properties

Although a set of mechanical properties was obtained by stress-strain measurements, Table 5 shows the results on elongation at break as the more significant; it only corresponds, so far, to the employment of a 2 mm die diameter.

Table 5. Elongation at break using a 2 mm diameter RMX die

v , mm/s	Q , cm ³ /s	N	Elongation at break (%)
Extruded ref.	Extruded ref.	Extruded ref.	26
3	2.4	5	39
		10	47
10	8.0	5	51
		10	54
30	24.0	5	40
		10	12

As it can be seen in Table 2, a general improvement of the elongation at break, respect to the model or reference blend, is observed when RMX treatment is applied. The exception is the sample at v/N 30/10, which coincides with the arguments above about excessive degradation coming up from high shear stresses and viscous heating. On the other hand, one of the samples presenting one of the highest values in elongation at break corresponds to that of Fig. 17, where high phases dispersion and homogeneity is observed. It seems that a high number of cycles at medium mixing speeds, in the limit of the proposed experimental design, favor the most the enhancement of the referred property, even though it is not quite clear so far why samples at high dispersion degree like that of 3/5 does not belong to those of the highest improvements. Of course, a complete comparison, characterizing morphology and mechanical properties of the remaining RMX conditions is to be done shortly.

4. Conclusions

It has been possible to, ostensibly, improve the dispersion and homogeneity of HDPE/PP/PS blends by means of the RMX elongational mixer even at the mildest mixing conditions, and considering the extraordinary high viscosity ratio between phases. Also, a kind of co-continuous morphology between the majority phases was encountered.

AFM demonstrated to be the right procedure to carry out morphology characterization, even though, it is a high time consuming technique since samples have to be cryogenically cut and, also, the right conditions to the best AFM performance are not easy to attain.

Elongational and shear strain rates guard a linear relationship in the vicinity of the convergence ratios employed in the RMX. Based on this, it was possible to correlate the capillary data to the actual rheological

parameters of the RMX at the different mixing conditions. In this way, a better correlation of final morphology and properties to shear and elongational flow contributions can be done, allowing, in turn, a better understanding of the blend dispersion phenomenon.

According to pressure analysis from the RMX and rheological analysis focused to the viscous heating phenomenon, it is suggested that the blend undergoes partial degradation at high shear rates or mixing speeds. The role of this in the morphology of samples has not been defined so far. Furthermore, elongation at break reflected that middle speeds at high number of cycles favors the improvement on this property, whose evaluation reflects also the effect of excessive degradation.

6. Acknowledgments

The authors would like to thank PEP (Centre Technique de la Plasturgie et de Composites) for its support and collaboration in the frame of a project Ecoindustrie 2012. Also, to Cathy Royer from the Neurosciences Centre, University of Strasbourg for all her kindly support on AFM samples preparation by cryogenic microtome.

5. References

1. Projet Vallée Verte 2012
2. B.S. Tanem, T. Kamjford, M. Augestad, T.B. Lovgren, M. Lundquist, *Polymer*, **44**, 4283-4291.
3. H.P. Grace, *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 2225 (1971).
4. Chris Rauwendall, *Plastic Add. & Comp.* 21-23 (1999).
5. Ica Manas-Zloczower, Z. Tadmor Editors, *Mixing and Compounding of Polymers, Theory and Practice*, 2nd Ed. Carl Hanser Verlag, Munich (2009).
6. M. Bouquey, C. Loux, R. Muller, G. Bouchet, *Journal of Applied polymer Science*, **119**, 482-490 (2010).
7. F.N. Cogswell, *Transactions of the Society of Rheology*, **16**, 3, 383-403 (1972).
8. M.R. Mackley, R.T.J. Marshall, J.B.A.F. Smeulders, *Journal of Rheology*, **39**, 1293-1309 (2005).

Evolution de la morphologie d'un mélange de polymères dans un mélangeur à écoulements élongationnels : application au recyclage des polymères thermoplastiques

R. Ibarra-Gómez^a, M. Bouquey^a, C. Serra^a, S. Mani^b, R. Muller^a

a: ICPEES-G2IP, ECPM, 25, rue Becquerel 67200 Strasbourg, b: PEP, 2 rue Pierre & Marie Curie, 01100 Bellignat, BP- 1204-01117 Oyonnax Cedex

L'étude expérimentale a été réalisée sur un mélange modèle représentatif des déchets d'emballages ménagers. Ce mélange est composé de 50% de PE, 40% de PP et 10% de PS. Après un premier passage dans une extrudeuse baxis, le mélange est repris dans le mélangeur à écoulements élongationnels (RMX). Différentes conditions expérimentales ont été étudiées en faisant varier le débit entre les chambres et le nombre de cycles. Quelles que soient la géométrie de la vis et les conditions d'extrusion, le post traitement dans le RMX conduit à une bien meilleure dispersion à l'échelle microscopique. Celle-ci a pu être caractérisée par microscopie à force atomique (AFM). Les caractérisations mécaniques réalisées au PEP montrent en parallèle une amélioration de l'allongement à la rupture du mélange modèle après traitement dans le RMX.

Etude financée dans le cadre d'un projet Ecoindustrie 2012

Mots-clé : Mélanges, Mélangeur élongationnel, reologie, dispersion

Effet de la température et du taux de cisaillement sur le comportement rhéologique d'une émulsion huile de coupe-eau

L. Hammadi^{1,2}, N. Boudjenane¹, M. Mekkaoui¹, M. Belhadri¹

¹ Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mascara, B.P. 763, Route de Mamounia, Mascara 29000, Algérie

² Laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes (LRTTFC), Faculté d'Architecture et de Génie civil, Département d'Hydraulique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO) B.P. 1505 Oran-EL-M'naour 31000, Algérie

Résumé : Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de la température et le taux de cisaillement sur le comportement rhéologique d'une émulsion d'huile de coupe. Le modèle de Herschel-Bulkley est le plus adapté pour ajuster la dépendance de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour une émulsion de 60% huile de coupe et 40% d'eau en concentration volumique. L'augmentation de la température de 20°C à 100°C montre une diminution du seuil d'écoulement et de l'indice de consistance, en revanche une augmentation de l'indice d'écoulement est observée. La viscosité apparente de l'émulsion de l'huile de coupe-eau diminue lorsque la température augmente, elle est modélisée par l'équation d'Arrhenius. Les expériences ont montré que lorsqu'un taux de cisaillement constant est appliqué sur l'échantillon du mélange huile de coupe-eau à la température 20 °C, un comportement thixotrope est observé. Ce comportement est représenté par le modèle de Herschel-Bulkley modifié en introduisant un paramètre structurel (λ).

Mots-clé : Rhéologie, émulsion, seuil d'écoulement, paramètre structurel, thixotropie, température, viscosité

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Au cours des opérations d'usinage des pièces mécaniques, une quantité considérable de chaleur est générée, principalement en raison de la déformation plastique entre les pièces mécanique et l'outil de coupe [1,2]. En pratique les émulsions de l'huile de coupe sont utilisées dans le but de la lubrification et le refroidissement des outils de coupe. Ces émulsions d'huile de coupe produisent des effets positifs sur l'élimination de la chaleur entre l'outil de coupe et les pièces à usiner [2,3]. Le processus de coupe est généralement lubrifié par des mélanges d'eau potable et d'une huile minérale. En général, les émulsions d'huile de coupe se comportent comme des fluides non newtoniens et sont définies comme des matériaux qui présentent un comportement colloïdal et thixotrope [4].

Dans cet article l'effet de la température et du taux de cisaillement sur les propriétés rhéologiques d'une émulsion d'huile de coupe ont été étudiées afin de fournir des informations utiles sur la lubrification et le refroidissement des outils de coupe pendant l'opération d'usinage des pièces mécaniques.

2. Matériels et méthodes

2.1.1. Préparation des échantillons

Les émulsions d'huile de coupe sont des mélanges d'eau potable et d'une huile minérale TASFLOUT 22-B. Cette huile contient, au préalable, un tensioactif sulfonate.

2.1.2. Moyens expérimentaux

La caractérisation rhéologique des émulsions de l'huile de coupe a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte de cisaillement imposée RS 600 en géométrie Cône-Plan (C60/T2° 60 mm de diamètre, 2 degrés d'angle, entrefer 105mm) disposant d'un système Peltier (TC501) de contrôle de température qui permet d'avoir une réponse très rapide à tout changement de température. Pour limiter les effets d'évaporation pendant les mesures (changements de composition), une enceinte anti-évaporation est placée autour du dispositif de mesure.

2.1.3. Effet de la température sur l'écoulement d'une émulsion de l'huile de coupe

Les émulsions de l'huile de coupe sont connues par leur comportement fortement thixotropique. Nous avons soumis chaque échantillon à un pré-cisaillement de 100 s^{-1} pendant 60 s. Par la suite l'échantillon est laissé au repos à l'intérieur de la géométrie de mesure pendant 300 s. Cela permet à l'émulsion de retrouver, au moins partiellement, sa structure initiale. Cette opération est répétée avant chaque test. Après le temps de repos, un palier de vitesse montant de $0,01$ à 200 s^{-1} est imposé à l'échantillon avec une durée de chaque palier est de 30 s.

2.1.4. Effet du taux de cisaillement

Avant chaque test l'échantillon est laissé au repos, sous la géométrie de mesure pendant 300 s. Après le temps de repos, l'échantillon est cisailé pendant 120 s à différentes valeurs de vitesse de cisaillement de 50 à 250 s^{-1} à température constante de 20°C .

3. Résultats et discussions

3.1. Essais d'écoulement

L'effet de la température sur les propriétés rhéologiques d'une émulsion de l'huile de coupe a été étudié pour une concentration volumique d'huile de coupe de 60% dans la plage de température variant de 30°C à 100°C . La Figure 1 montre pour chaque température (30°C à 100°C) l'évolution de la contrainte de cisaillement et la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Le modèle d'Herschel-Bulkley (Equation 1) est le plus adapté pour lisser l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour différentes températures.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Avec: τ_0 seuil d'écoulement en Pa, K indice de consistance en $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ et n indice d'écoulement (-).

Les figures 2 et 3 montrent l'évolution du seuil d'écoulement, de l'indice de consistance et de l'indice d'écoulement de l'émulsion en fonction de la température. On observe sur la figure 2 une diminution linéaire du seuil d'écoulement en fonction de la température. Sur la figure 3 on remarque une diminution de l'indice de consistance et une augmentation de l'indice d'écoulement de l'émulsion ce qui signifié une fluidification de l'émulsion de l'huile de coupe.

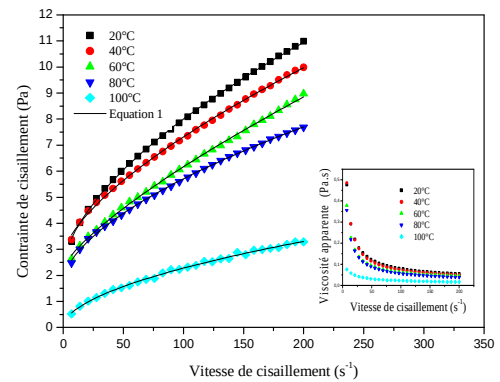


Figure 1 : Courbe d'écoulement de l'émulsion de l'huile de coupe (60% de l'huile) pour différentes températures.

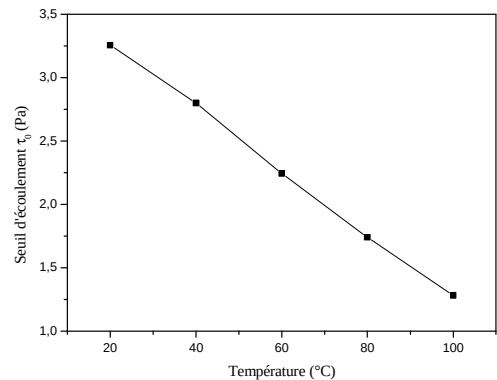


Figure 2 : Variation du seuil d'écoulement de l'émulsion 60% huile en fonction de la température.

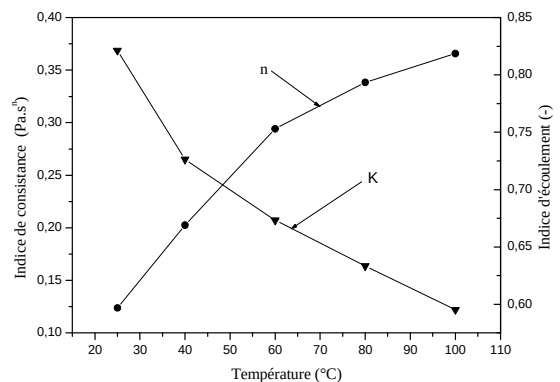


Figure 3 : Variation de l'indice d'écoulement et de l'indice de consistance de l'émulsion 60% huile en fonction de la température.

Sur la figure 1 on remarque une diminution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour chaque température est tend vers une valeur constante à un taux de cisaillement élevés, ce qui a été appelée viscosité limite η_{Lim} [5]. La Figure 4 montre que la viscosité limite d'émulsion de l'huile de coupe a diminué de $0,067$ à $0,035 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ avec l'augmentation la

Rhéologie, Vol. 13 (2008)

température de 257°K à 337°K .L'équation d'Arrhenius (Eq.2) a été utilisée afin de lisser l'évolution de la viscosité limite en fonction de la température

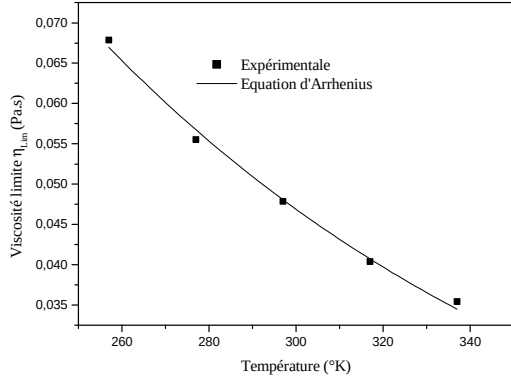


Figure 4 : Variation de la viscosité limite en fonction de la température (60% d'émulsion de l'huile de coupe).

$$\eta_{Lim} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Avec E_a : énergie d'activation; T : température absolue (°K), R : Constante universelle des gaz ; A : constante. Pour notre cas $E_a = 0,07$ J/mol, $A = 0,56$.

3.2. Evolution de la viscosité apparente sous taux de cisaillement constant

La Figure 5 montre l'évolution de la viscosité apparente en fonction du temps pour des taux de cisaillement entre de 50 à 250 s^{-1} . Pour tous les taux de cisaillement on remarque une diminution sensible de la viscosité apparente avec le temps, en particulier dans les phases initiales de cisaillement et commence à se stabiliser et approche vers une valeur d'équilibre.

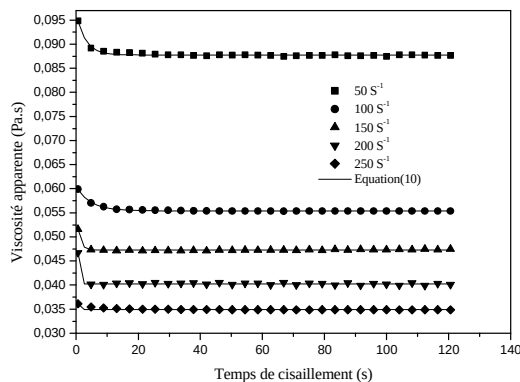


Figure 5 : Variation de la viscosité apparente de l'émulsion de l'huile de coupe en fonction du temps de cisaillement pour différents taux de cisaillement à 20°C

Pour modéliser le comportement structural de l'émulsion de l'huile de coupe, nous avons appliqué le

modèle phénoménologique de Tiu et Boger[6], basé sur une approche proposée initialement par Moore [7] et améliorée par Cheng et Evans [8]. Le modèle de Tiu et Boger (1974) peut être présenté comme étant l'équation de Herschel-Bulkley modifiée pour tenir compte du changement de la structure à travers le paramètre structural (λ)

$$\tau(t) = \lambda(\tau_{y0} + K_1 \dot{\gamma}^{n_1}) \quad (3)$$

Où les paramètres τ_{y0} , K_1 et n_1 sont évalués à partir des données expérimentales. Le paramètre structural varie entre une valeur initiale $\lambda=1$, au début du cisaillement où le matériau est complètement structuré jusqu'à une valeur d'équilibre $\lambda_e < 1$ où le matériau est complètement déstructuré. Tiu et Boger a utilisé une équation de la cinétique de seconde ordre développée par Petrellis et Flumerfelt [9] :

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k_2(\lambda - \lambda_e)^2 \text{ Pour } \lambda > \lambda_e \quad (4)$$

Où k_2 est une fonction de la vitesse de cisaillement que l'on peut déterminer expérimentalement. k_2 est considéré comme une mesure du taux de déstructuration, c'est à dire du degré de thixotropie du fluide. Les constantes rhéologiques de l'équation (3) τ_{y0} , K_1 et n_1 sont déterminées par les conditions de cisaillement initiales où $\lambda = 1$ et $t=0$. La Figure 6 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement initiale en fonction du taux de cisaillement pour une émulsion de l'huile de coupe de 60%. La courbe a été modalisée par le modèle de Herschel-Bulkley, la valeur du seuil apparent obtenu par extrapolation à $\dot{\gamma} = 0$. L'équation obtenue est :

$$\tau_{y0} = 0.547 + 0.6\dot{\gamma}^{(0.49)}, R^2 = 0.994 \quad (5)$$

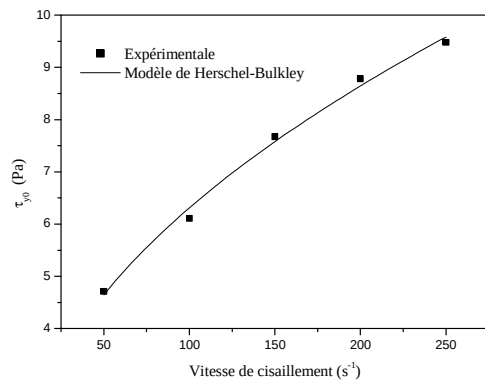


Figure 6 : Evolution de la contrainte de cisaillement initiale (τ_{y0}) en fonction du taux de cisaillement.

Les paramètres de structure λ et λ_e sont écrits en termes de viscosité apparente $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ pour obtenir la valeur de k_1 . L'association de l'équation (3) avec

l'expression de la viscosité apparente permet de déduire l'expression de λ :

$$\lambda = \frac{\eta \dot{\gamma}}{\tau_{y0} + K_1 \dot{\gamma}^{n_1}} \quad (6)$$

L'équation (6) est valide pour toutes les valeurs de λ . La combinaison de la différentiation de l'équation (6), par rapport au temps pour une vitesse de cisaillement constante, avec l'équation (4) permet d'écrire :

$$\frac{d\eta}{dt'} = -a_1(\eta - \eta_e)^2 \quad (7)$$

Avec :

$$a_1 = \frac{k_2 \dot{\gamma}}{\tau_{y0} + K_1 \dot{\gamma}^{n_1}} \quad (8)$$

L'intégration de l'équation (7) entre $\eta = \eta_0$ à $t' = 0$ et $\eta = \eta$ à $t' = t'$ à une vitesse de cisaillement constante donne :

$$\frac{1}{\eta - \eta_e} = \frac{1}{\eta_0 - \eta_e} + a_1 t' \quad (9)$$

Pour déterminer la viscosité d'équilibre nous avons lissé les courbes de la figure 4 par l'équation (10)

$$\eta = \eta_e + (\eta_0 - \eta_e) \exp(-\beta t) \quad (10)$$

L'équation (9) a été utilisée pour analyser la partie linéaire du graphe $\frac{1}{\eta - \eta_e}$ à t' pour différentes vitesses de cisaillement appliquées. La figure 7 présentée cette partie linéaire des courbes de l'émulsion 60% de l'huile de coupe dont la pente est égale à a_1 . Le résultat de la représentation $\frac{1}{\eta - \eta_e}$ à t' est alors utilisé pour définir la relation entre a_1 et $\dot{\gamma}$ et par conséquent la relation entre K_2 et $\dot{\gamma}$.

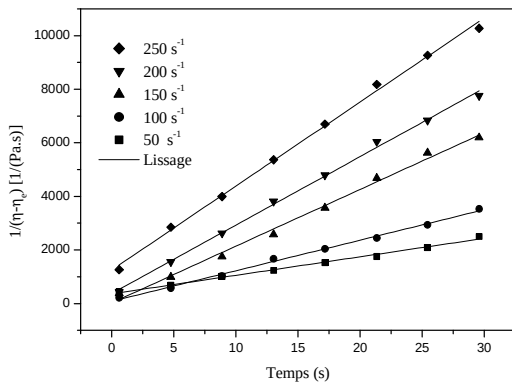


Figure 7 : Partie linéaire de la courbe $\frac{1}{\eta - \eta_e}$ en fonction du temps de cisaillement t' , pour différentes vitesses de cisaillement

La figure 8 représente l'évolution des paramètres a_1 et K_2 en fonction de la vitesse de cisaillement. Nous avons trouvé que les deux paramètres a_1 et K_2 peuvent

être corrélés par une loi de puissance suivant les expressions :

$$a_1 = \alpha_1 \dot{\gamma}^{\beta_1} \quad (11)$$

$$K_2 = \alpha_2 \dot{\gamma}^{\beta_2} \quad (12)$$

Avec :

$$\alpha_1 = 1,567 \pm 0,3; \beta_1 = 0,961 \pm 0,03$$

$$\alpha_2 = 0,965 \pm 0,1; \beta_2 = 0,460 \pm 0,03$$

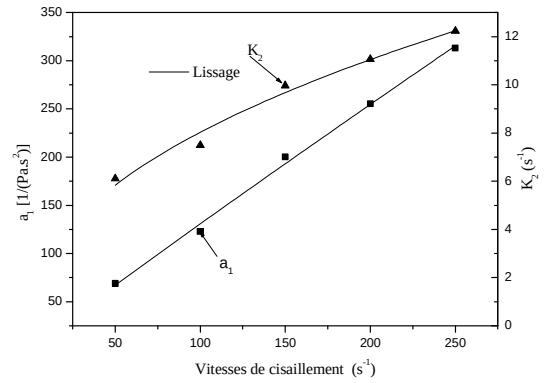


Figure 8 : Evolution des paramètres a_1 et K_2 en fonction de la vitesse de cisaillement

La valeur de λ_e est donnée par $\lambda_e = \frac{\eta_e}{\eta_0}$, la figure 9 montre la variation de λ_e en fonction du taux de cisaillement. La courbe a été modélisée par le modèle de Herschel-Bulkley :

$$\lambda_e = 0,934 + 0,0142 \dot{\gamma}^{(0,256)} \quad (13)$$

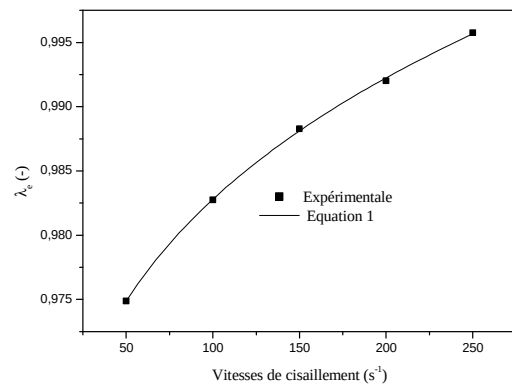


Figure 9: Variation de λ_e en fonction de la vitesse de cisaillement.

L'intégration de l'équation (4) entre $\lambda = 1$ à $t = 0$ et $\lambda = \lambda_e$ à $t = \infty$ à une vitesse de cisaillement constante donne :

$$\lambda = \lambda_e + \frac{1}{\frac{1}{(1-\lambda_e)} + K_2 t} \quad (14)$$

La figure 10 montre l'évolution du paramètre structurel (λ) en fonction du temps de cisaillement pour différentes vitesses de cisaillement pour émulsion de l'huile de coupe de 60%. On observe sur la figure pour toutes les vitesses de cisaillement une diminution sensible du paramètre structurel avec le temps, en particulier dans les phases initiales de cisaillement et commence à se stabiliser et s'approche vers une valeur d'équilibre. La décroissance du paramètre structurel (λ) en fonction du temps de cisaillement pour une vitesse de cisaillement donnée confirme la déstructuration de la de l'émulsion.

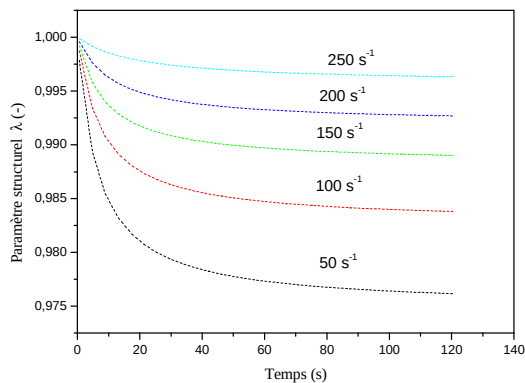


Figure 10: Evolution du paramètre structurel (λ) de l'émulsion de l'huile de coupe en fonction du temps de cisaillement pour différentes vitesses de cisaillement.

4. Conclusion

Dans cet article, l'effet de la température et du taux (Vitesse) de cisaillement sur le comportement rhéologique d'une émulsion d'huile de coupe ont été étudiés. Le modèle de Herschel-Bulkley, dont les paramètres dépendent de la de la température, a donné une bonne corrélation avec le comportement rhéologique de l'émulsion de l'huile de coupe. L'augmentation de la température provoque une diminution du seuil d'écoulement et de l'indice de consistance de l'émulsion, en revanche une augmentation de l'indice de la consistance est observée. La viscosité limite de l'émulsion de l'huile de coupe a diminué lorsque la température augmente, et leur relation peut être modélisée par l'équation d'Arrhénius.

La viscosité apprenante de l'émulsion décroît très rapidement avec le temps et le taux (vitesse) de cisaillement et tend vers une valeur d'équilibre. Afin de prendre en compte l'évolution structurale de cette émulsion, la loi rhéologique de Herschel- Bulkley a été modifiée par l'introduction d'une variable structurale dépendant du temps.

5. Références

- [1] Bensadok, K., Benammar, S., Lapique, F., Nezzal, G. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials.*, 152, 423–430 (2008).
- [2] Pottirayil, A., S Kailas, S.V., Biswas, S.K. Lubricity of an oil in water emulsion in metal cutting: The effect of hydrophilic/lypophilic balance of emulsifiers., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 384 323– 330 (2011).
- [3] Liu, J., Han, R., Zhang, L., Guo, H. Study on lubricating characteristic and tool wear with water vapor as coolant and lubricant in green cutting. *Wear.*, 262, 442–452 (2007).
- [4] Bnali L. Effet du vieillissement sur le comportement rhéologique et granulométrique des émulsions d'huile de coupe. *Rhéologie.*, 6, 31-37 (2004).
- [5] Hammadi, L., Ponton, A., Belhadri, M. Temperature effect on shear flow and thixotropic behavior of residual sludge from wastewater treatment plant. *Mechanics of Time-Dependent Materials, Springer.*, DOI:10.1007/s11043-012-9191-z (2012).
- [6] Tiu, C., Boger, D.V. Complete rheological characterisation of time dependent food products. *J. Texture Studies.*, 5, 329-338 (1974).
- [7] Moore, F. The rheology of ceramic and slip bodies. *Trans Br Ceram. Soc .*, 58 , 470-494 (1959).
- [8] Cheng, D.H., Evans, F. Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. *Br. J. Appl.Phys.*, 16, 1599-1617 (1965).
- [9] Petrellis, N.C., Flumerfelt, R.W. Rheological behaviour of shear degradable oils: kinetic and equilibrium properties. *Canadian Journal of chemical Engineering.*, 51, 291-301 (1973).

Effect of Temperature and shear rate on rheological behaviour of a cutting oil-water emulsion

The effect of temperature and shear rate on rheological behavior of cutting oil emulsion was investigated in this work. The model of Herschel-Bulkley was used to fit the shear stress dependence of the shear rate for temperatures between 20°C and 100°C. The temperature increase induced not only a decrease in the yield stress and the consistency index of cutting oil emulsion but also an increase of the flow index of cutting oil emulsion. The temperature dependence of limit viscosity at high shear rate of the cutting oil emulsion was fitted by an Arrhenius equation. For constant shear rate applied on the cutting oil emulsion at 20°C a thixotropic behavior was observed and analyzed using a modified model of Herschel-Bulkley in which a structural parameter λ was included in order to account for time dependent effect.

Keywords: Yield stress; structural parameter; thixotropy, Cutting oil emulsion; Viscosity.

Effet de la température et du taux de cisaillement sur le comportement rhéologique d'une émulsion huile de coupe-eau

L. Hammadi^{1,2}, N. Boudjenane¹, M. Mekkaoui¹, M. Belhadri¹

¹ *Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mascara, B.P. 763, Route de Mamounia, Mascara 29000, Algérie*

² *Laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes (LRTTFC), Faculté d'Architecture et de Génie civil, Département d'Hydraulique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO) B.P. 1505 Oran-EL-M'naour 31000, Algérie*

Résumé : Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de la température et le taux de cisaillement sur le comportement rhéologique d'une émulsion d'huile de coupe. Le modèle de Herschel-Bulkley est le plus adapté pour ajuster la dépendance de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour une émulsion de 60% huile de coupe et de 40% d'eau en concentration volumique. L'augmentation de la température de 20°C à 100°C montre une diminution du seuil d'écoulement et de l'indice de consistance, en revanche une augmentation de l'indice d'écoulement est observée. La viscosité apparente de l'émulsion de l'huile de coupe-eau diminue lorsque la température augmente, elle est modélisée par l'équation d'Arrhenius. Les expériences ont montré que lorsqu'un taux de cisaillement constant est appliqué sur l'échantillon du mélange huile de coupe-eau à la température 20 °C, un comportement thixotrope est observé. Ce comportement est représenté par le modèle de Herschel-Bulkley modifié en introduisant un paramètre structurel (λ).

Mots-clé : Rhéologie, émulsion, seuil d'écoulement, paramètre structurel, thixotropie, température, viscosité

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Au cours des opérations d'usinage des pièces mécaniques, une quantité considérable de chaleur est générée, principalement en raison de la déformation plastique entre les pièces mécanique et l'outil de coupe [1,2]. En pratique les émulsions de l'huile de coupe sont utilisées dans le but de la lubrification et le refroidissement des outils de coupe. Ces émulsions d'huile de coupe produisent des effets positifs sur l'élimination de la chaleur entre l'outil de coupe et les pièces à usiner [2,3]. Le processus de coupe est généralement lubrifié par des mélanges d'eau potable et d'une huile minérale. En général, les émulsions d'huile de coupe se comportent comme des fluides non newtoniens et sont définies comme des matériaux qui présentent un comportement colloïdal et thixotrope [4].

Dans cet article l'effet de la température et du taux de cisaillement sur les propriétés rhéologiques d'une émulsion d'huile de coupe ont été étudiés afin de

fournir des informations utiles sur la lubrification et le refroidissement des outils de coupe pendant l'opération d'usinage des pièces mécaniques.

2. Matériels et méthodes

2.1.1. Préparation des échantillons

Les émulsions d'huile de coupe sont des mélanges d'eau potable et d'une huile minérale TASFLOUT 22-B. Cette huile contient, au préalable, un tensioactif sulfonate.

2.1.2. Moyens expérimentaux

La caractérisation rhéologique des émulsions de l'huile de coupe a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte de cisaillement imposée RS 600 en géométrie Cône-Plan (C60/T2° 60 mm de diamètre, 2 degrés d'angle, entrefer 105mm) disposant d'un système Peltier (TC501) de contrôle de température qui

permet d'avoir une réponse très rapide à tout changement de température. Pour limiter les effets d'évaporation pendant les mesures (changements de composition), une enceinte anti-évaporation est placée autour du dispositif de mesure.

2.1.3. Effet de la température sur l'écoulement d'une émulsion de l'huile de coupe

Les émulsions de l'huile de coupe sont connues par leur comportement fortement thixotropique. Nous avons soumis chaque échantillon à un pré-cisaillement de 100 s^{-1} pendant 60 s. Par la suite l'échantillon est laissé au repos à l'intérieur de la géométrie de mesure pendant 300 s. Cela permet à l'émulsion de retrouver, au moins partiellement, sa structure initiale. Cette opération est répétée avant chaque test. Après le temps de repos, un palier de vitesse montant de $0,01$ à 200 s^{-1} est imposé à l'échantillon avec une durée de chaque palier est de 30 s.

2.1.4. Effet du taux de cisaillement

Avant chaque test l'échantillon est laissé au repos, sous la géométrie de mesure pendant 300 s. Après le temps de repos, l'échantillon est cisailé pendant 120 s à différentes valeurs de vitesse de cisaillement de 50 à 250 s^{-1} à température constante de 20°C .

3. Résultats et discussions

3.1. Essais d'écoulement

L'effet de la température sur les propriétés rhéologiques d'une émulsion de l'huile de coupe a été étudié pour une concentration volumique d'huile de coupe de 60% dans la plage de température variant de 30°C à 100°C . La Figure 1 montre pour chaque température (30°C à 100°C) l'évolution de la contrainte de cisaillement et la viscosité apparente en fonction de

la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Le modèle d'Herschel-

Bulkley (Equation 1) est le plus adapté pour lisser l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour différentes températures.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Avec: τ_0 seuil d'écoulement en Pa, K indice de

consistance en Pa.s^n et n indice d'écoulement (-).

Les figures 2 et 3 montrent l'évolution du seuil d'écoulement, de l'indice de consistance et de l'indice d'écoulement de l'émulsion en fonction de la température. On observe sur la figure 2 une diminution linéaire du seuil d'écoulement en fonction de la température. Sur la figure 3 on remarque une diminution de l'indice de consistance et une augmentation de l'indice d'écoulement de l'émulsion ce qui signifié une fluidification de l'émulsion de l'huile de coupe.

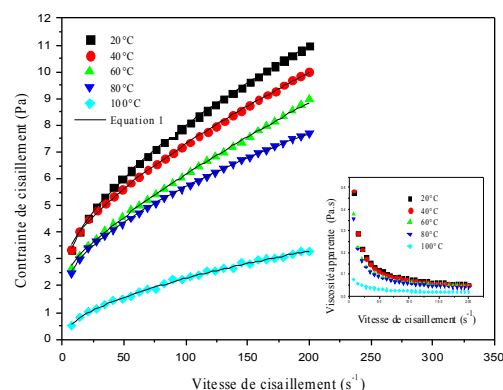


Figure 1 : Courbe d'écoulement de l'émulsion de l'huile de coupe (60% de l'huile) pour différentes températures.

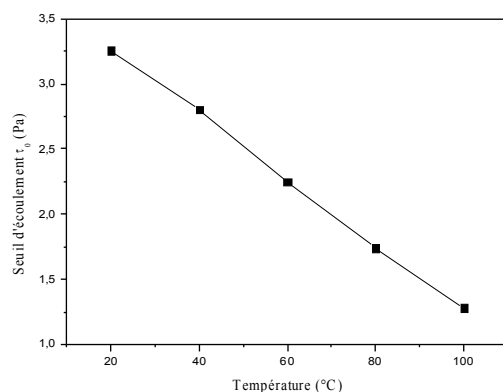


Figure 2 : Variation du seuil d'écoulement de l'émulsion 60% huile en fonction de la température.

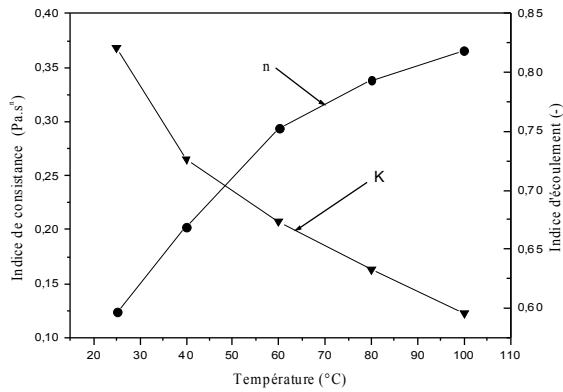


Figure 3 : Variation de l'indice d'écoulement et de l'indice de consistance de l'émulsion 60% huile en fonction de la température.

Sur la figure 1 on remarque une diminution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour chaque température est tend vers une valeur constante à un taux de cisaillement élevés, ce qui a été

appelée viscosité limite η_{Lim} [5]. La Figure 4 montre

que la viscosité limite d'émulsion de l'huile de coupe a diminué de 0,067 à 0,035 Pa.s avec l'augmentation la température de 257°K à 337°K. L'équation d'Arrhenius (Eq.2) a été utilisée afin de lisser l'évolution de la viscosité limite en fonction de la température

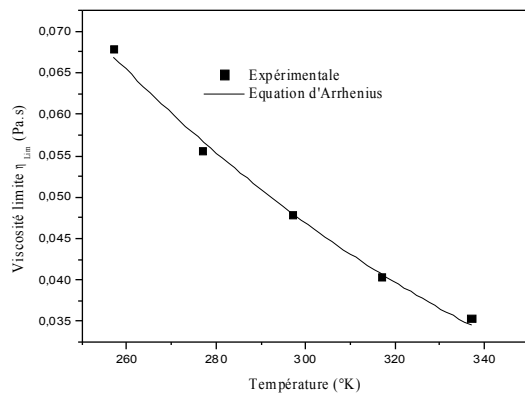


Figure 4 : Variation de la viscosité limite en fonction de la température (60% d'émulsion de l'huile de coupe).

$$\eta_{\text{Lim}} = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

Avec E_a : énergie d'activation; T : température absolue (°K), R : Constante universelle des gaz; A : constante. Pour notre cas $E_a = 0,07$ J/mol, $A = 0,56$.

3.2. Evolution de la viscosité apparente sous taux de cisaillement constant

La Figure 5 montre l'évolution de la viscosité apparente en fonction du temps pour des taux de cisaillement entre de 50 à 250 s^{-1} . Pour tous les taux de cisaillement on remarque une diminution sensible de la viscosité apparente avec le temps, en particulier dans les phases initiales de cisaillement et commence à se stabiliser et approche vers une valeur d'équilibre.

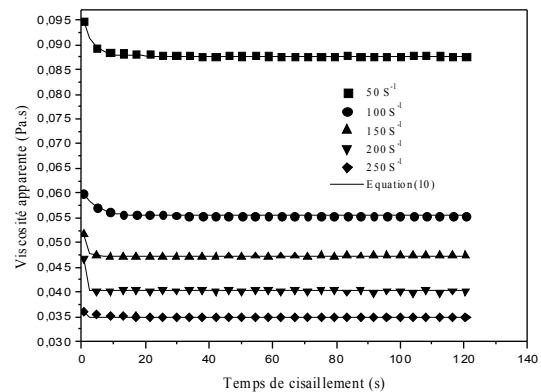


Figure 5 : Variation de la viscosité apparente de l'émulsion de l'huile de coupe en fonction du temps de cisaillement pour différents taux de cisaillement à 20°C

Pour modéliser le comportement structural de l'émulsion de l'huile de coupe, nous avons appliqué le modèle phénoménologique de Tiu et Boger[6], basé sur une approche proposée initialement par Moore [7] et améliorée par Cheng et Evans [8]. Le modèle de Tiu et Boger (1974) peut être présenté comme étant l'équation de Herschel-Bulkley modifiée pour tenir compte du changement de la structure à travers le paramètre structural (λ)

$$\tau(t) = \lambda(\tau_0 + K_1 \gamma^{n_1}) \quad (3)$$

Où les paramètres τ_0 , K_1 et n_1 sont évalués à partir

des données expérimentales. Le paramètre structural varie entre une valeur initiale $\lambda=1$, au début du cisaillement où le matériau est complètement structuré

jusqu'à une valeur d'équilibre $\lambda_e < 1$ où le matériau est complètement détruit. Tiu et Boger a utilisé une équation de la cinétique de seconde ordre développée par Petrellis et Flumerfelt [9] :

$$d\lambda/dt = -k_2(\lambda - \lambda_e)^2 \text{ Pour } \lambda > \lambda_e \quad (4)$$

Où k_2 est une fonction de la vitesse de cisaillement que l'on peut déterminer expérimentalement. k_2 est considéré comme une mesure du taux de destruction, c'est à dire du degré de thixotropie du fluide. Les constantes rhéologiques de l'équation (3)

τ_{y0} , K_1 et n_1 sont déterminées par les conditions de

cisaillement initiales où $\lambda = 1$ et $t = 0$. La Figure 6

montre l'évolution de la contrainte de cisaillement initiale en fonction du taux de cisaillement pour une émulsion de l'huile de coupe de 60%. La courbe a été modélisée par le modèle de Herschel-Bulkley, la valeur

du seuil apparent obtenu par extrapolation à $\gamma = 0$.

L'équation obtenue est :

$$\tau_{y0} = 0.547 + 0.6\gamma^{(0.49)}, R^2 = 0.994 \quad (5)$$

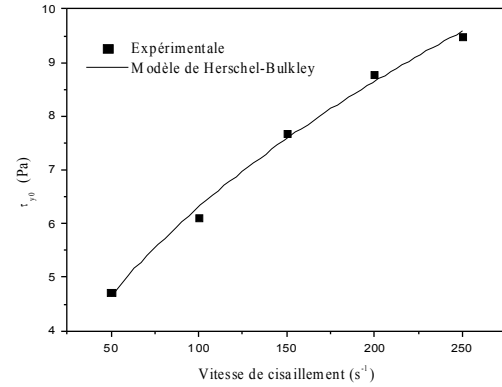


Figure 6 : Evolution de la contrainte de cisaillement initiale

(τ_{y0}) en fonction du taux de cisaillement.

Les paramètres de structure λ et λ_e sont écrits en

termes de viscosité apparente $\eta = \tau/\gamma$ pour obtenir la

valeur de k_1 . L'association de l'équation (3) avec l'expression de la viscosité apparente permet de déduire l'expression de λ :

$$\lambda = \eta\gamma\tau_{y0} + K_1\gamma^{n_1} \quad (6)$$

L'équation (6) est valide pour toutes les valeurs de λ . La combinaison de la différentiation de l'équation (6), par rapport au temps pour une vitesse de cisaillement constante, avec l'équation (4) permet d'écrire :

$$d\eta/dt = -a_1(\eta - \eta_e)^2 \quad (7)$$

Avec :

$$a_1 = k_2\gamma\tau_{y0} + K_1\gamma^{n_1} \quad (8)$$

L'intégration de l'équation (7) entre $\eta=\eta_0$ à $t=0$ et $\eta=$

η à $t=t$, à une vitesse de cisaillement constante

donne :

$$1\eta-\eta_e=1\eta_0-\eta_e+a_1t' \quad (9)$$

Pour déterminé la viscosité d'équilibre nous avons lisse les courbes de la figure 4 par l'équation (10)

$$\eta=\eta_e+\eta_0-\eta_e\exp(-\beta t) \quad (10)$$

L'équation (9) a été utilisée pour analyser la partie

linéaire du graphe $1\eta-\eta_e$ à t' pour différentes vitesses

de cisaillement appliquée. La figure 7 présentée cette partie linéaire des courbes de l'émulsion 60% de l'huile

de coupe dont la pente est égale à a_1 . Le résultat de la

représentation $1\eta-\eta_e$ à t' est alors utilisé pour définir la

relation entre a_1 et γ et par conséquent la relation entre

K_2 et γ .

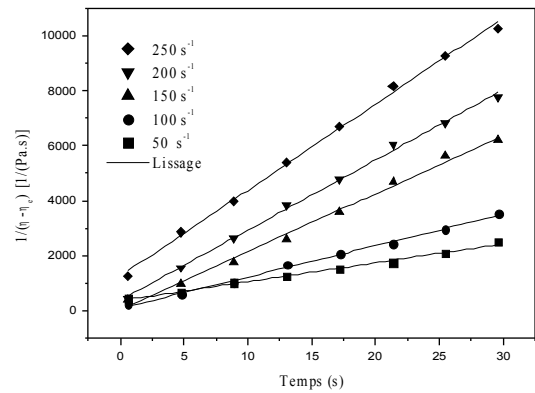


Figure 7 : Partie linéaire de la courbe $1\eta-\eta_e$ en fonction du temps de cisaillement t' , pour différentes vitesses de cisaillement

La figure 8 représente l'évolution des paramètres a_1 et

K_2 en fonction de la vitesse de cisaillement. Nous

avons trouvé que les deux paramètres a_1 et K_2

peuvent être corrélés par une loi de puissance suivant les expressions :

$$a_1=\alpha_1\gamma^{\beta_1} \quad (11)$$

$$k_2 = \alpha_2 \gamma \beta_2 \quad (12)$$

La valeur de λ_e est donnée par $\lambda_e = \eta_e \eta_0$, la figure 9

Avec :

$$\alpha_1 = 1,567 \pm 0,3; \beta_1 = 0,961 \pm 0,03$$

montre la variation de λ_e en fonction du taux de cisaillement. La courbe a été modélisée par le modèle de Herschel-Bulkley :

$$\lambda_e = 0,934 + 0,0142 \gamma^{(0,256)} \quad (13)$$

$$\alpha_2 = 0,965 \pm 0,1; \beta_2 = 0,460 \pm 0,03$$

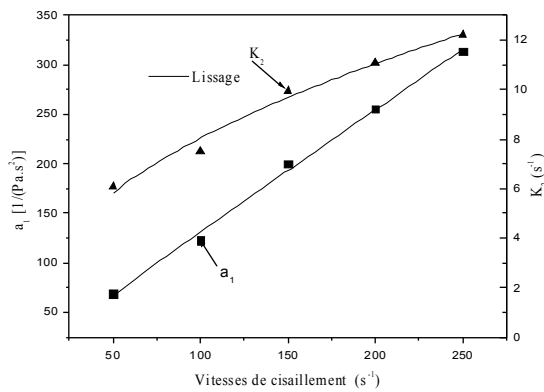


Figure 8 : Evolution des paramètres a_1 et K_2 en fonction de

la vitesse de cisaillement

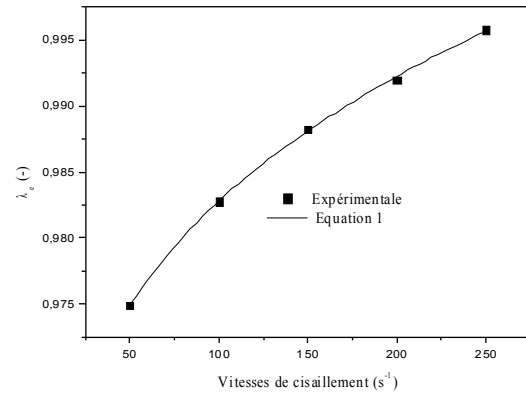


Figure 9: Variation de λ_e en fonction de la vitesse de cisaillement.

L'intégration de l'équation (4) entre $\lambda = 1$ à $t=0$ et $\lambda =$

λ_e à $t=\infty$ à une vitesse de cisaillement constante

donne :

$$\lambda = \lambda_e + 11(1 - \lambda_e) + K_2 t$$

(14)

La figure 10 montre l'évolution du paramètre structurel (λ) en fonction du temps de cisaillement pour différentes vitesses de cisaillement pour émulsion de l'huile de coupe de 60%. On observe sur la figure pour toutes les vitesses de cisaillement une diminution sensible du paramètre structurel avec le temps, en particulier dans les phases initiales de cisaillement et commence à se stabiliser et s'approche vers une valeur d'équilibre. La décroissance du paramètre structurel (λ) en fonction du temps de cisaillement pour une vitesse de cisaillement donnée confirme la déstructuration de la de l'émulsion.

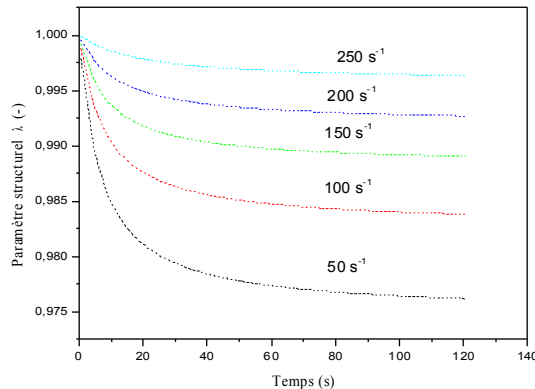


Figure 10: Evolution du paramètre structurel (λ) de l'émulsion de l'huile de coupe en fonction du temps de cisaillement pour différentes vitesses de cisaillement.

4. Conclusion

Dans cet article, l'effet de la température et du taux (Vitesse) de cisaillement sur le comportement rhéologique d'une émulsion d'huile de coupe ont été étudiés. Le modèle de Herschel-Bulkley, dont les paramètres dépendent de la de la température, a donné une bonne corrélation avec le comportement rhéologique de l'émulsion de l'huile de coupe. L'augmentation de la température provoque une diminution du seuil d'écoulement et de l'indice de consistance de l'émulsion, en revanche une augmentation de l'indice de la consistance est observée. La viscosité limite de l'émulsion de l'huile de coupe a

diminué lorsque la température augmente, et leur relation peut être modélisée par l'équation d'Arrhénius.

La viscosité apprenante de l'émulsion décroît très rapidement avec le temps et le taux (vitesse) de cisaillement et tend vers une valeur d'équilibre. Afin de prendre en compte l'évolution structurelle de cette émulsion, la loi rhéologique de Herschel- Bulkley a été modifiée par l'introduction d'une variable structurelle dépendant du temps.

5. Références

- [1] Bensadok, K., Benammar, S., Lapicque, F., Nezzal, G. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials.*, 152, 423–430 (2008).
- [2] Pottirayil, A., S Kailas, S.V., Biswas, S.K. Lubricity of an oil in water emulsion in metal cutting: The effect of hydrophilic/lyophobic balance of emulsifiers., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 384 323– 330 (2011).
- [3] Liu, J., Han, R., Zhang, L., Guo, H. Study on lubricating characteristic and tool wear with water vapor as coolant and lubricant in green cutting. *Wear.*, 262, 442–452 (2007).
- [4] Bnali L. Effet du vieillissement sur le comportement rhéologique et granulométrique des émulsions d'huile de coupe. *Rhéologie.*, 6, 31-37 (2004).
- [5] Hammadi, L., Ponton, A., Belhadri, M. Temperature effect on shear flow and thixotropic behavior of residual sludge from wastewater treatment plant. *Mechanics of Time-Dependent Materials, Springer.*, DOI:10.1007/s11043-012-9191-z (2012).
- [6] Tiu, C., Boger, D.V. Complete rheological characterisation of time dependent food products. *J. Texture Studies.*, 5, 329-338 (1974).
- [7] Moore, F. The rheology of ceramic and slip bodies. *Trans Br Ceram. Soc.*, 58, 470-494 (1959).
- [8] Cheng, D.H., Evans, F. Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. *Br. J. Appl. Phys.*, 16, 1599-1617 (1965).
- [9] Petrellis, N.C., Flumerfelt, R.W. Rheological behaviour of shear degradable oils: kinetic and equilibrium properties. *Canadian Journal of chemical Engineering.*, 51, 291-301 (1973).

[Abridged English version on last page]

Effect of Temperature and shear rate on rheological behaviour of a cutting oil-water emulsion

The effect of temperature and shear rate on rheological behavior of cutting oil emulsion was investigated in this work. The model of Herschel-Bulkley was used to fit the shear stress dependence of the shear rate for temperatures between 20°C and 100°C. The temperature increase induced not only a decrease in the yield stress and the consistency index of cutting oil emulsion but also an increase of the flow index of cutting oil emulsion. The temperature dependence of limit viscosity at high shear rate of the cutting oil emulsion was fitted by an Arrhenius equation. For constant shear rate applied on the cutting oil emulsion at 20°C a thixotropic behavior was observed and analyzed using a modified model of Herschel-Bulkley in which a structural parameter λ was included in order to account for time dependent effect.

Keywords: Yield stress; structural parameter; thixotropy, Cutting oil emulsion; Viscosity.

Etude du fluage et de la recouvrance d'une argile et d'une barbotine utilisées dans la céramique

L. Hammadi^{1,2}, N.Boudjenane², M.Mekkaoui², M. Belhadri², M. Bouhacina³

¹ *Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mascara, B.P. 763, Route de Mamounia, Mascara 29000, Algérie*

² *Laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes (LRTTFC), Faculté d'Architecture et de Génie civil, Département d'Hydraulique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO MB) B.P. 1505 Oran-EL-M'naouar 31000, Algérie*

³ *Société nouvelle de carreaux céramique (CERAMIR) R.N 22 Route de Sidi Hassini-Remchi B.P 312 Remchi, Algérie*

E-mail: hammadi7280@yahoo.fr

Résumé : Dans cet article, nous avons étudié l'effet du temps et de la concentration massique sur le comportement viscoélastique d'une argile et d'une barbotine utilisées dans la fabrication de la céramique de la société CERAMIR Algérie. Le comportement viscoélastique des matériaux étudiés durant la phase de fluage et de recouvrance en fonction de la concentration massique et du temps est modélisé par le modèle de Kelvin-Voigt. L'augmentation du temps de fluage-recouvrance, montre une augmentation lente de la viscosité newtonienne correspondant au régime permanent et de la complaisance élastique instantanée et retardée. En revanche l'augmentation de la concentration massique en argile provoque une augmentation rapide de la viscosité newtonienne correspondant au régime permanent et une diminution de la complaisance élastique instantanée et retardée.

Mots-clé : Argiles, Céramique, Complaisance, Fluage, Recouvrance, Viscosité

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les argiles sont couramment utilisées dans nombreuses applications industrielles, notamment dans la fabrication de la céramique [1,2], la fabrication des médicaments [3], le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques et la stabilisation des émulsions des huiles-eau [4,5]. L'étude des propriétés rhéologiques des argiles est importante dans l'application industrielle telle que les usines de construction de la céramique dans le but de déterminer les conditions favorables de fonctionnement des pompes, de résistance et de maniabilité. Ces propriétés rhéologiques dépendantes de la concentration en matière sèche [6], de la taille des

particules solides, de la température des argiles [7], du temps de stockage et du pH [8].

L'objectif principal de cette étude est d'aboutir à une caractérisation fine des propriétés rhéologiques d'une argile et d'une barbotine utilisées par la Société nouvelle de carreaux céramique de Remich, Algérie.

2. Matériels et méthodes

2.1.1. Préparation des échantillons

Une argile AGN (Argile de Nedroma) et une barbotine ont été récupérées de la Société nouvelle de carreaux céramique de Remich, Algérie sous forme de poudre. L'argile AGN sous forme de poudre est portée à l'étuve pendant 24 heures à 40°C pour la déshydrater,

puis broyée et passée au tamis de 80 μ m. Ensuite on mélange la poudre d'argile à la concentration voulue (30% et 60%), dans l'eau distillée. Pour assurer l'homogénéisation des argiles ; les suspensions obtenues sont agitées magnétiquement en continu pendant un temps minimal de 24 heures. Notons que la barbotine est mélangée dans l'eau distillée sans tamisage.

2.1.2. Moyens expérimentaux

Les essais du fluage et de recouvrance de l'argile AGN et de la barbotine ont été effectuée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte et vitesse imposées RS 600 en géométrie Cône- Plan (C60/T2° 60 mm de diamètre, 2 degrés d'angle, entrefer 105mm) en utilisant un système Peltier (TC501) de contrôle de température qui permet d'avoir une réponse très rapide à tout changement de température. Pour limiter les effets d'évaporation pendant les mesures (changements de composition), une enceinte anti-évaporation est placée autour du dispositif de mesure.

3. Résultats et discussions

3.1. Effet du temps du fluage et de la recouvrance

Cette étude a été effectuée en utilisant une barbotine à une concentration massique de 50% et une argile AGN à une concentration de 55% avec le protocole suivant : après un pré-cisaillement à 100 s⁻¹, pendant 60s suivant d'un repos de 120 s, on appliquant un palier de contrainte constante de 10 Pa ,dans le domaine de viscoélasticité linéaire, pour différentes durées (50 s, 150 s, 300 s et 700 s) tout en enregistrant l'évolution au cours du temps de la complaisance élastique durant la phase de fluage pendant chaque durée. A la fin de chaque phase de fluage, la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la complaisance élastique durant la phase de recouvrance pour différentes durées (50s, 150s, 300s et 700s). Les figures 1et 2 montrent l'évolution de la complaisance élastique de la barbotine et de l'argile AGN en fonction du temps.

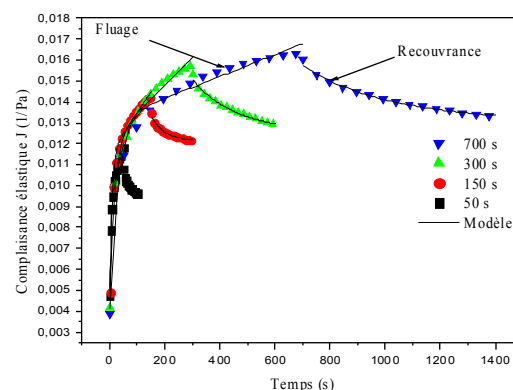


Figure 1 : Evolution de la complaisance élastique de la barbotine (50%) en fonction du temps.

L'analyse des résultats obtenus montre qu'un modèle analogue de Kelvin-Voigt généralisé -constitué par l'assemblage d'un liquide de Maxwell (amortisseur en série avec un ressort) et un certain nombre de solides de Kelvin-Voigt (amortisseur en parallèle avec un ressort) peut représenter de manière satisfaisante ce comportement viscoélastique

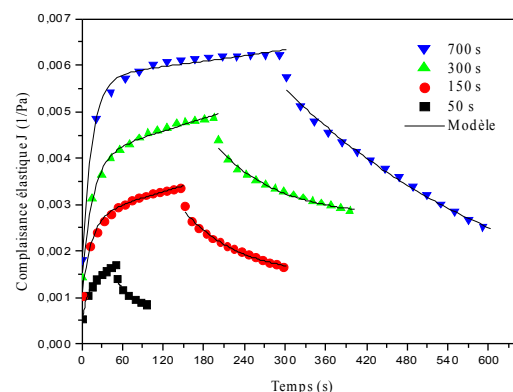


Figure 2 : Evolution de la complaisance élastique de l'argile AGN (55%) en fonction du temps.

La fonction fluage de ce modèle s'écrit alors :

$$JF = J_0 + t\eta_0 + i = 1Nj_i 1 - \exp(-t\theta_i) \quad (1)$$

$$\theta_i = J_i \eta_i \quad (2)$$

Rhéologie, Vol 13 (2008)

Où J_0 la complaisance élastique instantanée d, J_i la complaisance élastique retardée du $i^{\text{ème}}$ élément de Kelvin- Voigt, η_0 la viscosité newtonienne

correspondante au régime permanent, θ_i le temps de

retard , η_i la viscosité retardée et N le nombre de

solides de Kevin-Voigt, (pour notre cas $N=1$).

La recouvrance s'exprime par :

$$J_R = t_1 \eta_0 + i = 1N J_i \exp(-t/\theta_i) - 1 \exp(-t/\theta_i) \quad (3)$$

Où t_1 représente temps a l'fin de la phase de fluage

Les figures 3 et 4 présentent l'évolution des paramètres de fluage et de la recouvrance dans le temps. On observe sur les figures une augmentation de la complaisance élastique instantanée et retardée ainsi que de la viscosité newtonienne avec l'augmentation du temps. L'augmentation de la complaisance élastique instantanée, retardée et de la viscosité newtonienne de la barbotine et de l'argile AGN avec le temps indiquent le passage d'un régime viscoélastique à un régime visqueux.

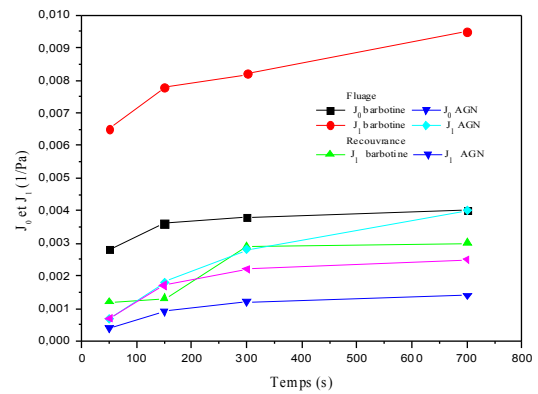


Figure 3 : Variation de la complaisance élastique instantanée J_0 et retardée J_i de la barbotine et de l'argile AGN dans le temps.

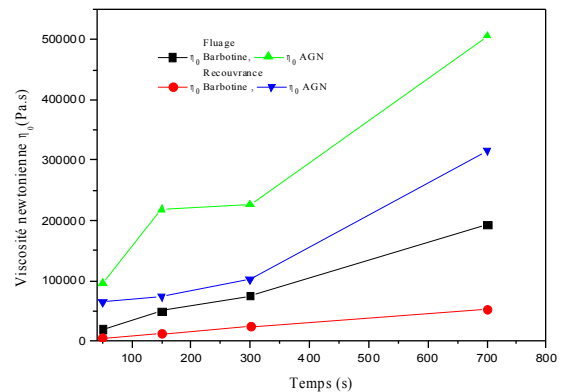


Figure 4 : Variation de la viscosité newtonienne de la barbotine et de l'argile AGN dans le temps.

3.2. Effet la concentration massique en argile sur la complaisance

L'effet de concentration massique sur la viscoélasticité a été effectuée uniquement pour l'argile AGN pour cinq concentrations massique (40% , 45% , 50%, 55% et 60%). Après un pré-cisaillement à 100 s^{-1} , pendant 60s suivie d'un repos de 120 s, en appliquant un palier

de contrainte constante $\tau=2 \text{ Pa}$ pour chaque

concentration massique pendant un temps $t=180$ secondes et en enregistrant l'évolution au cours du temps de la complaisance élastique pendant la phase de fluage, ou déformation par unité de contrainte,

($J(t) = \gamma(t)\tau$). Au bout de 180s la contrainte est ramenée

instantanément à zéro et on mesure la complaisance élastique pendant la phase de recouvrance pendant un temps de 180 s.

Les figures 5 et 6 montrant la variation de la complaisance élastique en fonction du temps pour différentes concentrations massique en argile. On observe sur les figures pour des faibles concentrations, la déformation de l'argile pendant la phase de fluage est beaucoup plus grande et le système relaxe rapidement pendant la phase de recouvrance, on peut expliquer ce phénomène par faibles liassions de la structure interne de l'argile par contre pour des fortes concentrations massique en argile la déformation pendant la phase de fluage devient faible et le système relaxe lentement dans ce cas les liassions de la structure interne de l'argile devient rigide. L'évolution complaisance élastique en fonction du temps pour différentes concentrations massique en argile a été corrélée en utilisant le modèle de Kelvin-Voigt généralisé (éqs. 1 et 3)

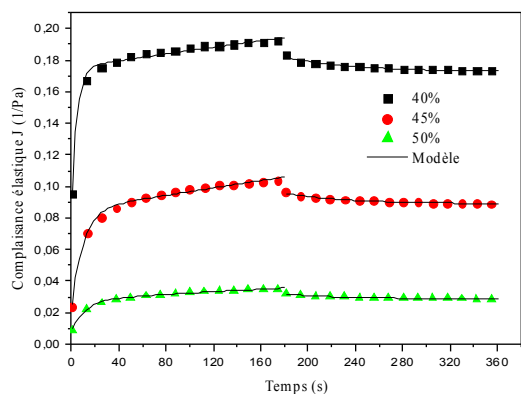


Figure 5 : Complaisance élastique en fonction du temps pour l'argile AGN pour une contrainte de 2 Pa (40%, 45% et 50%).

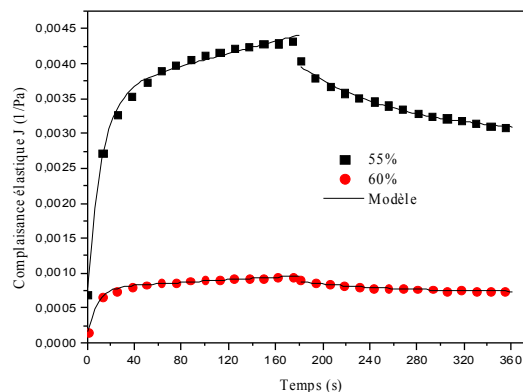


Figure 6 : Complaisance élastique en fonction du temps d'argile AGN pour une contrainte de 2 Pa (55% et 60%).

Pour quantifier l'effet de la concentration sur le comportement viscoélastique de l'argile AGN, nous avons calculé le taux de recouvrance atteint après l'annulation de la contrainte et la fin de relaxation de l'argile défini par [9] :

$$\Delta J = 100J_{180} - J(360)J(180) \quad (4)$$

La figure 7 représente la variation du taux de recouvrance ΔJ en fonction de la concentration

massique en argile AGN. On observe une augmentation brusque du taux de recouvrance autour de 50% en argile indiquant l'augmentation du régime viscoélastique.

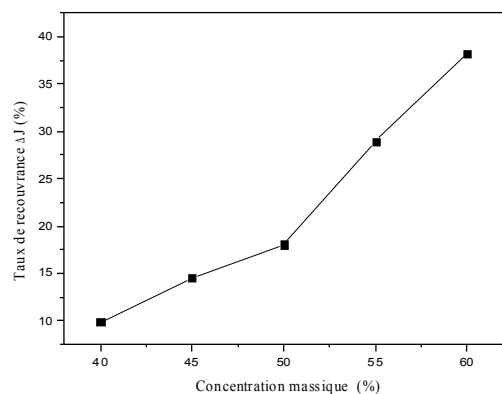


Figure 7 : Variation du taux de recouvrance en fonction de la concentration massique d'argile AGN.

La figure 8 montre une diminution de la complaisance élastique instantanée J_0 et retardée J_1 d'argile AGN avec la concentration massique. Par contre la figure 9 montre une augmentation de la viscosité newtonienne avec la concentration massique en argile. Quoique ces suspensions soient formées, initialement, de réseaux viscoélastiques, elles se désintègrent rapidement avec la concentration. On observe pour les fortes concentrations, une forte augmentation de la viscosité newtonienne : dans ce cas la contrainte 2 Pa est insuffisante pour déstructurer les liaisons des particules d'argile et la suspension ne coule pas.

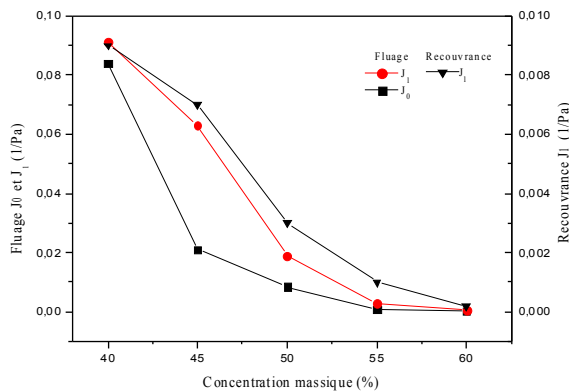
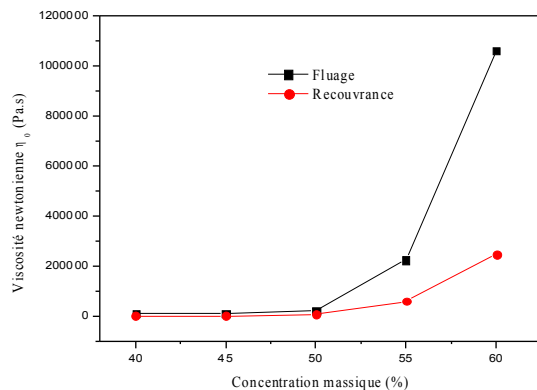
Figure 8 : Variation de la complaisance élastique instantanée J_0 et de la complaisance élastique retardée J_1 de l'argile AGN avec la concentration massique.

Figure 9 : Variation de la viscosité newtonienne d'argile AGN avec la concentration massique.

4. Conclusion

Les propriétés viscoélastiques d'une argile et d'une barbotine utilisées dans la fabrication de la céramique dans l'usine de céramique de Remchi Algérie à différents temps et concentrations massiques ont été étudiées. Le modèle de Kelvin-Voigt généralisé a été

choisi pour ajuster la dépendance de la complaisance élastique en fonction du temps pour des durées de fluage et de recouvrance variant entre 50s et 700s et des concentrations massiques variant entre 40 % et 60% en particules solides. L'augmentation du temps de fluage-recouvrance montre une augmentation lente de la viscosité newtonienne de l'argile et de la barbotine correspondant au régime permanent et de la complaisance élastique instantanée et retardée.

Pour un temps de fluage-recouvrance fixe l'étude a montré que l'augmentation de la concentration de 40% à 60% provoque une augmentation rapide de la viscosité newtonienne de l'argile AGN. L'étude a montré aussi une diminution de la complaisance élastique instantanée J_0 et retardée J_1 de l'argile AGN avec la concentration massique.

5. Références

- [1] Kaci, A., Chaouche, M., Andréani, P.A. Influence of bentonite clay on the rheological behaviour of fresh mortars. *Cement and Concrete Research.*, 41, 373-379 (2011).
- [2] Gridi-Bennadj, F., Lecomte-Nana, G.L., Bonnet, J.P., Rossignol, S., 2011. Rheological properties of montmorillonitic clay suspensions: Effect of firing and interlayer cations. *Journal of the European Ceramic Society.*
- [3] Abu-Jdayil, B. Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *International Journal of Mineral Processing.*, 98, 208-213 (2011).
- [4] Merino, I., Arévalo, L.F., Romero, F. Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives. *Waste Manag.*, 27, 1827-1844 (2007).
- [5] Nciri H., Benna-Zayani, M., Stambouli, M., Kbir-Arighuib, N., Trabelsi-Ayadi, M., Rosilio, V., Grossiord, J.-L. Influence of clay addition on the properties of olive oil in water emulsions. *Applied Clay Science.*, 43, 383-39 (2009).
- [6] Yıldız, N., Erol, M., Baran, B., Sarıkaya, Y., Çıllımlı, A. 1998. Modification of rheology and permeability of Turkish ceramic clays using sodium silicate. *Applied Clay Science.*, 13, 65-77 (1998).
- [7] Hammadi, L., Boudjenane, N., Mekkaoui, M., Belhadri, M., Bouhacina, M. Effet de la concentration massique sur le comportement rhéologique des argiles utilisées dans la fabrication de la céramique. *IV^{ème} SNMPE*, 15, 16 Mai 2012 Université M'Hamed Bougara Boumerdès, Algérie
- [8] Laribi, S., Grossiord, J.L., Kbir-arighuib, N. Effect of pH on the rheological behavior of pure and interstratified smectite clays. *Clays and Clay Minerals.*, 54, 29-37 (2006).
- [9] Moore, F. The rheology of ceramic and slip bodies. *Trans Br Ceram. Soc.*, 58, 470-494 (1959).

In this article, we studied the effect of time and the mass concentration on the viscoelastic behavior of clay and a slip used in the fabrication of ceramics by company CERAMIR Algeria. The model of Kelvin-Voigt Generalized has been successfully applied to fit the creep and recovery data and to analyze the viscoelastic properties of clay and the slip of ceramic. The increase in the time creep and recovery of the clay and slip of ceramic shows a slow increase of the Newtonian viscosity corresponding to steady and instantaneous elastic compliance and delayed. However the increase in the mass concentration of clay causes a rapid increase of the Newtonian viscosity corresponding to stationary regime and decreased the instantaneous and delayed elastic compliance.

Etude du fluage et de la recouvrance d'une argile et d'une barbotine utilisées dans la céramique

L. Hammadi^{1,2}, N.Boudjenane², M.Mekkaoui², M. Belhadri², M. Bouhacina³

¹ Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mascara, B.P. 763, Route de Mamounia, Mascara 29000, Algérie

²Laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes (LRTTFC), Faculté d'Architecture et de Génie civil, Département d'Hydraulique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO MB) B.P. 1505 Oran-EL-M'naouar 31000, Algérie

³ Société nouvelle de carreaux céramique (CERAMIR) R.N 22 Route de Sidi Hassini-Remchi B.P 312 Remchi, Algérie

E-mail: hammadi7280@yahoo.fr

Résumé : Dans cet article, nous avons étudié l'effet du temps et de la concentration massique sur le comportement viscoélastique d'une argile et d'une barbotine utilisées dans la fabrication de la céramique de la société CERAMIR Algérie. Le comportement viscoélastique des matériaux étudiés durant la phase de fluage et de recouvrance en fonction de la concentration massique et du temps est modélisé par le modèle de Kelvin-Voigt. L'augmentation du temps de fluage-recouvrance, montre une augmentation lente de la viscosité newtonienne correspondant au régime permanent et de la complaisance élastique instantanée et retardée. En revanche l'augmentation de la concentration massique en argile provoque une augmentation rapide de la viscosité newtonienne correspondant au régime permanent et une diminution de la complaisance élastique instantanée et retardée.

Mots-clé : Argiles, Céramique, Complaisance, Fluage, Recouvrance, Viscosité

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les argiles sont couramment utilisées dans nombreuses applications industrielles, notamment dans la fabrication de la céramique [1,2], la fabrication des médicaments [3], le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques et la stabilisation des émulsions des huiles-eau [4,5]. L'étude des propriétés rhéologiques des argiles est importante dans l'application industrielle telle que les usines de construction de la céramique dans le but de déterminer les conditions favorables de fonctionnement des pompes, de résistance et de maniabilité. Ces propriétés rhéologiques dépendantes de la concentration en matière sèche [6], de la taille des particules solides, de la température des argiles [7], du temps de stockage et du pH [8].

L'objectif principal de cette étude est d'aboutir à une caractérisation fine des propriétés rhéologiques d'une argile et d'une barbotine utilisées par la Société nouvelle de carreaux céramique de Remich, Algérie.

2. Matériels et méthodes

2.1.1. Préparation des échantillons

Une argile AGN (Argile de Nedroma) et une barbotine ont été récupérées de la Société nouvelle de carreaux céramique de Remich, Algérie sous forme de poudre. L'argile AGN sous forme de poudre est portée à l'étuve pendant 24 heures à 40°C pour la déshydrater, puis broyée et passée au tamis de 80µm. Ensuite on mélange la poudre d'argile à la concentration voulue (30% et 60%), dans l'eau distillée. Pour assurer l'homogénéisation des argiles ; les suspensions obtenues sont agitées magnétiquement en continu

pendant un temps minimal de 24 heures. Notons que la barbotine est mélangée dans l'eau distillée sans tamisage.

2.1.2. Moyens expérimentaux

Les essais du fluage et de recouvrance de l'argile AGN et de la barbotine ont été effectuée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte et vitesse imposées RS 600 en géométrie Cône- Plan (C60/T2° 60 mm de diamètre, 2 degrés d'angle, entrefer 105mm) en utilisant un système Peltier (TC501) de contrôle de température qui permet d'avoir une réponse très rapide à tout changement de température. Pour limiter les effets d'évaporation pendant les mesures (changements de composition), une enceinte anti-évaporation est placée autour du dispositif de mesure.

3. Résultats et discussions

3.1. Effet du temps du fluage et de la recouvrance

Cette étude a été effectuée en utilisant une barbotine à une concentration massique de 50% et une argile AGN à une concentration de 55% avec le protocole suivant : après un pré-cisaillement à 100 s^{-1} , pendant 60s suivant d'un repos de 120 s, on appliquant un palier de contrainte constante de 10 Pa ,dans le domaine de viscoélasticité linéaire, pour différentes durées (50 s, 150 s, 300 s et 700 s) tout en enregistrant l'évolution au cours du temps de la complaisance élastique durant la phase de fluage pendant chaque durée. A la fin de chaque phase de fluage, la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la complaisance élastique durant la phase de recouvrance pour différentes durées (50s, 150s, 300s et 700s). Les figures 1et 2 montrent l'évolution de la complaisance élastique de la barbotine et de l'argile AGN en fonction du temps.

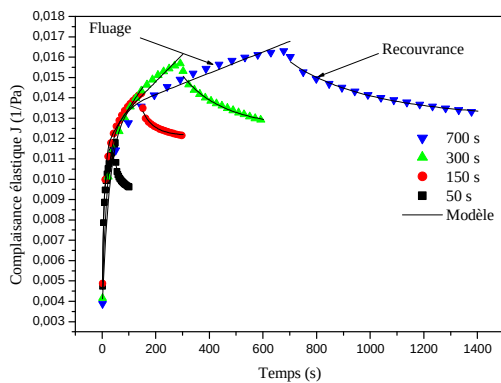


Figure 1 : Evolution de la complaisance élastique de la barbotine (50%) en fonction du temps.

L'analyse des résultats obtenus montre qu'un modèle analogique de Kelvin-Voigt généralisé -constitué par l'assemblage d'un liquide de Maxwell (amortisseur en série avec un ressort) et un certain nombre de solides de Kelvin-Voigt (amortisseur en parallèle avec un ressort) peut représenter de manière satisfaisante ce comportement viscoélastique

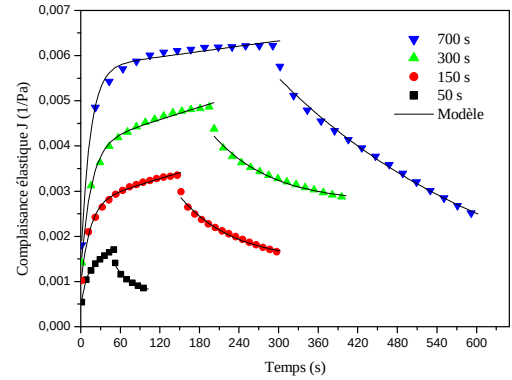


Figure 2 : Evolution de la complaisance élastique de l'argile AGN (55%) en fonction du temps.

La fonction fluage de ce modèle s'écrit alors :

$$J_F = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^N J_i \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right) \right] \quad (1)$$

$$\theta_i = \frac{J_i}{\eta_i} \quad (2)$$

Où J_0 la complaisance élastique instantanée, J_i la complaisance élastique retardée du $i^{\text{ème}}$ élément de Kelvin- Voigt, η_0 la viscosité newtonienne correspondante au régime permanent, θ_i le temps de retard, η_i la viscosité retardée et N le nombre de solides de Kevin-Voigt, (pour notre cas $N=1$).

La recouvrance s'exprime par :

$$J_R = \frac{t_1}{\eta_0} + \sum_{i=1}^N J_i \left[\exp\left(\frac{t_1}{\theta_i}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right) \quad (3)$$

Où t_1 représente temps a l'fin de la phase de fluage

Les figures 3 et 4 présentent l'évolution des paramètres de fluage et de la recouvrance dans le temps. On observe sur les figures une augmentation de la complaisance élastique instantanée et retardée ainsi que de la viscosité newtonienne avec l'augmentation du temps. L'augmentation de la complaisance élastique instantanée, retardée et de la viscosité newtonienne de la barbotine et de l'argile AGN avec le temps indiquent le passage d'un régime viscoélastique à un régime visqueux.

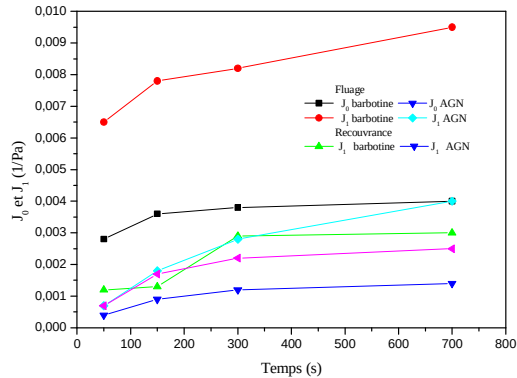


Figure 3 : Variation de la complaisance élastique instantanée J_0 et retardée J_1 de la barbotine et de l'argile AGN dans le temps.

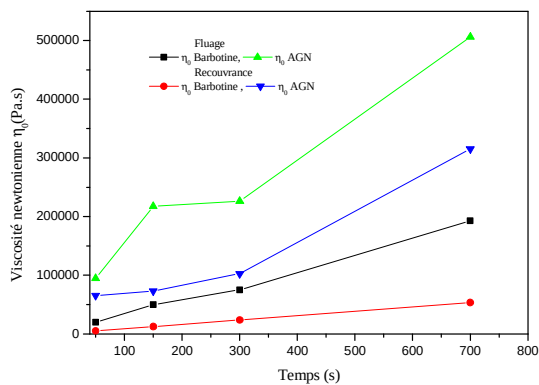


Figure 4 : Variation de la viscosité newtonienne de la barbotine et de l'argile AGN dans le temps.

3.2. Effet la concentration massique en argile sur la complaisance

L'effet de concentration massique sur la viscoélasticité a été effectuée uniquement pour l'argile AGN pour cinq concentrations massique (40%, 45%, 50%, 55% et 60%). Après un pré-cisaillement à 100 s^{-1} , pendant 60s suivie d'un repos de 120 s, en appliquant un palier de contrainte constante $\tau = 2 \text{ Pa}$ pour chaque concentration massique pendant un temps $t=180$ secondes et en enregistrant l'évolution au cours du temps de la complaisance élastique pendant la phase de fluage, ou déformation par unité de contrainte, ($J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau}$). Au bout de 180s la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la complaisance élastique pendant la phase de recouvrance pendant un temps de 180 s.

Les figures 5 et 6 montrant la variation de la complaisance élastique en fonction du temps pour différentes concentrations massique en argile. On observe sur les figures pour des faibles concentrations, la déformation de l'argile pendant la phase de fluage est beaucoup plus grande et le système relaxe rapidement pendant la phase de recouvrance, on peut expliquer ce phénomène par faibles liaisons de la structure interne de l'argile par contre pour des fortes concentrations massique en argile la déformation pendant la phase de fluage devient faible et le système relaxe lentement dans ce cas les liaisons de la structure interne de l'argile devient rigide. L'évolution complaisance élastique en fonction du temps pour différentes concentrations massique en argile a été corrélée en utilisant le modèle de Kelvin-Voigt généralisé (éqs. 1 et 3)

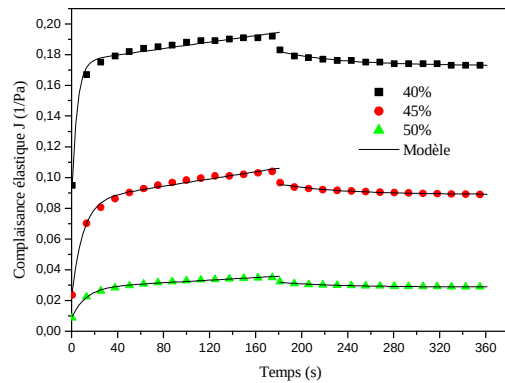


Figure 5 : Complaisance élastique en fonction du temps pour l'argile AGN pour une contrainte de 2 Pa (40%, 45% et 50%).

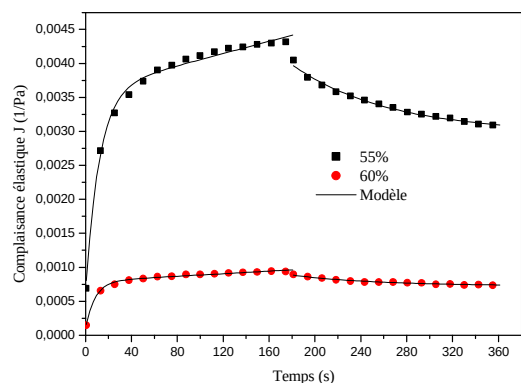


Figure 6 : Complaisance élastique en fonction du temps d'argile AGN pour une contrainte de 2 Pa (55% et 60%).

Pour quantifier l'effet de la concentration sur le comportement viscoélastique de l'argile AGN, nous avons calculé le taux de recouvrance atteint après l'annulation de la contrainte et la fin de relaxation de l'argile défini par [9] :

$$\Delta J = 100 \frac{J(180) - J(360)}{J(180)} \quad (4)$$

La figure 7 représente la variation du taux de recouvrance ΔJ en fonction de la concentration massique en argile AGN. On observe une augmentation brusque du taux de recouvrance autour de 50% en argile indiquant l'augmentation du régime viscoélastique.

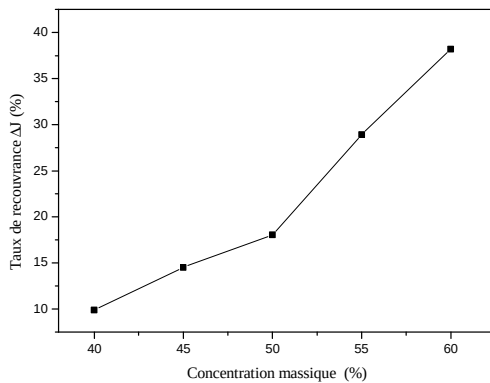


Figure 7 : Variation du taux de recouvrance en fonction de la concentration massique d'argile AGN.

La figure 8 montre une diminution de la complaisance élastique instantanée J_0 et retardée J_1 d'argile AGN avec la concentration massique. Par contre la figure 9 montre une augmentation de la viscosité newtonienne avec la concentration massique en argile. Quoique ces suspensions soient formées, initialement, de réseaux viscoélastiques, elles se désintègrent rapidement avec la concentration. On observe pour les fortes concentrations, une forte augmentation de la viscosité newtonienne : dans ce cas la contrainte 2 Pa est insuffisante pour déstructurer les liaisons des particules d'argile et la suspension ne coule pas.

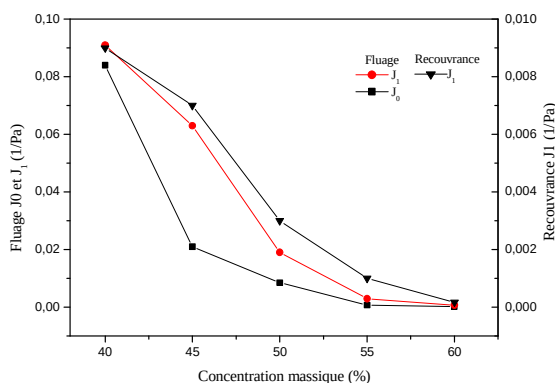


Figure 8 : Variation de la complaisance élastique instantanée J_0 et de la complaisance élastique retardée J_1 de l'argile AGN avec la concentration massique.

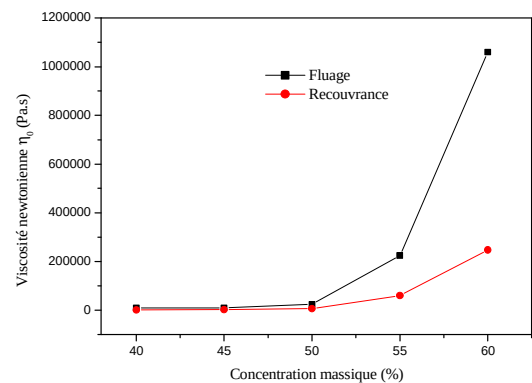


Figure 9 : Variation de la viscosité newtonienne d'argile AGN avec la concentration massique.

4. Conclusion

Les propriétés viscoélastiques d'une argile et d'une barbotine utilisées dans la fabrication de la céramique dans l'usine de céramique de Remchi Algérie à différentes temps et concentrations massiques ont été étudiées. Le modèle de Kelvin-Voigt généralisé a été choisi pour ajuster la dépendance de la complaisance élastique en fonction du temps pour des durées de fluage et de recouvrance variant entre 50s et 700s et des concentrations massiques variant entre 40 % et 60% en particules solides. L'augmentation du temps de fluage-recouvrance montre une augmentation lente de la viscosité newtonienne de l'argile et de la barbotine correspondant au régime permanent et de la complaisance élastique instantanée et retardée.

Pour un temps de fluage-recouvrance fixe l'étude à montré que l'augmentation de la concentration de 40% à 60% provoque une augmentation rapide de la viscosité newtonienne de l'argile AGN. L'étude à montré aussi une diminution de la complaisance élastique instantanée J_0 et retardée J_1 de l'argile AGN avec la concentration massique.

5. Références

- [1] Kaci, A., Chaouche, M., Andréani, P.A. Influence of bentonite clay on the rheological behaviour of fresh mortars. *Cement and Concrete Research.*, 41, 373-379 (2011).
- [2] Gridi-Bennadj, F., Lecomte-Nana, G.L., Bonnet, J.P., Rossignol, S., 2011. Rheological properties of montmorillonitic clay suspensions: Effect of firing and interlayer cations. *Journal of the European Ceramic Society.*
- [3] Abu-Jdayil, B. Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *International Journal of Mineral Processing.*, 98, 208-213 (2011).
- [4] Merino, I., Arévalo, L.F., Romero, F. Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives. *Waste Manag.*, 27, 1827-1844 (2007).

Rhéologie, Vol 13 (2008)

[5] Nciri H., Benna-Zayani, M. , Stambouli, M., Kbir-Arighuib , N. , Trabelsi-Ayadi, M., Rosilio, V., Grossiord, J.-L. Influence of clay addition on the properties of olive oil in water emulsions. *Applied Clay Science.*, 43, 383–39 (2009).

[6] Yıldız, N., Erol, M., Baran, B., Sankaya, Y., Çlaml, A 1998. Modification of rheology and permeability of Turkish ceramic clays using sodium silicate. *Applied Clay Science.*, 13, 65–77 (1998).

[7] Hammadi, L., Boudjenane, N. , Mekkaoui, M., Belhadri, M., Bouhacina, M. **Effet de la** concentration massique sur le comportement rhéologique des argiles utilisées dans la fabrication de la céramique. *IV^{ème} SNMPE, 15, 16 Mai 2012 Université M'Hamed Bougara Boumerdès, Algérie*

[8] Laribi, S., Grossiord, J.L., Kbir-arighuib, N. Effect of pH on the rheological behavior of pure and interstratified smectite clays. *Clays and Clay Minerals.*, 54, 29-37 (2006).

[9] Moore, F. The rheology of ceramic and slip bodies. *Trans Br Ceram. Soc.*, 58, 470-494 (1959).

[Abridged English version on last page]

In this article, we studied the effect of time and the mass concentration on the viscoelastic behavior of clay and a slip used in the fabrication of ceramics by company CERAMIR Algeria. The model of Kelvin-Voigt Generalized has been successfully applied to fit the creep and recovery data and to analyze the viscoelastic properties of clay and the slip of ceramic. The increase in the time creep and recovery of the clay and slip of ceramic shows a slow increase of the Newtonian viscosity corresponding to steady and instantaneous elastic compliance and delayed. However the increase in the mass concentration of clay causes a rapid increase of the Newtonian viscosity corresponding to stationary regime and decreased the instantaneous and delayed elastic compliance.

Mise en évidence expérimentale de l'instabilité de Rayleigh-Bénard dans le cas de fluides à seuil

Z. Kebiche* et T. Burghelea et C. Castelain

*Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, LTN UMR CNRS 6607
Polytech, La Chantrerie, rue Christian Pauc 44306 Nantes, cedex03
(auteur correspondant : zineddine.kebiche@univ-nantes.fr)

Résumé : De nombreux procédés industriels induisent un transfert de chaleur via la convection thermique. En dépit des larges et nombreuses applications associées aux fluides non newtoniens et plus particulièrement aux fluides viscoplastiques, les études de stabilité pour ces fluides restent très limitées, probablement à cause des difficultés liées au traitement des deux phases. L'objectif de cette étude est de mieux comprendre l'interaction entre une instabilité thermo-convective et les propriétés rhéologiques d'un fluide viscoplastique (Carbopol 980).

Mots-clé : convection Rayleigh Bénard, fluide à seuil.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

De nombreux procédés industriels induisent un transfert de chaleur via la convection thermique. En dépit des larges et nombreuses applications associées aux fluides non newtoniens et plus particulièrement aux fluides viscoplastiques, les études de stabilité pour ces fluides restent très limitées, probablement à cause des difficultés liées au traitement des deux phases. Dans les écoulements rencontrés dans les procédés (échangeurs, mélangeurs), la complexité du couplage entre les écoulements secondaires, les instabilités hydrodynamiques ou convectives et les propriétés rhéologiques non newtoniennes rendent les analyses relativement complexes. Afin de pouvoir découpler les phénomènes, la configuration que nous avons choisie d'étudier est la configuration académique de Rayleigh-Bénard associée à différents types de fluide. Cette configuration permettra de comprendre les phénomènes physiques en l'absence d'écoulement de base. Dans la configuration de Rayleigh-Bénard, l'origine de l'instabilité convective est due à un gradient vertical de température entre deux plaques horizontales qui induisent une force de poussée, caractérisée par le nombre de Rayleigh. L'équilibre entre les facteurs stabilisant et déstabilisant dans cette situation est décrit par le nombre de Rayleigh.

$$R_a = \frac{\alpha \Delta T \cdot g \cdot d^3}{\kappa \nu} \quad (1)$$

Où d est l'épaisseur de la couche du fluide, κ sa diffusivité thermique, ν sa viscosité cinématique, α le coefficient d'expansion thermique, ΔT la différence de températures entre les plaques et g l'accélération gravitationnelle. L'équation (1) n'est applicable que dans le cas d'un fluide à viscosité constante. Dans le cas des fluides à seuil, qui ont une viscosité qui dépend de la vitesse de cisaillement, une contrainte seuil, une transition solide fluide pouvant présenter une hystérésis, et un comportement rhéologique dans lequel il faut tenir compte du glissement, la construction d'un nombre de Rayleigh pour ce type de fluide devient complexe et nécessite l'utilisation du théorème de Buckingham Pi. L'écoulement de base correspond à un état statique purement conductif. Pour des fluides visqueux, tant que le nombre de Rayleigh est suffisamment petit, les forces de poussée ne peuvent pas vaincre les effets stabilisants de la diffusion visqueuse et thermique. A partir d'une valeur critique R_{ac} , l'équilibre est rompu et des rouleaux thermo-convectifs apparaissent (Figure 1). Dans le cas des fluides à seuil, le déclenchement des instabilités ne sera possible que si la force de poussée est suffisamment importante pour vaincre à la fois la contrainte seuil et les effets conjugués de dissipation thermique et visqueuse.

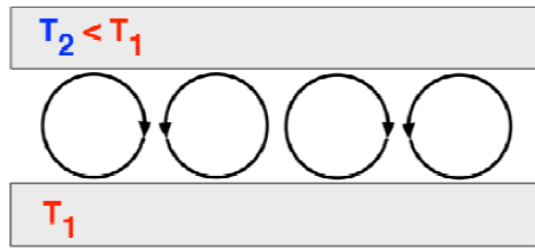


Figure 1 : Rouleaux convectifs de Rayleigh-Bénard

La configuration de Rayleigh-Bénard a été largement étudiée pour des fluides newtoniens et représente l'archétype du problème de stabilité, où la bifurcation primaire est supercritique. L'analyse détaillée de ces problèmes est présentée dans [1, 2 et 3]. Cependant la plupart des fluides rencontrés dans les procédés industriels (verres, industries alimentaires, chimiques, fabrication de bétons) ou ceux rencontrés en géologie (laves, manteaux terrestres) sont non newtoniens.

La plupart des fluides non-newtoniens ont une structure interne microscopique. Si la concentration de ces microstructures est suffisamment forte, la résistance à l'écoulement est importante et peut conduire à un matériau qui ne s'écoule plus en dessous d'une contrainte. Ces fluides sont appelés fluides viscoplastiques ou fluides à seuil. Pour de faibles contraintes, le matériau se comporte comme un gel élastique, voir comme un solide. Au-delà de la contrainte seuil, il s'écoule comme un fluide rhéofluidifiant. La contrainte seuil est communément considérée comme la contrainte de transition entre le comportement solide élastique et le comportement fluide visqueux. En ce qui concerne les fluides viscoplastiques, la configuration de Rayleigh-Bénard a reçu très peu d'attention. Le premier article qui a traité ce problème est celui de Zhang et al. [4], mais dans le cas d'un fluide de Bingham. L'écoulement de base est statique, et comme la viscosité est indéterminée dans les régions en dessous du seuil, les auteurs montrent dans ce cas, que l'analyse de stabilité basée sur l'approche par modes normaux, ne peut être utilisée.

Ils ont montré que l'écoulement est linéairement stable pour tous les nombres de Rayleigh. Ces résultats analytiques sont complétés par une modélisation numérique. Si des perturbations sont initialement imposées, les résultats numériques trouvés mettent en évidence la diminution des perturbations en un temps fini. Les auteurs montrent donc que les fluides viscoplastiques inhibent l'apparition de la convection lorsque le système est soumis à des perturbations infinitésimales, même si la contrainte seuil est faible. Ces conclusions ont été confirmées par des observations expérimentales de Rust et al. [5]. De récentes expériences ont mis en évidence la présence d'une instabilité pour les fluides ayant une contrainte seuil très faible, Abdelali et al. [6]. L'objectif de cette étude est d'étudier par voie expérimentale le déclenchement et développement éventuel de

l'instabilité dans le cas des fluides à seuil, pour la configuration académique de Rayleigh-Bénard. Ce travail passe au préalable obligatoirement par une caractérisation rhéologique fine, le choix d'un modèle le plus proche des propriétés du fluide, et la mise en place d'un dispositif expérimental permettant de détecter l'apparition de l'instabilité dès son déclenchement.

2. Présentation du dispositif expérimental, des techniques de mesure et du fluide utilisé

2.1. Présentation et caractérisation du fluide viscoplastique utilisé

La relation rhéologique entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement de ces fluides peut être linéaire ou non. Les fluides à seuil sont des fluides plastiques dont la structure tridimensionnelle rigide se rompt lorsque la contrainte de cisaillement dépasse une certaine valeur appelée contrainte seuil τ_c . L'écoulement de ces fluides ne se fait qu'à partir de cette contrainte. Le seuil de l'écoulement correspond à la force à appliquer pour séparer les chaînes moléculaires. Dès que l'on dépasse cette contrainte, la structure se rompt totalement et le fluide se comporte comme un vrai fluide visqueux. Si de nouveau la contrainte appliquée devient inférieure à la contrainte seuil la structure se reforme en un temps suffisamment court pour qu'on puisse le négliger. Plusieurs relations constitutives ont été proposées entre la contrainte et le taux de cisaillement de ces fluides (modèle de Bingham, de Herschel-Bulkley et plus récemment celui de Putz et Burghilea [7]). Les propriétés rhéologiques des solutions ont été étudiées en utilisant un rhéomètre HAAKE MARS (Modular Advanced Rheometer System). Le test rhéologique appliqué est la rampe linéaire de contrainte contrôlée (CS test). Le temps d'application de chaque rampe est de 2 secondes pour chaque valeur de contrainte appliquée sachant que cette dernière varie entre 0.002 Pa et 40 Pa (en montant) puis l'inverse (relaxation). La figure 2 représente les courbes d'écoulement en mode contrainte contrôlée pour un Carbopol 0.05 wt%, et plus particulièrement la relation entre la vitesse de cisaillement (valeurs absolues) et la contrainte appliquée. Pour les différentes concentrations de Carbopol 980 (de 0.05 wt% à 0.5 wt%) la vitesse de cisaillement suit la même allure en fonction de la contrainte appliquée. Le modèle rhéologique choisi est celui de Putz et Burghilea. On peut distinguer trois zones de variation citées par Putz and Burghilea [7]:

- Un état de déformation élastique solide: $\sigma < \sigma_1$ pour des faibles valeurs de contrainte appliquée, cette déformation est caractérisée par une dépendance contrainte-déformation linéaire.

- Un état de coexistence Solide-Fluide : $\sigma_1 < \sigma < \sigma_2$ caractérisé par une compétition entre la destruction et la reformation du gel
- Un état purement visqueux : $\sigma > \sigma_2$ caractérisé par une dépendance entre contrainte et déformation modélisée par une loi de puissance.

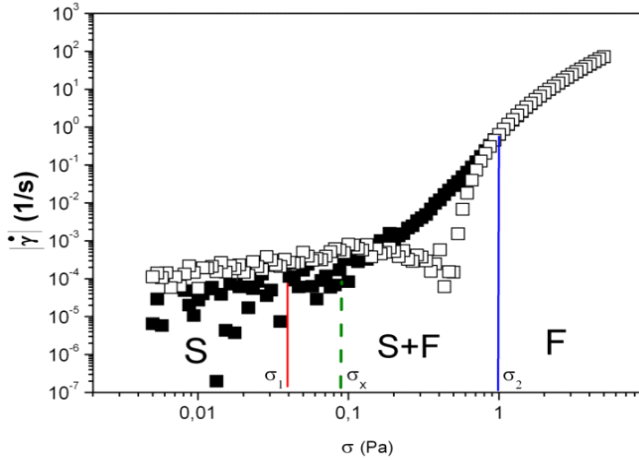


Figure 2 : Courbes d'écoulement en mode contrainte contrôlée pour une solution de Carbopol 0.05 wt% : Dépendance de la vitesse de cisaillement (valeurs absolues) avec la contrainte appliquée, les cubes pleins correspondent au test aller, les cubes vides correspondent au test retour, trait discontinu délimite l'état rhéologique, S : solide, F : fluide

Les mesures rhéologiques ont été faites pour six concentrations (0.05%-0.06%-0.075%- 0.08%-0.1%-0.11%). En analysant les courbes rhéologiques avec un modèle de type Herschel-Bulkley, les six concentrations présentent un comportement à seuil (Figure 3).

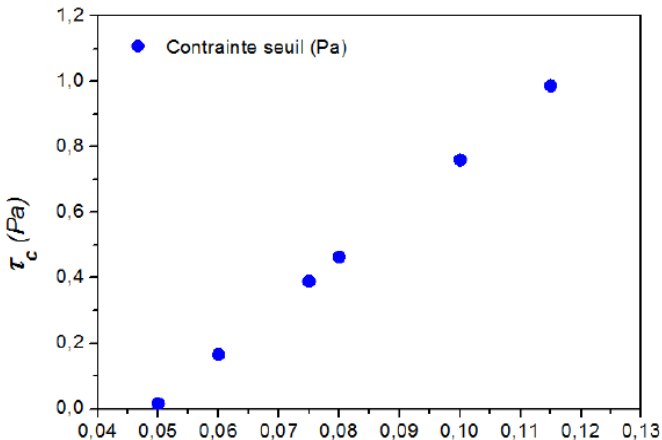


Figure 3 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la concentration en Carbopol

Concentration (% wt)	τ_c (Pa)
0,05	0,016
0,06	0,1652
0,075	0,389
0,08	0,4636
0,1	0,76
0,115	0,9858

Tableau 1 : Variation de la contrainte seuil avec la concentration

2.2. Présentation du dispositif expérimental et des techniques de mesure associées

Le dispositif expérimental a été réalisé complètement au sein du laboratoire. Il est représenté sur la figure 4. Il est constitué essentiellement d'une cavité contenant le fluide de dimensions intérieures 386 mm×186 mm×20 mm. Le fluide de travail est contenu dans une cellule de hauteur h, les plans extrêmes supérieur et inférieur sont isothermes aux températures T_0 et $T_0 + \Delta T_0$, la régulation de température est assurée à l'aide des résistances chauffantes sur la plaque inférieure. La partie haute de la cavité est refroidie grâce à une circulation d'antigel en régime turbulent, générée à l'aide d'un bain thermostaté.

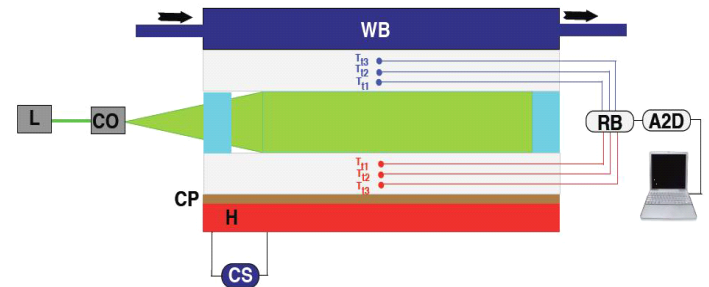


Figure 4 : Schéma représentatif du dispositif expérimental (L : laser, WB : circulation froide de l'eau, H : source chaude, A2D : convertisseur analogique numérique, R-B : boîte de référence, CP : plaque de cuivre pour l'homogénéisation de température.

Une fois le régime permanent établi, on commence à chauffer le fluide par le bas à l'aide de 3 résistances électriques de 8.3 Ω chacune. On fait varier le courant électrique de 0.5A à 2.3A de façon croissante puis décroissante. Pour s'assurer de l'homogénéité en température des plaques supérieures et inférieures, une cartographie infrarouge a été réalisée sur l'enceinte qui contient le fluide complexe, comme l'indique la figure 5.

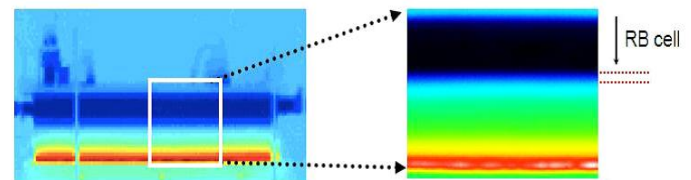


Figure 5 : Dispositif expérimental-cartographie infrarouge

Six thermocouples de type k sont insérés de part et d'autre de l'enceinte de fluide au niveau des plaques de polycarbonate. La plaque de polycarbonate positionnée entre la source froide et le fluide, ainsi que la plaque de polycarbonate et la plaque de cuivre positionnée entre la source chaude et le fluide, assurent l'uniformité des températures au niveau des points de contact entre le fluide et les plaques de polycarbonate comme illustré dans la cartographie infrarouge. Le fluide est ainsi soumis à des conditions limites de type température constante (température froide en haut et température chaude en bas). Les plaques de polycarbonate instrumentées de thermocouples, permettent une mesure du gradient de température au sein des plaques. Par extrapolation, la température pariétale fluide-plaque est obtenue sans perturber la zone de mesure.

La technique de visualisation est basée sur le suivi de particules de polyamide de $20\mu\text{m}$ de diamètre. Ces visualisations permettent d'observer les structures thermo-convectives et de réaliser la mesure des champs de vitesse. Le système de visualisation optique est constitué essentiellement (figure 4) :

- d'un laser (Ray Power 2000-DANTEC DYNAMYCS) avec une puissance maximale de 5 Watts
- d'une lentille cylindrique (THOR-LABS) qui transforme le faisceau laser cylindrique en une nappe laser verticale
- d'une lentille convergente qui focalise le faisceau laser sur la zone de visualisation
- d'une caméra (THOR-LABS) pour prendre des vidéos en temps réel
- d'un logiciel de post-traitement qui permet de remonter depuis la vidéo enregistrée avec la caméra jusqu'au tracé du gradient de vitesse (DPIV)

3. Présentation des résultats expérimentaux

Le dispositif expérimental et les techniques de mesures ont été validées en utilisant un fluide newtonien (Glycérine pure : Figure 6) avec les propriétés suivantes : $\alpha=5*10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\nu = 872*10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\kappa=1.37*10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $d=2\text{cm}$, $\Delta T=5.3^\circ\text{C}$ (correspond au gradient de température de la transition du régime conductif vers le régime convectif). Le nombre de Rayleigh critique calculé est $Ra_c=1774$ Ce résultat est en conformité avec la valeur théorique du Rayleigh critique $Ra_t=1708$ (erreur relative inférieure à 4%).

3.2. Essais avec le fluide à seuil Carbopol 980

Les essais réalisés pour six types de concentrations de Carbopol 980 (0.05%-0.06%-0.075%-0.08%-0.1%-0.11%) ont consisté à augmenter la différence de température imposée, à la mesurer une fois le régime thermique établi et à mesurer en parallèle les champs de vitesse.

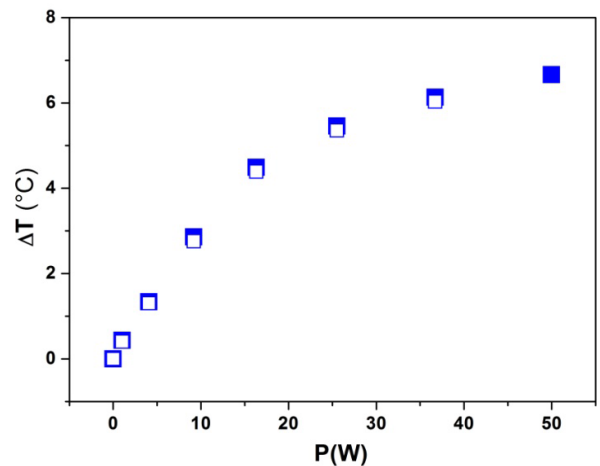


Figure 6 : Gradient de température en fonction de la puissance injectée pour la glycérine, les symboles pleins correspondent aux essais ascendants, les symboles vides correspondent aux essais descendants.

La figure 7 représente l'évolution du gradient de température en fonction de la puissance injectée pour différentes concentrations de Carbopol. En observant la figure 7, on constate que le phénomène physique est réversible (les points d'aller se confondent avec ceux du retour). Les courbes peuvent être décomposées en deux parties distinctes. Une première partie est linéaire. Le transfert thermique au sein du fluide est purement conductif. Le changement de pente de cette courbe indique que l'échange n'est plus uniquement conductif. Un nouveau mode de transfert de la chaleur qui apparaît (transfert convectif) et qui vient s'ajouter au transfert par conduction, ce qui engendre une diminution de la différence de température (la convection augmente l'homogénéisation de la température dans le fluide).

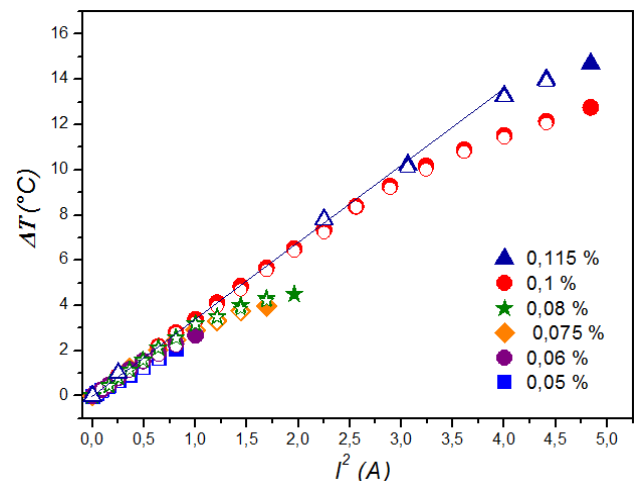


Figure 7 : Gradient de température en fonction de la puissance injectée, les symboles pleins correspondent aux essais ascendants, les symboles vides correspondent aux essais descendants.

Ce résultat est confirmé par l'observation et la mesure des champs de vitesse des structures convectives présentée sur la Figure 8. Par exemple, pour une concentration à 0.05 wt%, la formation des rouleaux de Rayleigh Bénard ne se fait pas dès l'apparition de

l'instabilité caractérisée par le changement de pente du gradient de température, mais progressivement jusqu'à aboutir à la forme finale.

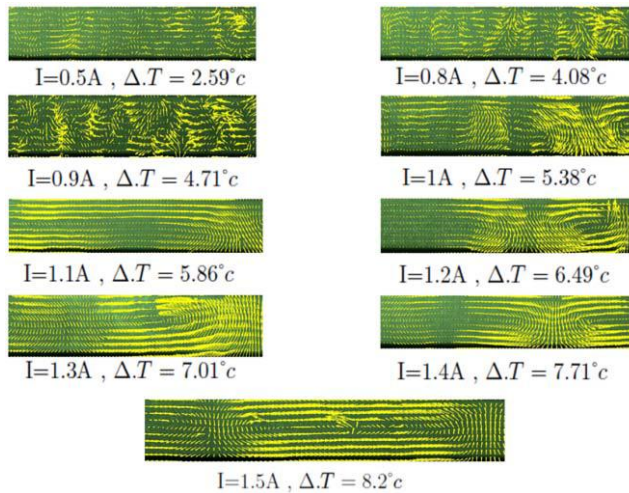


Figure 8 : Evolution des rouleaux de Rayleigh-Bénard dans le Carbopol 980 (0.05 wt%) en fonction de la puissance injectée.

5. Conclusion et perspectives

Alors que la bibliographie indiquait que la contrainte seuil empêche le développement de l'instabilité de Rayleigh-Bénard [8], les résultats expérimentaux mettent évidence l'apparition du mode convectif et que le phénomène est réversible en aller retour, et cela pour différentes concentrations de fluide. L'étape suivante va être de mesurer les champs de température dans le volume par utilisation de cristaux liquides, et aussi de regarder plus finement l'interaction entre le modèle rhéologique le plus pertinent et les gradients de vitesse présents dans la cavité. L'effet du glissement à la paroi sera aussi abordé.

Remerciements

Ces travaux ont bénéficié d'un financement dans le cadre de l'ANR blanche ThIM. Les auteurs souhaitent remercier Christophe Le Bozec pour le travail réalisé lors de la mise en route du dispositif expérimental.

Références

- [1] S. Chandrasekhar, Hydrodynamic and hydromagnetic stability (Clarendon Press, Oxford, 1961).
- [2] P.G. Drazin & H.W. Reid, Hydrodynamic stability, Cambridge University Press (1981).
- [3] E. L. Koschmieder, Bénard Cells and Taylor vortices, Cambridge University Press, (1993).
- [4] J. Zhang, D. Vola, I. Frigaard, Yield stress effects on Rayleigh-Bénard convection, J. Fluid Mech., **566**, 389-419, (2006).
- [5] A.C. Rust, N. Balmforth, and A.M. Jellinek, The nature of yield strength and effects on Rayleigh-Bénard convection, Geophysical Research Abstracts, **8**, 1173-1178 (1969).
- [6] Darbouli et al, Rayleigh-Bénard convection for viscoplastic fluids. Physics of Fluids, (2013)

[7] A. M.V.Putz, T. I.Burghlea *Rheologica Acta* **48**, 673-689 (2009).

[8] Weakly nonlinear viscoplastic convection (Neil J.Balmforth-Alison C.Rust, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics: Volume 158, Issues 1-3, May 2009, Pages 36-45*).

Experimental study of the Rayleigh-Bénard convection in a yield stress fluid

Abstract

An experimental investigation of the Rayleigh-Bénard convection in a yield stress fluid by combined local visualization of the flow fields and integral temperature measurements is presented. First, the experimental system and the measuring techniques are validated by conducting experiments with a Newtonian fluid (Glycerin). The classical continuous imperfect bifurcation to convective states is confirmed (Fig.6) and the critical Rayleigh number is found in a fair agreement with both theoretical prediction and previous experimental studies. Similar measurements were performed for Carbopol solutions at various concentrations (various yield stresses). For each of these yield stress fluids an imperfect bifurcation to convective states is found. As the rheological behaviour of the solutions is highly nonlinear and irreversible upon increasing/decreasing applied stresses this result is somewhat surprising. In spite of rheological nonlinearity and irreversibility of deformation states illustrated in Fig. 2 the reversibility of the bifurcation towards convective states in a Carbopol gel is preserved (Fig. 7). Future theoretical and numerical developments able to rationalise our experimental findings are needed. What is clear for now, however, is that Rayleigh-Bénard stability problem with elasto-viscoplastic fluids should be tackled via non-linear methods and, perhaps, a more sophisticated rheological picture of the solid-fluid transition in a yield stress fluid should be employed.

Rheological study of concentrated nanotube suspensions

R. Mezher, E. Abisset-Chavanne and F.Chinesta

Institut de Recherche GeM, Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noe, BP 92101, 44321 Nantes Cedex 3, France

Abstract: Suspensions involving nanoparticles - in particular nanofibers and nanotubes - are in much use in the development of functional materials. Thus in order to optimize the usage of these materials and their fabrication, it is essential to have a thorough knowledge of the microstructure and its evolution during the suspension flow. The study of such suspensions is divided into two parts: the diluted regime, where each particle can be described independently and whose modeling has been the object of many works; and the concentrated one where particle-particle interactions cannot be neglected and whose modeling is still problematic. In this paper we are interested in modeling the rheology of different concentrated suspensions of carbon nanotubes (CNT) dispersed in an epoxy matrix whilst applying a simple shear flow. The objective is to develop a model able to mirror the shear-thinning characteristics, while taking the cluster's microstructure evolution into account. A two-scale kinetic theory description of concentrated suspensions is then developed in order to address the effect of clusters, and their evolution, on the apparent rheology of the suspensions. An identification procedure is then proposed, based on experimental tests.

Keywords: concentrated suspensions, kinetic theory, carbon nanotubes, multi-scale model, numerical rheology

[Version abrégée en Français sur la dernière page]

1. Introduction

In order to improve the mechanical and thermal performances of a liquid, a solution is to introduce micro/nanoparticles that change its properties. A challenge is then to be able to predict the macro properties of the modified fluid that depends on the particles type, their concentration and the flow induced microstructure evolution. In this work the focus is made on the rheological properties induced by a more or less high concentration of rods in the suspending fluid [1].

Different approaches can be considered to derive such macroscopic properties of suspensions. The simplest way is to fit some power law constitutive equation at the macroscale as it is the scale of interest. However, this description is not based on the microstructure and does not take into account the possible evolution of it, as the aggregation/disaggregation of the rods in the case of concentrated suspensions. On the opposite, at the microscopic scale, direct simulations describing complex fiber-fiber interactions can be carried out in small enough representative volumes to describe such microstructure evolution. But, the derivation of macroscopic properties from this scale is not obvious.

A reasonable choice is then to study the concentrated suspension at the mesoscale, between fine (micro) and fast (macro) descriptions. Most of the models defined at this scale are based on the work of Advani and

Tucker, that first propose the use of the second-order orientation tensor of the suspension to describe its evolution [2]. This theory was first developed in the case of dilute suspension. When it comes to consider more concentrated suspensions, the main issue was to introduce the fiber-fiber interactions effect on the suspension kinematics.

Different proposals were made to take into account the consequence of these interactions. First, its randomizing effects were considered by Folgar and Tucker in [3] as well as the slower rotary velocity of the particles [4,5], and the not aligned final configuration [6,7,8]. However, even if these models give reasonable results compared to experimental observations, they remain quite phenomenological and introduce non-physical parameters. More, they loose their accuracy when the suspension concentration increases and when new microstructures, namely aggregates of particles, appear in the suspension.

In this work, we aim at defining a model at the mesoscale but based on the microscale, in order to avoid phenomenological terms in the final suspension evolution law. To do so, we use the kinetic theory framework to go from the micro- to the mesoscale. Thus, the approach used to build the model can be summed up in three points [1]: (i) the microstructure is defined at the microscale, via the introduction of different conformational parameters; its time evolution

is obtained by writing its mechanical equilibrium; (ii) a distribution function ψ is defined at the mesoscale, representing the fraction of particles exhibiting a certain conformation present in the suspension at a certain position and a certain time; by definition, this function contains all the information about the microstructure; (iii) the macroscopic properties of the suspension are calculated based on the moments of ψ .

This approach allows addressing the system at the macroscale while keeping the fine physics through a number of conformational coordinates introduced for describing the microstructure and its time evolution. In fact, the main simplicity of kinetic theory approaches is that it ignores the individuality of the entities (fibers, molecules...) by introducing the function ψ [9].

In this work, this approach is used to derive the evolution of the rheological properties of suspensions, namely the viscosity. Indeed, such information is crucial to perform accurate simulation of forming processes involving reinforced fluids. To do so, we first apply the described approach in order to derive the extra-stress tensor due to the presence of particles -here carbon nanotubes (CNT)- in a suspending fluid, from which the viscosity will be calculated. The identification of the material parameters introduced in the model is then performed, based on experimental results obtained at the University of Cambridge [10].

2. Rods suspensions modeling

Depending on the concentration, the suspensions involving rods present different morphologies. When the concentration is dilute enough, the microstructure can be described by tracking a population of rods that move with the suspending fluid and orient according to the Jeffery's equation [11]. In that case the motion and orientation of each fiber is assumed decoupled from the others. When the concentration increases, fiber-fiber interactions occur leading to the formation of clusters of entangled particles.

In the following, the two-scales approach described in the introduction is first applied to dilute suspensions in order to illustrate the approach and demonstrate its simplicity. We then move to more concentrated suspensions and introduce the notion of rods aggregates, also called clusters. For each kind of suspension, the macroscopic extra-stress tensor due to the presence of the rods and the clusters in the suspending fluid is derived.

2.1 Dilute suspensions

When the concentration of particles in the suspension is low enough, each particle can be described independently from the others. At the microscale, each nanotube is modeled as a rigid segment joining two

opposite beads. Its orientation is defined by the unit vector $\mathbf{p}$. The hydrodynamic force due to the flow is applied on the beads.

Considering the rods inertialess, the moment balance leads to the Jeffery's equation for infinite aspect ratio ellipsoids:

$$\dot{\mathbf{p}} = \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{p} - (\mathbf{p}^T \cdot \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{p}) \cdot \mathbf{p} \quad (1)$$

where $\mathbf{v}$ is the fluid velocity.

Starting from this model we define at the mesoscale the distribution function $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$, given the fraction of rods that at position $\mathbf{x}$ and time t are oriented in the direction $\mathbf{p}$ [1]. The evolution of this distribution function is governed by the Fokker-Planck equation:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\mathbf{v} \cdot \psi) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\dot{\mathbf{p}} \cdot \psi) = 0 \quad (2)$$

where $\dot{\mathbf{p}}$ is defined by equation (1).

At the macroscopic scale the orientation distribution function is substituted by its second moment $\mathbf{a}$, the second order orientation tensor:

$$\mathbf{a} = \int_{S(0,1)} \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3)$$

Taking the derivatives of equation (3) and using equation (1), we obtain the equation governing the evolution of $\mathbf{a}$:

$$\dot{\mathbf{a}} = \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{a} \cdot (\nabla \mathbf{v})^T - 2 \mathbf{A} : \nabla \mathbf{v} \quad (4)$$

where $\mathbf{A}$ is the fourth order moment of the distribution.

Finally, the stress tensor $\boldsymbol{\tau}$ is defined as the addition of the suspending medium contribution $\boldsymbol{\tau}^F$ and the contribution due to the force applying on the rods $\boldsymbol{\tau}^R$. This last contribution is the sum of the contributions of all the rods present in the suspension and results:

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}^F + \boldsymbol{\tau}^R = 2\eta \mathbf{D} + 2\eta N_p (\mathbf{D} : \mathbf{A}) \quad (5)$$

where $\mathbf{D}$ is the strain rate tensor (symmetric part of the velocity gradient).

2.2 Concentrated suspensions: rigid cluster modeling

When the concentration of the suspension is high enough, sort of clusters composed of entangled rods are observed experimentally. In two dimensions, these clusters can be sketched as entangled aggregates of N rods.



Figure 1: Aggregates of carbon nanotubes

First, we consider rigid aggregates, meaning that there is no relative motion between the rods inside the aggregates. Only the hydrodynamic forces act on each rod. Then, at the microscale, by writing the equilibrium of the N rods constituting the cluster, we can derive the rotation rate $\boldsymbol{\omega}$ of the rigid 2D cluster:

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \times (\nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{p}_i)}{N} \quad (6)$$

where $\times$ denotes the cross product. The angular velocity of rod j reads:

$$\dot{\mathbf{p}}_j = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{p}_j = \frac{\left(\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \times (\nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{p}_i) \right) \times \mathbf{p}_j}{N} \quad (7)$$

At the mesoscale, the cluster is no more represented by the N discrete rods studied individually but by the function $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ representing the distribution of the rods in the aggregate at time t and position $\mathbf{x}$. The discrete sum is then substituted by the corresponding integrals weighted with the distribution function ψ .

The rotation velocity of each rod constituting the cluster, and then the one of the cluster results:

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{p} \quad (8)$$

with

$$\mathbf{W} = \boldsymbol{\Omega} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{a} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{D} \quad (9)$$

where $\boldsymbol{\Omega}$ is the skew-symmetric part of the velocity gradient.

Thus, the kinematics of a unique cluster can be described by the evolution of $\mathbf{a}$:

$$\dot{\mathbf{a}} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{a} \cdot \mathbf{W}^T \quad (10)$$

Finally, in order to derive the extra-stress tensor due to the presence of rigid clusters in the suspension, it is necessary to consider an entire population of clusters. As a cluster rotation only depend on its orientation tensor $\mathbf{a}$, a microstructure involving suspensions of rigid clusters can be represented by a distribution function $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{a}, t)$, giving the fraction of clusters that

at a position $\mathbf{x}$, and time t , have a configuration described by $\mathbf{a}$.

The extra-stress tensor $\boldsymbol{\tau}^R$, due to the presence of several rigid clusters in the suspension, then writes:

$$\boldsymbol{\tau}^R = 2 N_p \int_A (\mathbf{D} \cdot \mathbf{a} - \mathbf{F} \cdot \mathbf{a}) \Psi(\mathbf{a}) d\mathbf{a} \quad (11)$$

where A is the domain in which $\mathbf{a}$ takes values, $\mathbf{F} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{a} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{D}$, and N_p is the particle number, related to the rods geometry and concentration [1].

However, this description of rigid clusters, with no relative motion of the rods inside the aggregate can become inaccurate when the hydrodynamic forces increase. Indeed, in this case, one can easily imagine that these forces will tend to deform the cluster and even disaggregate it. In this case, the relative motion between the different rods constituting the cluster cannot be neglected anymore. This is why we now consider the more realistic case of deformable clusters.

2.3 Concentrated suspensions: deformable cluster modeling

At the microscopic scale the treatment of rods involved in a deformable cluster is similar to the one considered in the case of a dilute suspension, but now hydrodynamic forces are no more the unique forces applied on the beads. We consider a second force due to the rods entanglements. This force is assumed scaling with the difference between the rigid motion velocity (the one that the bead would have if the cluster would be rigid) and the real one. The moment balance of the rod now leads to the following rod rotary velocity:

$$\dot{\mathbf{p}} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \dot{\mathbf{p}}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \dot{\mathbf{p}}^R \quad (12)$$

where $\dot{\mathbf{p}}^J$, stands for the Jeffery's rotary velocity defined in equation (1), and $\dot{\mathbf{p}}^R$ stands for the rigid cluster rotary velocity defined in equation (8).

The parameter α represents the competition between the effect of the hydrodynamic forces and the ones due to the rods entanglements. Indeed, if $\alpha \ll 1$ the hydrodynamic forces effect is larger than the one due to the entanglements and then rods in the cluster experience flow induced orientation. Thus, rods tend to behave as they are in a dilute suspension, obeying the Jeffery's model. On the contrary, if $\alpha \gg 1$ the entanglements effect is much larger than the hydrodynamic forces and then the cluster behaves as a rigid one.

Starting from this microscopic description, we can now derive a mesoscopic description characterized by the distribution function $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ and its associated orientation tensor $\mathbf{a}$. The time derivative of the orientation tensor writes:

$$\dot{\mathbf{a}} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \dot{\mathbf{a}}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \dot{\mathbf{a}}^R \quad (13)$$

where $\dot{\mathbf{a}}^J$ is given by equation (4) and $\dot{\mathbf{a}}^R$ is given by equation (10).

To represent all the clusters involved in the suspension, we define again the distribution function $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{a}, t)$. Finally the extra-stress tensor associated to those clusters writes:

$$\boldsymbol{\tau}^r = 2N_p \left(\frac{1}{1+\alpha} \cdot \boldsymbol{\tau}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \boldsymbol{\tau}^R \right) \quad (14)$$

where

$$\boldsymbol{\tau}^J = \int_A (\mathbf{A} : \mathbf{D}) \Psi(\mathbf{a}) d\mathbf{a} \quad (15)$$

$$\boldsymbol{\tau}^R = \int_A (\mathbf{D} \cdot \mathbf{a} - \mathbf{F} \cdot \mathbf{a}) \Psi(\mathbf{a}) d\mathbf{a}$$

2.4 Elasticity of the aggregates

The model we just derived is purely viscous. Therefore, it cannot account for the elastic component evidenced during classical rheological experiments on such suspensions [10]. To account for this elasticity, we introduce in the model a elastic mechanism at the aggregates scale.

At the microscale, observations show that, during a simple shear flow, the deformable aggregates rotate with the flow and stretch. When the flow stops stretching relaxes and a reference configuration is recovered. This relaxation mechanism depends on the stretching duration. Indeed, if the aggregate has undergone a short-time deformation, it will come back to its initial conformation. However, if the deformation state has been prolonged, the cluster will experience internal reconfigurations and will not come back to its initial conformation but to one close to the deformed state. To introduce this “aggregate” elasticity in the model, an extra-term is added in the evolution equation of $\mathbf{a}$:

$$\dot{\mathbf{a}} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \dot{\mathbf{a}}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \dot{\mathbf{a}}^R - \beta^e \cdot (\mathbf{a} - \mathbf{a}^r) \quad (16)$$

where β^e is the elasticity coefficient that depends on α (it vanishes in the two limit cases $\alpha = 0$ and $\alpha = \infty$).

The reference conformation $\mathbf{a}^r$ is built by considering a fading memory function that takes into account the deformation history experienced by the cluster.

In the model, the cluster conformation is described by the tensor $\mathbf{a}$ whose eigenvalues can be used to evaluate the cluster stretching. Assuming $\mathbf{a}_\tau$ known at times $\tau \leq t$ we can calculate the previous stretching states of the cluster by:

$$\mathbf{a}_\tau = \mathbf{R}_\tau^T \cdot \boldsymbol{\Lambda}_\tau \cdot \mathbf{R}_\tau \quad (17)$$

We then define the equilibrium stretching state $\boldsymbol{\Lambda}_t^r$ that the cluster tries to recover at time t as:

$$\boldsymbol{\Lambda}_t^r = \int_0^t m(t-\tau) \cdot \boldsymbol{\Lambda}_\tau d\tau \quad (18)$$

where $m(t-\tau)$ is a memory function [12] [13] which decreases as $t-\tau$ increases. Here we consider the memory function:

$$m(t-\tau) = e^{-\frac{-(t-\tau)}{\lambda}} \quad (19)$$

where λ is the relaxation time (the characteristic time of the elastic recover).

Finally, the equilibrium configuration at time t , $\mathbf{a}_t^r$, is obtained by applying:

$$\mathbf{a}_t^r = \mathbf{R}_t^T \cdot \boldsymbol{\Lambda}_t^r \cdot \mathbf{R}_t \quad (20)$$

In steady shear flows the elasticity vanishes because at long time the reference orientation coincides with the actual one.

2.5 Clusters interactions

In concentrated regimes clusters interact hydrodynamically and tend to randomize the orientation distribution. To mimic this randomizing effect, a fourth term is added in the right hand side of equation (16):

$$\dot{\mathbf{a}} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \dot{\mathbf{a}}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \dot{\mathbf{a}}^R + \beta^r \cdot \left(\mathbf{a} - \frac{\mathbf{I}}{2} \right) \quad (21)$$

where $\mathbf{I}$ is the unit matrix and β^r accounts for these randomizing effects. These effects are weighted by $1/(1+\alpha)$ because randomizing effects cannot apply on the rigid component of the orientation tensor.

3. Identification of the model parameters

To validate the proposed model we are considering the experimental results obtained at Cambridge and reported in [3] for different concentrations of CNTs in simple shear flow. We are considering a mono-disperse clusters population characterized by an isotropic initial state. This fact avoids the necessity of solving the Fokker-Planck equation for calculating the clusters distribution. Eq. (21) suffices for describing the whole evolution of the microstructure from which the stress can be evaluated.

3.1 Experimental data used for the identification

The suspending fluid is an epoxy resin of viscosity $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. The evolution of the viscosity η with the shear rate $\dot{\gamma}$ for different concentrations is represented on figure 1.

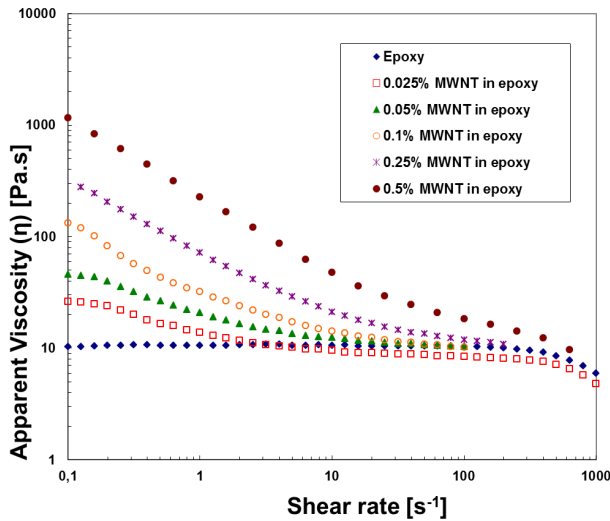


Figure 1: Experimental evolution of viscosity with shear rate

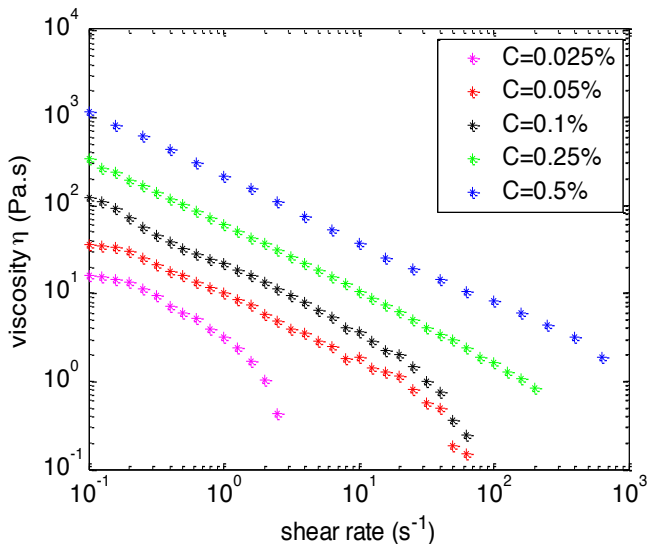


Figure 2: Viscosity due to the presence of CNTs

By subtracting the base fluid (epoxy resin) viscosity to all the curves we obtained the contribution of the clusters to the viscosity (Figure 2) that will be used in the fitting process.

3.2 Identification approach

In simple shear flows the flow velocity is given by $\mathbf{v}^T = (\dot{\gamma}y, 0)$. As mentioned above elasticity effects vanish and the evolution of the cluster conformation reduces to:

$$\dot{\mathbf{a}} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \dot{\mathbf{a}}^J + \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \dot{\mathbf{a}}^R + \beta^r \cdot \frac{1}{1+\alpha} \cdot \left(\mathbf{a} - \frac{\mathbf{I}}{2} \right) \quad (22)$$

The apparent viscosity due to the presence of the aggregates writes:

$$\eta = \frac{\tau_{12}^r}{\dot{\gamma}} \quad (23)$$

where τ_{12}^r represents the shear stress due to the clusters presence (14).

Once the steady state is reached the extra-viscosity that depends on N_p , α and β^r results:

$$\eta = 2N_p \left[\frac{\alpha}{\alpha+1} a_{11}(1-a_{11}) + \frac{1}{1+\alpha} a_{12}^2 \right] \quad (24)$$

where a_{11} and a_{12} are the components of the steady state conformation tensor $\mathbf{a}$.

For the fitting purposes we use a classical minimization algorithm in order to identify the three parameters: the cluster's softness α , the particle number N_p and the coefficient β^r .

Remarks:

- Coefficients α and β^r are assumed to be roughly independent of the CNTs concentration. On the contrary the particle number N_p is expected to depend on it.

- The coefficient β^r does not appear explicitly in the expression of the viscosity but it determines the steady state conformation, that is a_{11} and a_{12} .

- One can note that expression (24) does not depend on the shear rate whereas the experimental results clearly show a shear thinning behavior. This dependency on the shear rate has then to be introduced in one of the

parameters to be identified. Among the three parameters to be identified, N_p only depends on the type and the concentration of particles considered and β^r cannot explain such dependency. From a physical point of view one can imagine that when the shear rate increases, aggregates can break and the resulting aggregates will have a lower density of entanglement, fact that results in a lower α . As breaking process scales with the square of the shear rate (energy) and the aggregation mechanisms scales with the shear rate (interaction rate) we assume the following dependence:

$$\alpha = \frac{A}{\dot{\gamma}} \quad (25)$$

3.3 Results and Discussion

As expected, the parameter N_p is found to increase with the concentration (figure 3).

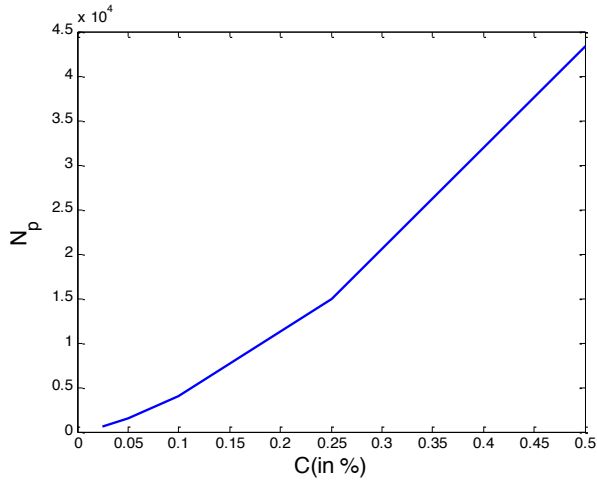


Figure 3: Evolution of N_p with the concentration of CNTs

The identified values for the two other parameters are $\beta^r = 0.001$ and $A = 0.05$.

Figure 4 compares predicted and measured viscosities.

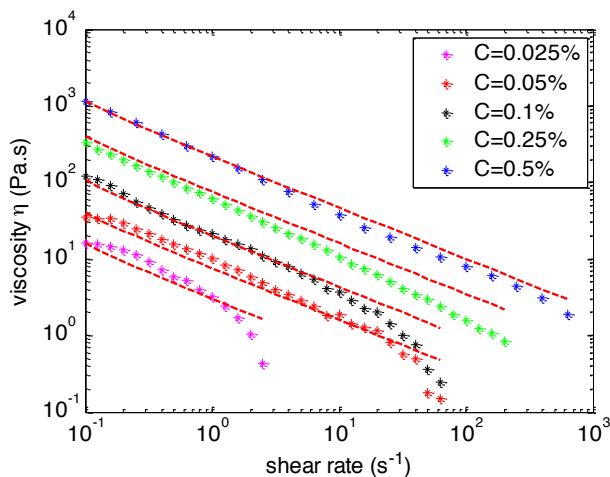


Figure 4: Predicted and measured viscosities.

In figure 4 it can be noticed that the identification is less accurate for the smallest concentrations ($C=0.025\%$ and $C=0.05\%$) and for large shear rates. As the model is based on the assumption of concentrated suspensions involving entangled clusters, it is expected to fail in the case of dilute suspensions or when large shear rates break the aggregates.

The next step is the evaluation of the proposed model in transient rheometric flows as well as in small amplitude oscillatory flows that allows for an identification and validation of the elastic term that proposed the model involved.

4. Conclusion

In this work we propose a simple model for describing the microstructure evolution in concentrated suspensions of CNTs exhibiting aggregation mechanisms. Within the kinetic theory framework we introduced many physical effects as the clustering, the hydrodynamical interactions and cluster elasticity..

Then, an identification approach is proposed and carried out in the case of steady state simple shear flows. With only three rheological parameters involved in the model the fitting seems very good, but now the model should be considered in more complex scenarios as the one implying transient flows or the ones activating elasticity mechanisms.

References

- [1] F. Chinesta, From Single-Scale to two scales kinetic theory descriptions of rods suspensions(Archives in Computational Methods in Engineering 2012).
- [2] S. Advani, C. Tucker The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites. Journal of Rheology Vol.31 (1987) p. 751-784.
- [3] F. Folgar, Ch. Tucker Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions. Journal of Reinforced Plastic Composites Vol.3 (1984) p. 98-119.
- [4] H.M. Huynh, Improved fiber orientation predictions for injection-molded composites, Master's thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign (2001).
- [5] J. Wang, J. F. O'Gara, C. L. Tucker, III, An

- objective model for slowing orientation kinetics in concentrated fiber suspensions: Theory and rheological evidence, *Journal of Rheology* Vol.52 (2007) p. 1179-1200.
- [6] S. Ranganathan, S. G. Advani, Fiber-fiber interaction in homogeneous flows of nondilute suspensions, *Journal of Rheology* Vol.35 (1991) p. 1499-1522.
- [7] N. Phan-Thien, X. Fan, R. I. Tanner, R. Zheng, Folgar-Tucker, Constant for a fibre suspension in a Newtonian fluid, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* Vol.103 (2002) p. 251-260.
- [8] J.H. Phelps, C.L. Tucker III, An Anisotropic Rotary Diffusion Model for Fiber Orientation in Short- and Long-Fiber Thermoplastics, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* Vol.156 (2008) p. 165-176.
- [9] F.Chinesta, De l'atome à la pièce : une promenade numérique au travers des différentes échelles de la rhéologie.
- [10] A. Ma, F.Chinesta, A. Ammar, M. R. Mackley, Rheological modeling of carbon nanotube aggregate suspensions, *Journal of Rheology* Vol. 52 (2008) p. 1311-1330.
- [11] A. Ma, F. Chinesta, M.R. Mackley, The rheology and modeling of chemically treated carbon nanotubes suspensions, *Journal of Rheology* Vol.53 (2009) p. 547-573.
- [12] R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, Dynamics of polymeric liquids, Volume 1 *Fluid Mechanics*, 1987.
- [13] E. Abisset, R. Mezher, S. Le Corre, A. Ammar, F. Chinesta, Kinetic theory microstructure modeling in concentrated suspensions, *Entropy* Vol.15 (2013) p. 2805-2832.

Etude rhéologique de suspensions de nanotubes de carbone

R. Mezher, E. Abisset-Chavanne and F.Chinesta

Institut de Recherche GeM, Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noe, BP 92101, 44321 Nantes Cedex 3, France

Mots-clés: suspensions concentrées, théorie cinétique, nanotubes de carbones, modèle multi-échelle, rhéologie numérique

Ce travail propose un modèle multi-échelle de suspensions concentrées de nanotubes de carbone, ainsi qu'une approche permettant d'identifier les différents paramètres introduits.

L'approche proposée pour construire le modèle peut être résumé en trois points [1] : (i) la microstructure est définie à l'échelle micro, via l'introduction de différents paramètres de conformation, et son évolution est obtenue à partir de l'écriture de l'équilibre ; (ii) une fonction de distribution est introduite à l'échelle méso, représentant la fraction de particules présentant une certaine conformation à un certain temps et en un certain point de l'espace, cette fonction contient par définition toute les informations sur la microstructure ; (iii) les propriétés macroscopiques de la suspension sont ensuite calculées à partir des différents moment de la distribution.

Après avoir montrée que cette approche permet de retrouver l'équation de Jeffery pour les suspensions diluées, elle est appliquée aux suspensions concentrées présentant des agrégats de nanotubes, agrégats dans un premier temps rigides puis déformables. Ensuite, afin de rendre compte de toutes les physiques mises en jeu dans le cas de ces suspensions concentrées, l'élasticité des agrégats ainsi les effets aléatoires dus aux interactions hydrodynamiques entre agrégats sont introduits dans le modèle.

Ce travail propose ensuite une procédure d'identification des différents paramètres matériaux introduits dans le modèle. Elle se base sur des résultats d'essais rhéologiques classiques (essais d'écoulement de cisaillement simple) réalisés à Cambridge sur des suspensions de nanotubes de carbone pour différentes concentrations [3]. Les paramètres ainsi identifiés présentent une bonne cohérence avec la physique du système. Il apparaît aussi que l'identification est très pertinente pour des suspensions à forte concentration de particules, mais moins bonne pour des suspensions plus diluées pour lesquels le modèle d'agrégats est moins approprié.

Ainsi, on propose dans ce travail un modèle multi échelle simple et physiquement fondé, permettant de prédire des propriétés macroscopiques d'une suspension concentrée de nanotubes de carbone en

fonction de l'évolution de sa microstructure. Les paramètres matériau introduits sont basés sur les phénomènes physiques observés ce qui permet une identification simplifiée. L'étape suivante est maintenant de valider ce modèle sur des écoulements plus complexes ainsi qu'en rhéométrie linéaire pour appréhender les effets élastiques.

Migration induite par cisaillement dans les suspensions

G. Ovarlez¹ et E. Guazzelli²

¹Université Paris-Est, Laboratoire Navier (UMR 8205), CNRS, ENPC, IFSTTAR, F-77420 Marne-la-Vallée

²IUSTI, Aix-Marseille Université, CNRS (UMR 6595), 5 rue E. Fermi, 13453 Marseille cedex 13

Résumé : Nous étudions le développement d'inhomogénéités de concentration sous cisaillement dans les suspensions de particules non-colloïdales. L'étude est effectuée dans une géométrie à cylindres coaxiaux insérée dans un Imageur à Résonance Magnétique qui donne accès aux champs de vitesse et de concentration dans le matériau, et à leur évolution pendant l'écoulement. Les résultats sont comparés aux prédictions d'une modélisation diphasique du comportement des suspensions, où les changements de densité sont essentiellement induits par les gradients des contraintes normales exercées sur la phase particulaire. L'amplitude des inhomogénéités observée expérimentalement est plus faible et la cinétique plus rapide que ce qui se déduit des modèles standards basés sur les contraintes normales totales de la suspension. Nous proposons une expression des contraintes particulières qui permet de rendre compte de nos observations.

Mots-clé : Suspension, migration, contraintes normales, modèle diphasique

1. Introduction

Les suspensions de particules non-colloïdales plongées dans des fluides newtoniens opposent une résistance visqueuse à un cisaillement. Par ailleurs, ces matériaux développent des différences de contraintes normales proportionnelles à la contrainte de cisaillement [1-4]. Celles-ci ont pour origine une microstructure anisotrope due à la formation de contacts directs durant leurs écoulements [5]. Une conséquence importante de ce comportement non-newtonien est le développement progressif d'inhomogénéités de concentration sous cisaillement [6,7]. Ce phénomène de migration semble pouvoir être modélisé grâce à une description diphasique du comportement des suspensions [6,8,9] où les changements de densité sont essentiellement induits par les gradients des contraintes normales exercées sur la phase particulaire.

Nous présentons ici une étude expérimentale détaillée de la migration sous cisaillement en géométrie de Couette, dans l'objectif de tester cette description diphasique et d'évaluer les contraintes particulières.

2. Matériaux et méthodes

La suspension étudiée est constituée de particules sphériques de polystyrène, monodisperses, de densité 1.05 et de diamètre 140 μm , plongées dans une huile (polyethylene glycol-ran-propylene glycol monobutylether) de même densité et de viscosité $\eta_0 = 2.15$ Pa.s. Des matériaux préparés à diverses concentrations ϕ en particules sont étudiés, depuis le régime dilué ($\phi=0.06$) jusqu'au régime très concentré

($\phi=0.56$), à proximité de la fraction volumique de divergence de la viscosité ($\phi_{div}=0.585$). Pour un taux de cisaillement imposé $\dot{\gamma}$, la contrainte de cisaillement d'une telle suspension est $\tau = \eta_s(\phi)\dot{\gamma}$ et les différences de contraintes normales sont $N_1 = \eta_{N_1}(\phi)\dot{\gamma}$ et $N_2 = \eta_{N_2}(\phi)\dot{\gamma}$. Cette suspension a été étudiée en détail par Boyer et al. [2-4], qui en ont déterminé les caractéristiques $\eta_s(\phi)$, $\eta_{N_1}(\phi)$ et $\eta_{N_2}(\phi)$, ainsi que la pression particulaire. On dispose donc a priori de toutes les informations nécessaires pour modéliser le comportement de ces matériaux.

L'étude est effectuée dans une géométrie à cylindres coaxiaux insérée dans un Imageur à Résonance Magnétique qui donne accès aux champs de vitesse et de concentration dans le matériau [7]. Le cylindre interne a pour rayon $r_i = 3$ cm et pour hauteur $h = 11$ cm ; le cylindre externe a pour rayon $r_e = 5$ cm. Nous mesurons l'évolution temporelle des champs de vitesse $V_\theta(r, t)$ et de concentration $\phi(r, t)$, où r est la position radiale dans l'entrefer de la géométrie, lorsqu'une vitesse de rotation constante Ω est imposée au cylindre interne dans un matériau initialement homogène. Ces évolutions sont fonction uniquement de la déformation subie par le matériau ; le champ de déformation étant inhomogène, on représente ces résultats en fonction d'une déformation macroscopique $\Gamma = \Omega t$.

3. Résultats

Nous nous limitons dans cet article à la présentation des résultats obtenus sur une suspension de fraction volumique $\phi = 0.4$. Les caractéristiques observées sur ce matériau ont été plus largement observées à toutes les valeurs de ϕ étudiées.

Les profils de vitesse mesurés au cours de l'écoulement de la suspension sont présentés sur la figure 1. On observe que ces profils évoluent lentement pour atteindre un profil stationnaire pour une déformation Γ de l'ordre de 7000.

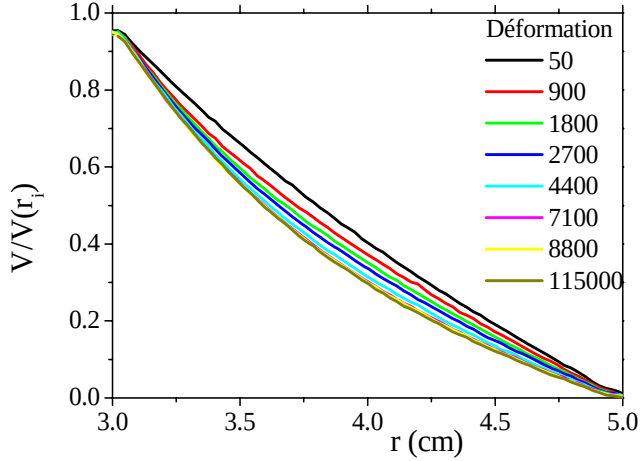


Figure 1 : Vitesse $V(r)$ adimensionnée par la vitesse au niveau du cylindre interne, en fonction de la position radiale r dans l'entrefer, pour diverses déformations Γ (voir légende).

Le profil de vitesse initial est celui d'un fluide newtonien homogène. L'évolution des profils de vitesse, qui s'incurvent, est caractéristique du phénomène de migration. En effet, le gradient de vitesse augmente à proximité du cylindre interne tandis qu'il diminue près du cylindre externe : ceci traduit une diminution de viscosité due à un appauvrissement en particules à proximité du cylindre interne, et une augmentation de viscosité à proximité du cylindre externe, où ces particules ont migré.

La figure 2 présente les profils de concentration observés avant tout cisaillement et dans l'état stationnaire (ici, pour $\Gamma = 25000$). On observe tout d'abord que le matériau de départ est homogène. On observe ensuite que le matériau est devenu inhomogène suite à son cisaillement, comme on pouvait le pressentir à partir de la seule donnée des profils de vitesse.

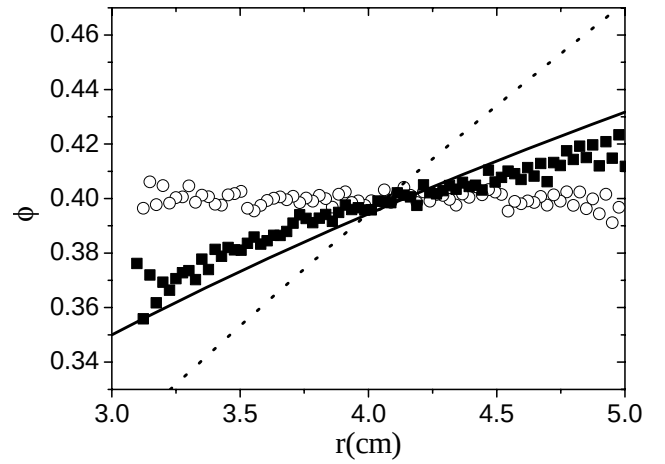


Figure 2 : Profils de concentration en fonction de la position radiale dans l'entrefer. Cercles creux : état initial ; carrés : état stationnaire, après cisaillement (pour $\Gamma = 25000$). La courbe en pointillés est la prédiction du modèle de migration pour des coefficients de contraintes normales particulières $\lambda_1 = 1$ et $\lambda_2 = 0.95$ (voir texte) ; la courbe en trait plein est la prédiction pour $\lambda_2 = 3$ et $\lambda_1 = 0.1$.

A partir des profils de vitesse et de concentration stationnaires, il est possible de déterminer l'évolution de la viscosité de la suspension $\eta_s(\phi)$ avec ϕ [7], même en l'absence de mesure de la contrainte de cisaillement $\tau(r) = \tau(r_i)r_i^2/r^2$ exercée au niveau du cylindre interne. En effet, le taux de cisaillement $\dot{\gamma}(r)$ en une position radiale r dans l'entrefer peut se calculer comme $\dot{\gamma}(r) = -r\partial_r(V(r)/r)$. Par ailleurs, à partir de l'équation d'équilibre des contraintes, on sait que la contrainte de cisaillement s'exprime comme $\tau(r) = \eta_s(r)\dot{\gamma}(r)$. On voit donc que la viscosité locale est $\eta_s(r) = \tau(r)/\dot{\gamma}(r) = \eta_s(r_i)\dot{\gamma}(r_i)r_i^2/(\dot{\gamma}(r)r^2)$.

Finalement, la connaissance de la concentration en particules $\phi(r)$ en tout point nous permet de réexprimer ce résultat sous la forme

$$\frac{\eta_s[\phi(r)]}{\eta_s[\phi(r_i)]} = \frac{\dot{\gamma}(r_i)r_i^2}{\dot{\gamma}(r)r^2}.$$

Le résultat de cette analyse est illustré sur la figure 3. Nous observons ici que la viscosité stationnaire $\eta_s(\phi)$ du matériau inhomogène croît en suivant une loi en assez bon accord avec la loi proposée par Boyer et al. [4]. Cependant un meilleur accord est trouvé aux hautes fractions volumiques (entre 40 et 58%) avec une loi en $\phi^2(\phi_{div} - \phi)^{-2}$.

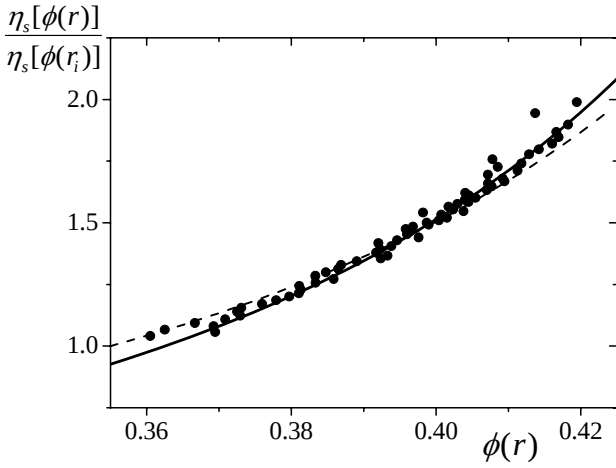


Figure 3 : viscosité déterminée localement en fonction de la fraction volumique mesurée localement. La courbe en trait plein est une loi en $\phi^2(\phi_{div} - \phi)^{-2}$, la courbe en tirets est la loi $\eta_s(\phi)$ proposée par Boyer et al. [4].

La donnée du profil de fraction volumique stationnaire permet d'ores et déjà de tester partiellement les modèles de migration. On peut en effet montrer [1-6] que les contraintes normales dans la suspension cisailée peuvent s'écrire sous la forme

$$\underline{\underline{\Sigma}} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \eta_n(\phi) \dot{\gamma} \quad \text{où}$$

$\eta_n(\phi) = \phi^2(\phi_{div} - \phi)^{-2}$; les indices (1,2,3) des coefficients λ_i se réfèrent respectivement aux directions de l'écoulement, du gradient, et de la vortacité. Ces coefficients ont été déterminés expérimentalement par Boyer et al. [2-4], qui ont trouvé : $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 0.95$, et $\lambda_3 = 0.65$. Dans les modèles diphasiques, la migration est générée par les gradients des contraintes normales *particulaires*. On suppose généralement que ces contraintes normales ont la même forme que celle écrite ci-dessus pour la suspension totale ; les coefficients λ_i se référeront dans la suite aux contraintes normales particulières. Pour une telle forme du tenseur des contraintes, on montre alors aisément [6] que les profils de fraction volumique stationnaires $\phi(r)$ en géométrie de Couette ne dépendent que du ratio λ_1 / λ_2 , qu'on peut donc déduire de la mesure de $\phi(r)$; par exemple, pour $\eta_n(\phi) / \eta_s(\phi) = \phi^2$, on obtient

$$\phi(r) = \phi(r_i) \left[\frac{r}{r_i} \right]^{\frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + 1 \right)}$$

pour les valeurs de λ_1 et λ_2 trouvées par Boyer et al. est représentée sur la figure 2. On remarque qu'il y a

une très forte différence entre le modèle et les résultats expérimentaux : la migration observée est bien plus faible que celle prédite par la théorie. Ceci suggère que le ratio λ_1 / λ_2 des contraintes normales particulières est bien plus faible que celui des contraintes normales de la suspension totale. On montre en effet qu'on arrive à reproduire très bien les résultats expérimentaux pour des ratios $\lambda_1 / \lambda_2 \leq 0.1$; la prédiction du modèle pour un ratio $\lambda_1 / \lambda_2 = 1/30$, présentée sur la figure 2, illustre bien cet accord entre théorie et expérience.

Pour aller plus loin, il nous faut également tester la cinétique de migration prédite par le modèle. Ceci peut se faire sur les profils de vitesse $V(r, t)$, ou, de façon plus parlante, sur les profils de concentration $\phi(r, t)$. Pour des raisons techniques, il n'est pas possible de mesurer directement précisément l'évolution temporelle des profils de concentration (on se contente ici du profil initial et du profil stationnaire). Nous avons pu néanmoins reconstruire ces profils à partir de nos données expérimentales. Nous déduisons en effet l'évolution locale de la viscosité $\eta_s(r, t) \propto 1/(\dot{\gamma}(r, t)r^2)$ à partir des profils de vitesse $V(r, t)$, comme plus haut. Nous utilisons ensuite un ajustement (par une fonction de type Eilers [4]) de la relation $\eta_s(\phi)$ déterminée expérimentalement sur l'état stationnaire (Fig. 3) pour effectuer un changement de variable entre η_s et ϕ et déduire $\phi(r, t)$ de $\eta_s(r, t)$ (la normalisation des profils étant obtenue en assurant la conservation de la masse). Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure 4.

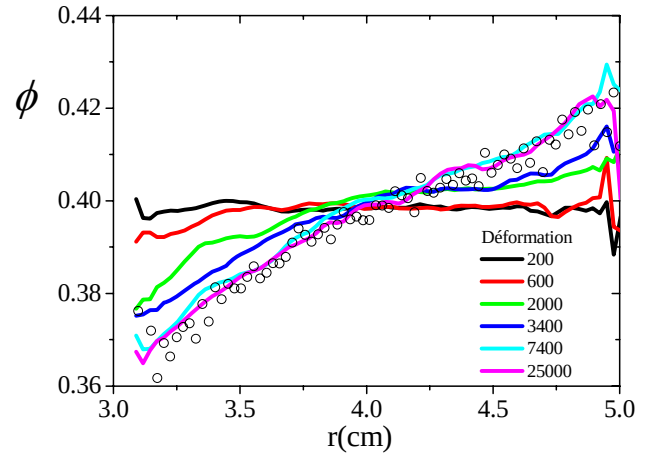


Figure 4 : profils de fraction volumique déduits des profils de vitesse, en fonction de la position radiale r dans l'entrefer, pour diverses déformations Γ (voir légende). Les cercles correspondent au profil de concentration stationnaire obtenu par une mesure directe.

Pour tester quantitativement les modèles de migration, nous avons ensuite choisi de tracer l'évolution de la fraction volumique en fonction de la déformation Γ en trois positions spécifiques : en $r = 3.3$ cm, où la

fraction volumique décroît au cours de la déformation, en $r = 4$ cm (milieu de l'entrefer) où elle reste à peu près constante, et en $r = 4.7$ cm, où elle croît. Les résultats sont tracés sur la figure 5.

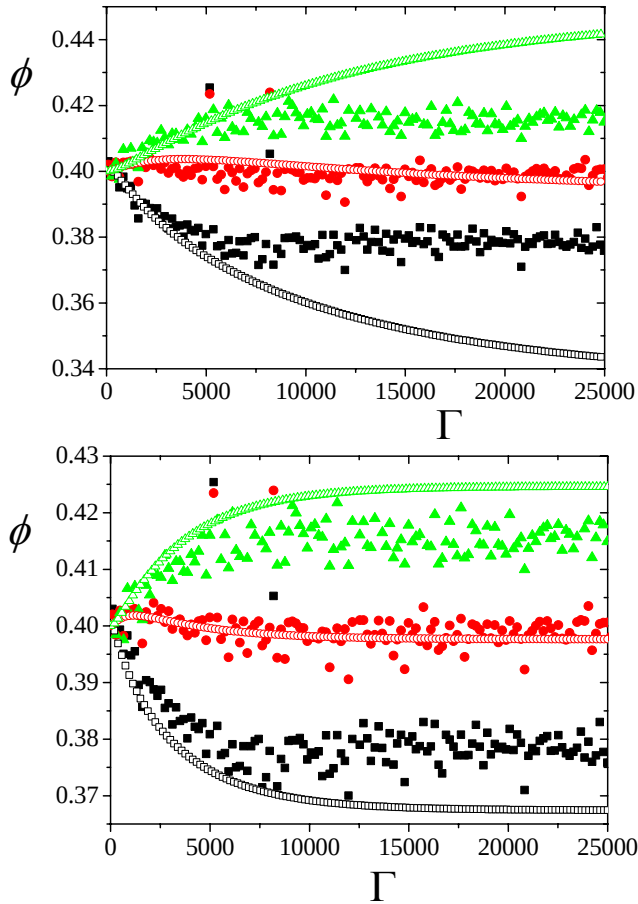


Figure 5 : fraction volumique en fonction de la déformation, en trois positions radiales dans l'entrefer différentes : $r = 3.3$ cm (carrés), $r = 4$ cm (ronds), et $r = 4.7$ cm (triangles). Les symboles pleins correspondent aux données expérimentales, les symboles creux correspondent au modèle. Sur la figure de gauche, les paramètres du modèle sont $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 0.95$; sur la figure de droite, les paramètres du modèle sont $\lambda_2 = 3$ et $\lambda_1 = 0.1$.

On observe que les fractions volumiques atteignent leurs valeurs stationnaires pour une déformation de l'ordre de 7000. Ces mesures sont comparées aux prédictions de la théorie sur la figure 5. Si on utilise comme précédemment les valeurs $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 0.95$ déduites des mesures de Boyer et al., on remarque que non seulement l'amplitude des inhomogénéités prédites est beaucoup plus forte que celle observée, comme déjà remarqué plus haut, mais aussi que la cinétique prédite est beaucoup plus lente que celle observée (l'état stationnaire n'est atteint que pour $\Gamma \approx 30000$ dans ce cas théorique).

Un examen de la théorie, montre que la cinétique est essentiellement pilotée par la valeur de λ_2 [6]. Nous montrons sur la figure 5 qu'un bon accord est trouvé

pour des valeurs $\lambda_2 = 3$ et $\lambda_1 = 0.1$ (toute valeur de λ_1 très petite par rapport à λ_2 aboutirait également à un bon accord). Les mêmes observations ont été effectuées pour toutes les fractions volumiques étudiées. Nous montrons donc ici que le modèle diphasique permet de rendre compte quantitativement du phénomène de migration et de sa cinétique, et que les coefficients entrant dans les contraintes normales particulières sont très différents de ceux entrant dans les contraintes normales de la suspension totale : dans le cas des contraintes particulières, λ_2 est plus grand, et λ_1 beaucoup plus petit que ce qui a été obtenu dans les suspensions.

4. Conclusion

Nous avons étudié la migration de particules sous cisaillement dans des suspensions non-colloïdales. Nos observations permettent de montrer que les contraintes normales particulières à l'origine de ce phénomène diffèrent fortement des contraintes normales de la suspension totale. En particulier, le ratio entre N_2 et N_1 s'avère beaucoup plus important que dans le cas de la suspension. Ce résultat reste à comprendre, et à confirmer par des mesures expérimentales indépendantes.

- [1] Zarraga I.E., Leighton D.T. Normal stress and diffusion in a dilute suspension of hard spheres undergoing simple shear. *Physics of Fluids*, 13, 565-577 (2001).
- [2] Couturier E., Boyer F., Pouliquen O., Guazzelli E. Suspensions in a tilted trough: second normal stress difference. *Journal of Fluid Mechanics*, 686, 26-39 (2011).
- [3] Boyer F., Pouliquen O., Guazzelli E. Dense suspensions in rotating-rod flows: normal stresses and particle migration. *J. Fluid Mech.*, 686, 5-25 (2011).
- [4] Boyer F., Guazzelli E., Pouliquen O. Unifying suspension and granular rheology. *Phys. Rev. Lett.*, 107, 188301 (2011).
- [5] Morris J. A review of microstructure in concentrated suspensions and its implications for rheology and bulk flow. *Rheologica Acta*, 48, 909-923 (2009).
- [6] Morris J.F., Boulay F. Curvilinear flows of noncolloidal suspensions: The role of normal stresses. *Journal of Rheology*, 43, 1213-1237 (1999).
- [7] Ovarlez G., Bertrand F., Rodts S. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through MRI. *J. Rheol.*, 50, 259-292 (2006).
- [8] Lhuillier D. Migration of rigid particles in non-Brownian viscous suspensions. *Physics of Fluids*, 21, 023302 (2009).
- [9] Nott P., Guazzelli E., Pouliquen O. The suspension balance model revisited. *Phys. Fluids*, 23, 043304 (2011).

Comment intégrer dans le procédé de panification les modifications de propriétés rhéologiques de la pâte dues à l'incorporation de fibres alimentaires ?

F. Le Bleis ^{1,2}, L. Chaunier ¹, H. Chiron ¹, A.-L. Réguerre ¹, G. Della Valle ¹

¹ INRA, UR 1268 Biopolymères Interactions Assemblages (BIA), 44 316 Nantes, France

² Food Development, Conseils en Innovation Alimentaire, 44 316 Nantes, France

Résumé : Différentes formulations de pâte à pain ont été étudiées en modifiant la teneur et la taille des sons de blé. Si l'addition de sons diminue l'énergie mécanique spécifique développée par le pétrin, en revanche, elle accroît la viscosité élongationnelle de la pâte, mesurée par compression uniaxiale lubrifiée (LSF), ce qui peut paraître surprenant. La perte de stabilité pendant la fermentation, évaluée par imagerie, augmente avec l'indice de consistance. Cette apparente contradiction, avec les résultats obtenus pour des pâtes sans fibres ajoutées, suggère que la présence de fibres déstabilise les films séparant les bulles de gaz, ce qui expliquerait l'accroissement de densité des pains enrichis en fibres.

Mots-clé : gluten, porosité, stabilité, structure alvéolaire, viscosité élongationnelle

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

En raison d'effets nutritionnels bénéfiques de l'addition de fibres dans notre alimentation, la bibliographie fait une place grandissante à l'effet de l'incorporation de sons de blé, principale source de fibres alimentaires issues de céréales, dans les pains. Cependant, le comportement de la pâte après addition de fibres est difficilement maîtrisé au cours du procédé. Ce processus comprend trois étapes essentielles [1] : (1) le pétrissage qui transforme un milieu divisé et hydraté (la farine et les ingrédients) en un milieu macroscopiquement homogène viscoélastique, la pâte, structurée par un réseau de gluten, enchâssant des grains d'amidon en suspension; (2) la fermentation, au cours de laquelle des bulles de gaz (CO₂) vont croître sous l'action des levures et conférer à la pâte sa structure alvéolaire, avec une porosité pouvant atteindre 0,7; (3) la cuisson, qui fixe cette structure, et forme la croûte. A chaque étape du processus, la pâte subit une succession de modifications biochimiques et physiques, reflétées par la modification des propriétés rhéologiques, qui conduisent à la texture finale du pain. L'addition de fractions de sons de blé, que nous considérerons, en première approche, comme des fibres insolubles, est connue pour affecter négativement la qualité du pain, notamment en accroissant sa densité. Plusieurs mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer cet effet, tous affectant principalement la formation du réseau de gluten [2] : hydratation préférentielle des fibres, limitation de la réticulation

des gluténines, déstabilisation des interfaces matrice/gaz, effet de charges... Avant d'envisager une modélisation fine de ces mécanismes, à l'instar du modèle micromécanique proposé par Mohamed *et al.* [3] pour la matrice gluten / amidon, il est essentiel de préciser l'effet des fibres insolubles sur les propriétés rhéologiques. L'addition de fibres insolubles accroît la viscosité aux faibles déformations [4], aux faibles vitesses de cisaillement [5], mais ces conditions sont peu pertinentes à l'égard du processus de panification. L'objectif de cette étude consiste donc à appréhender les modifications de propriétés rhéologiques de la pâte enrichie en fibres et leurs effets au cours des différentes opérations du procédé.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matières premières, formulation et panification

La farine de blé (T55, sans additif, Moulins Soufflet, 44-Pornic) a une teneur en protéines de 10,5% (*bs*) et une teneur en eau de 12% (*bh*). Les sons de blé (Moulins Soufflet, 91-Corbeil) contiennent env. 40% de fibres; ils sont insolubles, isolés des couches externes du grain de blé par abrasion, selon deux fractions de différentes granulométries: une fraction brute ou « écaille » (S), et une fraction micronisée (SM). Leur capacité d'absorption d'eau est de 7 et 10,6 mL/g, respectivement. Le gluten (Moulins Soufflet, 91-Corbeil) contient env. 75% protéines. Dix-huit (18) formulations ont été étudiées en modifiant la teneur (0, 5, 10%) et la taille des sons de blé (1 mm, 100 µm)

selon un plan d'expérience (Fig.1). L'application d'un plan complet permet d'effectuer une analyse de la variance (ANOVA) et de déterminer la signification de chaque facteur sur les résultats obtenus.

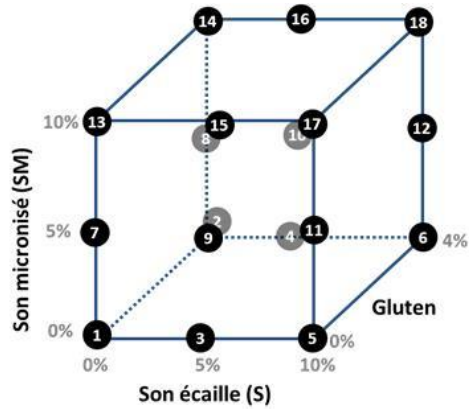


Fig.1 : Domaine de formulation

Les pains sont fabriqués selon le diagramme d'un « pain courant français », détaillé dans la norme AFNOR NF V03-76. Cette norme fournit également une grille de notation selon des critères sensoriels attribués par l'expert boulanger, à chaque étape, et qui résultent en une note (/300).

Les ingrédients sont incorporés dans un pétrin à spirale Diosna SPA 12 (Osnabrück, Allemagne) pendant 4 min à 20 rpm, puis pendant 7 min à 40 rpm. La température initiale de l'eau est ajustée pour obtenir une température de pâte en fin de pétrissage de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. La puissance mécanique spécifique développée par le pétrin et la température de pâte sont mesurées continûment (Fig.2).

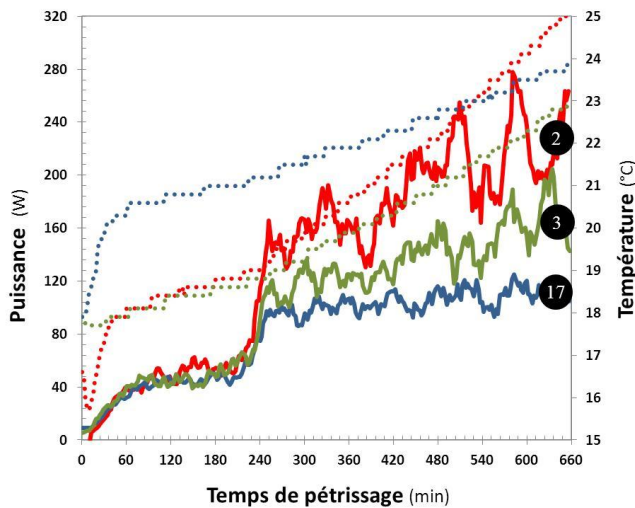


Fig.2 : Evolution des puissances mécaniques (—) et des températures (---) de pâte auxquelles ont été ajoutées 4% gluten (#2), 5% sons (#3) et 20% sons mélangés (#17).

L'hydratation de la pâte est ajustée (40-45% *bh*) de façon à conduire à une consistance semblable, selon évaluation de l'expert boulanger.

Après pétrissage, la pâte est placée pendant 20 min dans une étuve réglée à 27°C et 75% d'humidité relative (1^{ère} fermentation). La pâte est ensuite divisée en pâtons de 350 g, puis calibrée manuellement sous forme de boule, avant façonnage (laminage, enroulement et allongement) à l'aide d'un laminoir avec des réglages définis pour conduire à une longueur de pâton de 30-32 cm afin d'obtenir des pains au format « bâtard ». Après la 2^{ème} fermentation (100 min) et coup de lame sur la surface des pâtons (scarification), les pâtons sont cuits dans un four à sole de type Bongard Electron (Bongard, France) pendant 25 minutes à 245°C (températures de la sole et de la voûte). Puis, les pains sont refroidis sur une grille pendant 2 h, avant évaluation de la densité et de la texture.

2.2 Propriétés élongationnelles

Les essais de compression uniaxiale en conditions lubrifiées (LSF, Lubricated Squeezing Flow), permettent de se rapprocher des conditions de déformations subies par un film de pâte autour d'alvéoles gazeuses en expansion, après adaptation à des pâtes de teneur en eau élevée d'un protocole décrit dans [6].

Après pétrissage, des échantillons de 5 g de pâte, non levurée, sont prélevés et placés dans des cylindres en Téflon ($\varnothing$ 2 cm) lubrifiés, avec de l'huile de paraffine très hydrophobe et de faible viscosité (110 à 230 mPa.s à 20°C), et laissés au repos pendant 30 min à 20°C . Ils sont ensuite démoulés en cylindres et placés entre deux plateaux parallèles en Téflon, lubrifiés avec de l'huile de paraffine, pour inhiber le cisaillement de la pâte. Le plateau supérieur ($\varnothing$ 2 cm) est connecté à la traverse mobile d'une machine de traction / compression (INSTRON 1122) et équipé d'un capteur de force de 50 N. L'échantillon est comprimé d'une hauteur initiale H_0 ($\approx 1,5$ cm) jusqu'à une hauteur finale de 0,2 mm, à des vitesses constantes ($v = 5, 10$ et 100 mm/min) et à une température de 20°C . Quatre mesures sont réalisées pour chaque vitesse avec 2 répétitions/formulation.

La lubrification permet d'obtenir une déformation résultante qui est une extension biaxiale sur une surface (S_i) constante ($\varnothing S_i = 2$ cm). La force F (N) mesurée, sur cette surface S , est directement convertie en contrainte σ (Pa) = F/S_i . La déformation biaxiale ε_b calculée au sens de Hencky [7] :

$$\varepsilon_b = 0,5 \cdot \ln \frac{H(t)}{H_0} \quad (1)$$

$H(t)$ étant la hauteur de l'échantillon au temps t . Pour une valeur donnée de ε_b (0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,0 et

1,25), la contrainte calculée est représentée en fonction de la vitesse de déformation biaxiale :

$$\varepsilon = v / (2H(t)) \quad (2)$$

Pour chaque déformation ε_b , une viscosité élongationnelle apparente η_E peut être calculée :

$$\eta_E = \sigma / \dot{\varepsilon} \quad (3)$$

Le comportement élongationnel de la pâte peut généralement être caractérisé par la loi d'Ostwald :

$$\eta_E = K \cdot (\dot{\varepsilon})^{n-1} \quad (4)$$

où K est l'indice de consistance (Pa.sⁿ) et n l'indice d'écoulement, avec $0 < n < 1$, ce qui caractérise un écoulement rhéo-fluidifiant. A vitesse de déformation constante, la courbe $\sigma = f(\varepsilon_b)$ permet de calculer l'indice de rhéodurcissement (Strain Hardening Index, SHI):

$$SHI = \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \varepsilon_b} \right)_{\dot{\varepsilon}_b = \text{cst}} \quad (5)$$

dans les intervalles de déformation [0,25 - 1].

2.3 Comportement pendant la fermentation

Des pâtons levurés (25 g) sont façonnés en boule et leur fermentation suivie en étuve à 27°C par caméra numérique pendant 2 h. On obtient ainsi des séquences d'images de 30s à quelques minutes 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 [8]. La porosité P est définie par la fraction de vide contenu dans le pâton, et la stabilité S calculée par le rapport de la hauteur du pâton H sur sa largeur maximale L_{max}. Les cinétiques ainsi obtenues peuvent être ajustées par des modèles simples [9] :

$$P(t) = a \times \exp \left(-\exp \left(-\frac{b \times e}{a} (t - c) \right) \right) + d \quad (6)$$

$$S(t) = a' - c' \cdot \exp^{-t/b'} + c' \quad (7)$$

a est l'accroissement relatif, b le taux de croissance maximal, c le temps au point d'inflexion (min) et a + d la valeur approximative de P à $t \rightarrow +\infty$ ($d \ll a$) ; a' est la stabilité à $t = 0$, b' le temps marquant le début de la phase stationnaire, c' la valeur de la stabilité $t \rightarrow \infty$. En pratique, toutes les courbes sont ramenées par une homothétie à la même ordonnée à l'origine $a'=0,6$, afin de réduire l'influence du façonnage manuel du pâton. Les expériences sont répétées deux fois pour les 18 formulations étudiées.

3. Résultats

Dans un premier temps, les notes de panification (ou valeur boulangère) sont représentées en fonction de la densité des pains (Fig.3). Les deux grandeurs sont fortement corrélées ($r^2=0,86$), ce qui suggère que la

densité est le principal critère de qualité et que les performances de la pâte en cours d'élaboration, gouvernées par ses propriétés rhéologiques (consistance, extensibilité, ..., [10]) se répercutent directement sur ce critère.

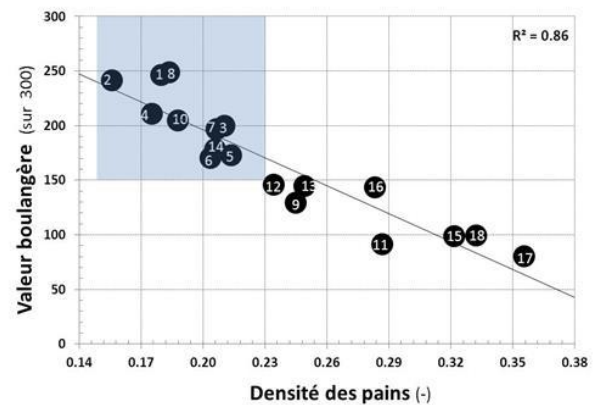


Fig.3 : Notes de panification en fonction de la densité des pains. En bleu, le domaine d'acceptabilité des pains.

En outre, ce résultat confirme bien que l'incorporation de fibres conduit à des valeurs de densité élevées ([2], [4]), et ce d'autant plus que la quantité de fibres ajoutées est élevée ($\#ech \geq 9$, voir Fig.1 pour la composition). Parmi les formulations enrichies en fibres ($\leq 10\%$ sans ajoutés, préférentiellement micronisés), la supplémentation en gluten serait une condition nécessaire pour que les pains soient acceptables (#10, #14).

3.1 Comportement au pétrissage

Comme illustré par la Fig.1, l'ANOVA confirme que la formulation a une influence significative sur la puissance dissipée au cours du pétrissage, avec une augmentation due à l'addition de gluten, et une diminution due à l'addition de charges. La structuration du réseau de gluten, accrue par addition de gluten, serait amoindrie en présence de fibres, en raison de l'absorption d'eau par les fibres.

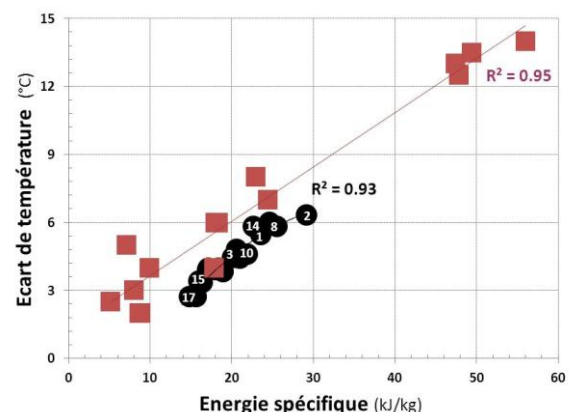


Fig.4 : Relation entre énergie spécifique développée par le pétrin et échauffement de la pâte au pétrissage (ce travail : • ; et pour des conditions de pétrissage variées : ■, [11]).

En outre, la corrélation entre l'énergie mécanique spécifique, calculée par intégration de la puissance de la puissance délivrée par le pétrin, et l'accroissement de température de la pâte ($r^2=0.93$) (Fig.4) suggère que la pâte est échauffée par dissipation visqueuse. Ce résultat confirme celui obtenu, sur un intervalle de valeurs plus larges, pour une formulation identique avec différentes conditions opératoires (vitesse, temps) du pétrin [11]. Les valeurs d'énergie étant inversement corrélées à la teneur en sons, il suggère que la viscosité des pâtes enrichies en sons est plus faible que celle des pâtes enrichies en gluten. Ce résultat, même s'il est significatif, apparaît en légère contradiction avec les mesures faites sur rhéomètre en cisaillement qui suggéreraient plutôt une influence inverse des fibres, après des conditions de pétrissage toutefois bien différentes [5].

3.2 Propriétés élongationnelles

L'ensemble des 18 formulations présente des profils $\sigma(t)$ répétables comme illustré pour les 8 répétitions de la formule 17 aux trois vitesses de compression (Fig.5).

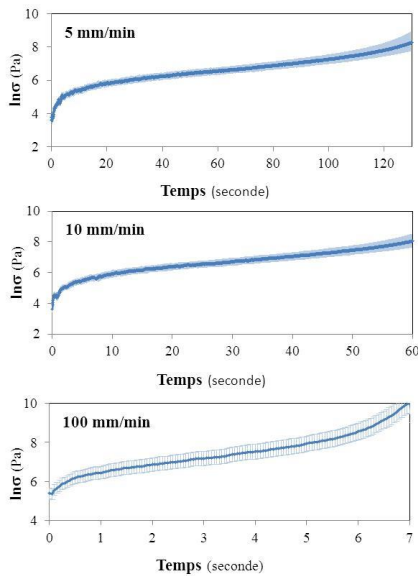


Fig.5 : Courbes expérimentales $\ln\sigma(t)$ obtenues en LSF avec barres d'erreur (#17) pour les 3 vitesses de traverse.

Comme prévu, la viscosité élongationnelle apparente des pâtes, ainsi mesurée par LSF, a pu être ajustée par une loi puissance, quelle que soit la valeur de la déformation biaxiale ϵ_b dans l'intervalle $[0,1, 1]$ (eq. 4) (Fig.6).

Les valeurs de l'indice de consistance varient de 13 à 21 kPa.s^n pour la pâte contenant 4 % de gluten et celle contenant 20% de sons, tandis que les indices d'écoulement n et de rhéo-durcissement SHI varient assez peu, de 0,35 à 0,47 et de 1,5 à 2 respectivement, sans qu'aucun effet de la formulation n'apparaisse significatif. Inversement, la teneur en sons accroît la valeur de l'indice de consistance (Fig.7) et cette

augmentation est d'autant plus importante si les sons ne sont pas micronisés.

Ce dernier résultat apparaît en contradiction avec celui obtenu à la fin du pétrissage, qui suggérerait une tendance inverse.

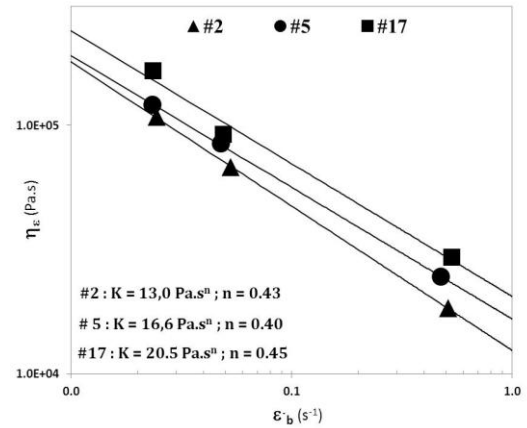


Fig.6 : Courbes d'écoulement des pâtes (▲: #2; ●: #5; ■: #17) à une déformation $\epsilon_b = 1$.

Dans la mesure où il a été vérifié que l'absence de levure ne modifiait pas le rôle de la dissipation visqueuse lors du pétrissage, deux explications peuvent être proposées : (1) le temps de repos (30 min) avant le test de LSF permettrait à la pâte d'évoluer et au réseau de gluten de se structurer ce qui conduirait à des viscosités plus élevées des pâtes enrichies en sons, (2) la viscosité élongationnelle mesurée ici serait différente de celle évaluée à l'issue du pétrissage, qui serait plutôt une viscosité en cisaillement [11]. Cette dernière explication serait surprenante mais importante par ses conséquences techniques possibles sur les équipements de pétrissage.

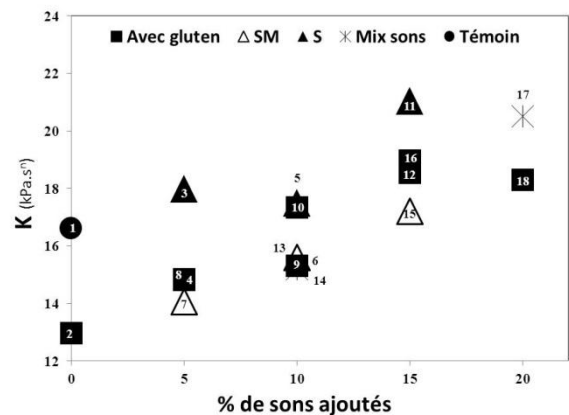


Fig.7 : Variations de l'indice de consistance des pâtes K en fonction de la teneur en sons (▲: S ; Δ: SM ; * : mix) ou non (●), voire enrichis en gluten (■).

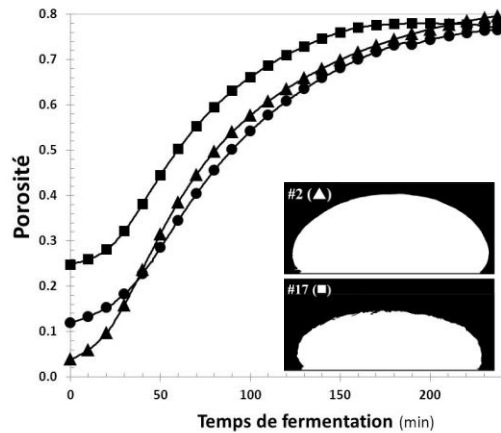
En revanche, des expérimentations complémentaires, même délicates, peuvent être réalisées pour vérifier la première. Dans les deux cas, ces interprétations font appel à la modification de structure du réseau de gluten

en présence de fibres, dont l'étude approfondie requiert l'emploi de méthodes complémentaires à la rhéologie telles que la microscopie électronique [12].

3.3 Comportement pendant la fermentation

Les cinétiques de porosité présentent toutes des profils sigmoïdaux avec une valeur initiale comprise entre 0 et 0,25, et une valeur finale (à $t=240$ min) comprise entre 0,7 et 0,8 (Fig.8a). La superposition des profils de porosité suggère que la répétition des essais est satisfaisante et ces cinétiques sont ajustées par le modèle de Gompertz (eq. 6) ($r^2 > 0,99$).

(a)



(b)

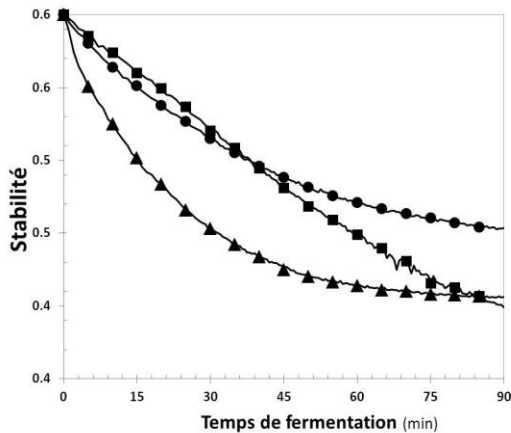


Fig.8 : Cinétiques de porosité (a) et de stabilité (b) pour les pâtes (▲ : #2; ● : #5; ■ : #17) et leurs images en fin de fermentation (haut : #2, bas, #17).

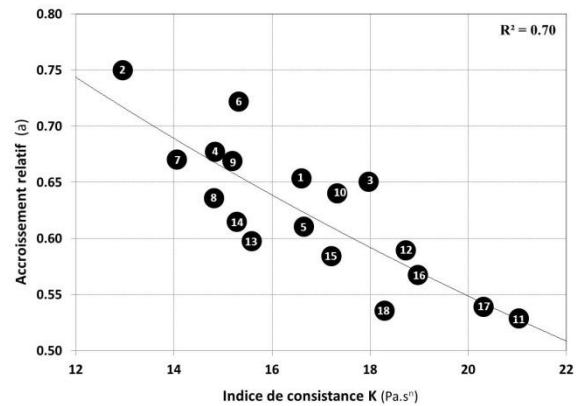
Les cinétiques de stabilité peuvent être ajustées par l'eq. 7 entre 0 et 90 min ($r^2 > 0,98$), car sur cette période, elles présentent des profils monotones et répétables (Fig.8b), mais présentent des fluctuations au-delà. Les courbes obtenues pour les formulations à plus de 15% de sons illustrent une perte continue de stabilité, défavorable en panification.

Cette tendance, confirmée par la corrélation de l'accroissement de porosité (coefficient a, eq. 6) avec la densité des pains ($r^2=0,7$, non illustré ici) illustre bien l'intérêt de cette expérimentation: plus les pâtes

expansent lors de la fermentation, plus le volume du pain après cuisson est élevé. Elle confirme le rôle secondaire de la cuisson, suggéré par des expérimentations *in situ* de tomographie RX, sur la structure alvéolaire des pains [13].

L'influence, négative, de l'indice de consistance, sur l'accroissement de porosité pendant la fermentation (Fig.9a) peut être simplement interprétée par le rôle de la viscosité élongationnelle sur la croissance des alvéoles gazeuses, à l'instar d'un modèle simple de croissance de bulle dans une matrice visqueuse [14].

(a)



(b)

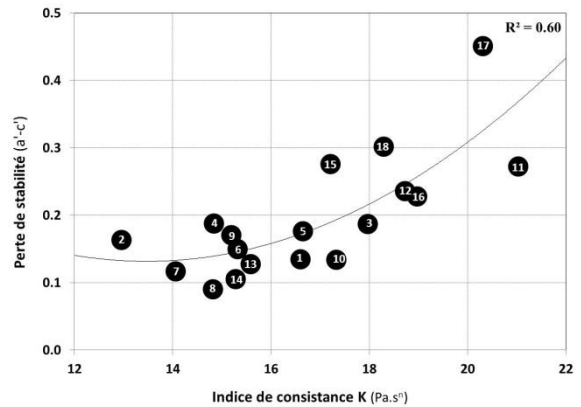


Fig.9 : Variations des paramètres (a) d'accroissement de la porosité a (défini dans l'eq. 6) et (b) de perte de stabilité ($a'-c'$) (eq. 7) avec l'indice de consistance des pâtes.

En revanche, l'influence de l'indice de consistance sur la perte de stabilité, évaluée par ($a'-c'$) (eq. 7), et illustrée par la Fig.9b, paraît en contradiction avec la tendance observée par Turbin-Orger [15]. Or, ces résultats avaient été obtenus pour des pâtes « blanches » (non additionnées en fibres), et pour lesquelles les mesures élongationnelles n'avaient pas suggéré de modification importante du réseau de gluten. Deux mécanismes peuvent donc expliquer notre résultat, et cette apparente contradiction. D'une part, les particules de son déstabiliseraient les interfaces des bulles, favorisant leur coalescence, et donc l'affaissement du pâton. D'autre part, en affaiblissant le

réseau de gluten, l'addition de sons défavoriserait l'aptitude de la pâte à la rétention gazeuse [16] et donc la stabilité des pâtons en fermentation. Ces interprétations requièrent des investigations structurales plus poussées, comme notamment par tomographie RX [15], pour établir la contribution de ces deux mécanismes.

4. Conclusion

L'effet de l'addition de fibres sur les propriétés rhéologiques peut donc être interprété essentiellement par l'effet des sons sur la structuration du réseau de gluten. Si les résultats obtenus à l'issue du pétrissage semblent en contradiction avec les mesures élongationnelles, en revanche, ces dernières permettent de bien expliquer le comportement de la pâte pendant la fermentation, et, notamment, le déficit d'expansion de la pâte, préjudiciable à la qualité finale des pains en présence accrue de fibres.

Ces résultats ouvrent donc des perspectives pour utiliser les propriétés rhéologiques mesurées afin de comprendre l'impact des fibres sur la structure de la pâte et, d'un point de vue pratique, pour concevoir une baguette française enrichie en fibres.

Remerciements

La thèse Cifre de Fabien Le Bleis s'insère dans le projet Pan&Sens, financé par la Région Pays de Loire, dont nous remercions tous les participants, et plus particulièrement la société Food Development qui le coordonne.

Références

[1] Bloksma, A. H. Dough structure, dough rheology, and baking quality. *Cereal Foods World*, 35: 237-244 (1990).
 [2] Noort, M.W.J, van Haaster, D., Hemery, Y., Schols, H.A., Hamer, R.J. The effect of particle size of wheat bran fractions on bread quality - Evidence for fibre-protein interactions. *J. Cereal Sci.* 52, 59-64 (2010).
 [3] Mohammed, M.A.P., Tarleton, M.N., Charalambides, M.N., Williams J.G. Mechanical characterization and micromechanical modeling of bread dough. *J. Rheol.*, 57, 249-272 (2103).
 [4] Cavella, S., Romano, A., Giancone, T., Masi, P. The influence of dietary fibres on bubble development during bread making. In: Campbell, G.M., Scanlon, M.G., Pyle, D.L. (Eds.), *Bubbles in Food 2- Novelty, Health and Luxury*. Eagan Press, St Paul, USA, 311-322 (2008).

[5] Bonnard-Ducasse, M., Della Valle, G., Lefebvre, J., Saulnier, L. Effect of wheat dietary fibres on bread dough development and rheological properties. *J. Cereal Sci.*, 52, 200-206 (2010).
 [6] 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 analyse d'images. *Rhéologie*, 8, 13-19 (2005)
 [7] Kouassi-Koffi, J.D., Launy, B., Davidou, S., Kouamé, L.P., Michon, C. Lubricated squeezing flow of thin slabs of wheat flour dough: comparison of results at constant plate speed and constant extension rates. *Rheol Acta* 49, 275-283 (2010).
 [8] 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 Res. Int.* 43, 1999-2005 (2010).
 [9] Kansou, K., Chiron, H., Della Valle, G., Ndiaye, A., Roussel, P., Shehzad, A. Modelling wheat flour dough proofing behaviour: effects of mixing conditions on porosity and stability. *Food & Bioprocess Technol.*, 6, 2150-2164, (2013).
 [10] Roussel, P., Chiron, H., Ndiaye, A., Della Valle, G. Vers une harmonisation du langage sensoriel dans la filière blé-farine-pain. Méthodologie de communication appliquée à un système de décision en panification française (AsCoPain)-1^{ère} partie. *Ind. des Céréales* 149, 24-31, (2006).
 [11] A. Shehzad, A., Chiron, H., Della Valle, G., Lamrini, B., Lourdin, D. Rheological and energetical approaches of wheat flour dough mixing. *J. Food Eng.* 110, 60-70, (2012).
 [12] Bache, I.C., Donald, A.M. The structure of the gluten network in dough: a study using environmental scanning electron microscopy. *J. Cereal Sci.* 28, 127-133, (1998).
 [13] Babin, P., Della Valle, G., Chiron, H., Cloetens, P., Hozowska, J., Pernot, P., Réguerre, AL., Salvo, L. & Dendievel R. Fast X-ray tomography analysis of bubble growth and foam setting during breadmaking. *J. Cereal. Sci.* 43, 393-397 (2006).
 [14] Amon, M. & Denson, C.D. A study of the dynamics of the growth of closely spaced spherical bubbles. *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1026-1034 (1984) .
 [15] Turbin-Orger, A., Chaunier, L., Chiron, H., Della Valle, G. Structure alvéolaire de pâtes à pain et propriétés rhéologiques de ses phases constitutives. *Actes du 47^{ème} colloque du GFR*, Pau, 29-31 Oct. (2012).
 [16] van Vliet, T., Janssen, AM, Bloksma, AH, Walstra. Strain hardening of dough as a requirement for gas retention. *J. Texture Studies*, 23, 439-460 (1992).

[Abridged English version on last page]

Integrating modifications of dough rheological properties in order to increase dietary fibre content in French breadmaking process

The behavior of wheat flour dough after the addition of dietary fibres is hardly mastered during the French breadmaking process, which negatively affects bread texture. The objective of this study is to understand the changes in rheological properties of dough enriched with fibres, in the various process operations. Different formulations were studied by changing the content (0, 5, 10%) and size of wheat bran (1 mm, 100 μ m). The specific mechanical energy developed during mixing was measured to assess its influence on the dough rheological properties. The elongational viscosity and strain hardening index of non-yeasted dough were also measured by Lubricated Squeezing Flow. The kinetics of porosity and stability during dough fermentation were monitored by camera and images analysis. The main results show that mixing significantly affects the ability of the dough at different stages of the process and can help to reduce the density of bread. The incorporation of fibres leads to an increase in elongational viscosity by a factor of 2, which can be compensated by adding gluten. This result confirms that the addition of fibers weakens the gluten network, promotes the loss of stability of the dough fermentation, and therefore leads to lower volume and less crunchy bread. These results open perspectives to use rheological properties in order to better understand the impact of fibres on the structure of the dough and, from a practical point of view, to design a French baguette enriched in dietary fibres.

Propriétés rhéologiques de mousses alimentaires produites par mélangeurs statiques SMX

M. Laporte^{1,2}, D. Della Valle^{2,4}, C. Loisel^{1,2}, S.Marze³, A.Riaublanc³, A.Montillet¹

¹LUNAM Université, Université de Nantes, CNRS, GEPEA, UMR6144, BP 406, 44602 Saint-Nazaire (France), ²ONIRIS, BP 82225, 44322 Nantes (France), ³UR1268 Biopolymères, Interactions, Assemblages, INRA, 44316 Nantes (France), ⁴LUNAM Université, Université de Nantes, CNRS, LTN, UMR6607, BP 50609, 44306 Nantes (France)

Résumé : Une étude antérieure a montré la possibilité de fabriquer des mousses stables avec des fractions d'air entre 0,85 et 0,94 grâce à un mélangeur statique SMXTM10. L'objectif poursuivi est de réduire le taux d'aération pour se rapprocher de la cible des mousses alimentaires tout en conservant de bonnes propriétés rhéologiques. Cet article montre que les lois d'échelle proposées par la littérature s'appliquent convenablement aux mousses produites par SMX. Cette modélisation permet d'envisager une conduite du procédé en fonction de propriétés rhéologiques voulues.

Mots clés : Structure de mousses, mélangeurs statiques SMX, procédé de foisonnement, gomme de xanthane, protéines sériques, distribution de tailles de bulles, viscosité en écoulement, seuil d'écoulement, viscosité de procédé

[Abridged English version on last page]

1. Contexte et objectifs

Une mousse est définie comme une dispersion homogène de gaz dans une phase continue aqueuse (boisson gazeuse) ou émulsionnée (mousse laitière), mais aussi organique ou métallique. Le principal attrait des mousses réside dans leur faible densité et dans leurs propriétés mécaniques particulières. A ce titre, les mousses sont utilisées pour former de nombreux produits que nous utilisons dans notre vie quotidienne. On retrouve ainsi les mousses dans plusieurs domaines tels que l'industrie alimentaire (mousses laitières, bière...), les secteurs cosmétiques et hygiène (mousse à raser, nettoyage par canon à mousse...), ceux du bâtiment, de l'automobile l'industrie ou du textile (solides à base de polyuréthane, céramique, métal ou carbone vitreux...) ou encore pour la récupération assistée du pétrole et la lutte contre les incendies. Dans la plupart des mousses alimentaires, le foisonnement est réalisé en discontinu dans des batteurs planétaires, mais l'utilisation de procédés continus peut se révéler avantageuse : productivité élevée, cisaillement homogène, peu d'encombrement, économies d'énergie... [1,2,3]. Il existe deux types de procédés de moussage en continu. Le premier type sont les mélangeurs dynamiques, tels que les systèmes rotor-stator (MondomixTM, l'un des plus répandu dans l'industrie), ou les échangeurs de chaleur à surface raclée. Les autres sont les mélangeurs statiques, composé d'éléments générant une structure d'écoulement favorable au mélange.

Une précédente étude portant sur le foisonnement de mousses de blanc d'œuf avec un mélangeur statique SMX10 [4] a montré la possibilité de contrôler d'une

part la fraction d'air incorporée, mais également la taille des bulles qui, à travers le cisaillement de procédé, dépend des débits. Des mousses stables ont pu être obtenues avec des fractions d'air comprises entre 0,85 et 0,94, alors que les mousses alimentaires ciblent une gamme entre 0,5 et 0,8 [5]. Cependant, la diminution de la fraction d'air peut s'avérer problématique du point de vue de la stabilité. Notre objectif est de produire des mousses à structure contrôlée, ce que permettent les mélangeurs statiques de type SMX (Sulzer), mais avec des fractions d'air plus faibles. Pour cela, il est nécessaire de réduire la taille des bulles, en augmentant le taux de cisaillement de procédé ou en augmentant la viscosité du liquide [6,7,8]. Dans cette optique, nous avons testé successivement le mélangeur SMX10, de diamètre nominal 10 mm, et un deuxième mélangeur statique, le SMX+ 6 qui est caractérisé par un diamètre nominal de 6 mm et donc par un plus faible diamètre hydraulique. Le constructeur a doté ce dernier mélangeur d'une géométrie légèrement différente afin d'améliorer le coût énergétique du procédé. La formulation de la solution liquide à base de protéines sériques (WPI) a été enrichie d'un agent viscosifiant, la gomme de xanthane (XG) à différentes concentrations pour mettre en évidence l'effet de la viscosité.

Les mousses sont caractérisées par la structure alvéolaire (fraction d'air, diamètre des bulles). Ainsi, les expériences réalisées permettent d'étudier l'évolution de la viscosité et de la rigidité des mousses protéiques en fonction de leur structure et de la viscosité de la base liquide. Les résultats sont comparés aux lois d'échelle proposées dans la littérature, ce qui permet d'envisager la conduite du procédé sur la base

d'une modélisation, en fonction des propriétés rhéologiques voulues.

2. Matériels : les solutions WPI-Xanthane

Les mousses sont préparées à partir de solutions liquides à base d'isolats de protéines sériques (Whey Proteins Isolates, WPI) et de gomme de xanthane (Xanthan Gum, XG) à différentes concentrations afin de faire varier la viscosité. Les protéines sériques ont des propriétés tensioactives tandis que le xanthane agit comme épaississant. Dans notre cas, la poudre sèche de protéine Prolacta95 provient de Lactalis Ingrédients (Bourgbarré, France). La gomme de xanthane (Cargill, Baupre, France) permet d'obtenir de fortes viscosités à faible concentration, avec un comportement rhéofluidifiant marqué. Elle est également peu affectée par la température et le pH [9,10]. Elle est alors aussi bien utilisée dans les boissons ou sirops, entre 0,05 – 0,2%, que dans les produits laitiers ou plats cuisinés, entre 0,2% – 0,5% [11,12].

Trois solutions différentes sont préparées à 3% massique de WPI et 0,35 et 0,6% massique de gomme de xanthane. En outre, l'effet de sel (chlorure de sodium) est testé dans une solution à 0,35% de XG (Tableau 1). Pour ces concentrations, les deux biopolymères sont sans interaction et solubles dans l'eau [13].

2.1. Préparation

Les bases de WPI - XG sont fabriquées par batch de 20L dans une cuve à mélange cylindrique (Guedu, Lavergne, France) équipée d'un racleur et d'un agitateur en fond de cuve. Les deux poudres sont dispersées dans l'eau à température contrôlée (40°C), grâce à une double enveloppe, et à pH contrôlé à 7, avec addition de 0,1M de solution de soude, pour une meilleure solubilisation des protéines [14]. Le mélange s'effectue à faible vitesse (50 rpm) afin d'éviter la formation de mousse, pendant cinq heures. Par la suite, les solutions sont conservées à 4°C pendant au moins une nuit afin de compléter la solubilisation des protéines.

2.2. Viscosité et tension de surface

Les courbes d'écoulement des solutions sont réalisées à 25°C à l'aide d'un rhéomètre AR1000 (TA Instr®, France) avec un système cône/plan de 60mm de diamètre et d'angle 4° sur une plage de cisaillement de [0,2 s⁻¹ – 2800 s⁻¹]. Ces solutions présentent un comportement non newtonien qui répond à une loi d'Ostwald-de Waele dans la gamme de cisaillement explorée :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

La tension interfaciale σ des solutions a été mesurée avec un tensiomètre K12 (Krüss GmbH, Allemagne). La méthode de la plaque de Wilhelmy est utilisée à 25°C pendant 3h, le temps nécessaire pour atteindre la valeur d'équilibre.

La composition et les propriétés des solutions sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des solutions liquides à 25°C

Solutions liquides	WPI3 X06	WPI3 X035	WPI3 X035 NaCl
WPI [p/p]	3	3	3
XG [p/p]	0,6	0,35	0,35
NaCl 0.2M [p/p]	0	0	1,2
ρ_L [kg.m ⁻³] $\pm$ 3%	1036	1034	1046
K [Pa.s ⁿ] $\pm$ 6%	7,2	3,1	2,2
n [-] $\pm$ 5%	0,88	0,79	0,76
σ_L [N. m ⁻¹] $\pm$ 3%	0,044	0,044	0,044

3 Foisonnement à partir de mélangeurs statiques SMX™

3.1. Description de la boucle hydraulique

Les mousses sont élaborées par injection d'air dans un flux continu de liquide en utilisant des mélangeurs statiques SMX™ ou SMX+™ (Sulzer, Winterthur, Suisse) de respectivement 10 et 6 mm de diamètre nominal. Les détails des géométries sont donnés dans le tableau 2 et la boucle hydraulique est présentée sur la figure 1.

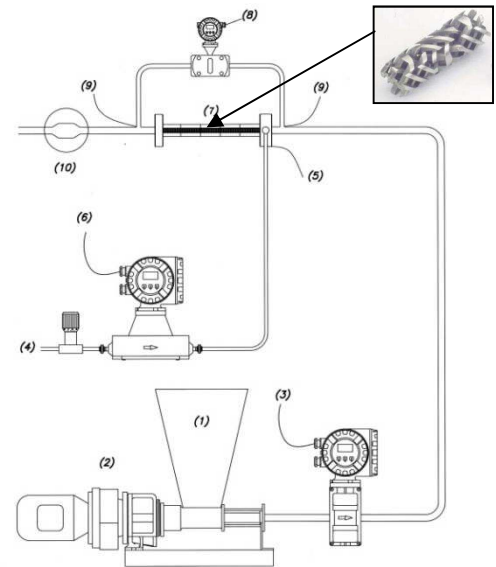


Figure 1. Installation pilote expérimentale : 1.Bac de lancement ; 2.Pompe ; 3.Débitmètre liquide volumétrique Proline Promag 50 (Endress+Hausser) ; 4.Injection d'air ; 5.Capteur de pression absolu Ceraphant T avant injection (Endress+Hausser™) ; 6.Débitmètre air massique Promass 80 (Endress+Hausser) ; 7.Mélangeur SMX10 (Sulzer™) ; 8.Capteur de pression différentielle Deltabar S (Endress+Hausser™) ; 9.Capteurs de température ; 10.Fenêtrerie de visualisation pour l'analyse d'image ; 11. Centrale de mesure

Tableau 2. Caractéristiques géométriques des mélangeurs SMX (Sulzer™).

Paramètre	SMX10	SMX+6
Nombre d'éléments, n_e [-]	25	10
Longueur totale, L [m]	0,25	0,06
Diamètre du tube, D [m]	0,010	0,006
Diamètre hydraulique, D_h [m]	0,00265	0,0018
Porosité, ε [-]	0,77	0,77

3.2. Caractérisation des paramètres de structure

3.2.1. Fraction d'air

Le taux d'aération α est l'un des paramètres de contrôle les plus importants pour caractériser le mélange

diphasique. Dans les conditions de débits utilisés, la totalité de l'air ajouté est incorporé. La fraction d'air s'exprime alors par:

$$\alpha = \frac{Q_G}{Q_G + Q_L} \quad (2)$$

Q_L représente le débit volumique de liquide et Q_G , le débit volumique d'air à pression atmosphérique.

3.2.2. Distribution de tailles de bulle

La mousse est observée grâce à une cellule de visualisation placée sous une caméra (5M pixels, images 4x5mm). Les images obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Visilog7.0™ (Noesis), afin d'obtenir la distribution de taille de bulles. Le diamètre modal logarithmique, qui s'approche du diamètre de Sauter, est choisi pour représenter la taille typique des gouttes.

3.3. Conditions opératoires de foisonnement

Les débits de liquide et de gaz injecté sont choisis de manière à obtenir deux fractions d'air différentes sur chaque SMX, dont une commune entre les deux (0,78) avec un ensemble de conditions opératoires identiques pour les trois bases liquides. Trois couples de débit d'air (Q_G)/débit liquide (Q_L) sont testés pour chaque fraction d'air assurant une totale incorporation de l'air. La vitesse d'ensemble (air + liquide) U_{ens} est calculée à partir des débits volumiques.

Tableau 3. Conditions opératoires de fabrication des mousses.

SMX	α [-]	Q_L [L.h ⁻¹]	Q_G [g.h ⁻¹]	U_{ens} [m.s ⁻¹]
SMX10	0,84	8	51	0,18
		11	70	0,24
		14	89	0,31
	0,78	8	34	0,13
		16	68	0,26
		32	136	0,51
SMX+6	0,78	8	34	0,35
		11,1	48	0,50
		14,4	62	0,64
	0,72	7,9	25	0,28
		17,4	54	0,61
		26,9	84	0,94

3.4. Caractérisation rhéologique des mousses

La caractérisation rhéologique a été réalisée avec un rhéomètre à contrainte imposée (AR1000, TA Instr®, France) équipé d'un dispositif de thermostatisation par effet Peltier maintenant la température à 15°C. Des comparaisons entre différents mobiles (lisses et striés) ont montré des résultats semblables pour les spectres mécaniques. La variation de la distance d'entrefer a montré des changements de mesure en dessous de 2500µm. Pour l'ensemble des mesures, une configuration plan/plan lisse de 40mm de diamètre est utilisée avec un entrefer de 2500µm.

3.4.1. Courbes d'écoulement des mousses

Le seuil d'écoulement des mousses est mis en évidence par le balayage en contrainte. Il est déterminé par la modélisation selon une loi de Herschel-Bulkley sur une plage [0,1 – 200 s⁻¹]

$$\tau = \tau_0 + K'\dot{\gamma}^{n'} \quad (3)$$

Des valeurs obtenues dans les mêmes conditions de procédé ($Q_L = 11,1$ L/h et $Q_G = 45$ g/h) avec le SMX+6 pour le seuil d'écoulement τ_0 , la consistance plastique K' et l'indice de comportement n' sont reportées dans le tableau 3.

L'effet de la matrice liquide est observé pour des hauts cisaillements. Pour des vitesses de cisaillement inférieures à 0,1 s⁻¹, le glissement de la mousse sur le mobile est mis en évidence.

Tableau 3. Caractéristiques rhéologiques de mousses à $\alpha=0,78$ et $d=140\mu\text{m}$.

Bases liquides	WPI3 X06	WPI3 X035	WPI3 X035 NaCl
$G'_{1\text{Hz}}$ [Pa] $\pm 7\%$	119,1	117,9	95,4
K' [Pa.s ^{n'}] $\pm 10\%$	13,5	7,7	5,8
n' [-] $\pm 8\%$	0,287	0,377	0,417
τ_0 [Pa] $\pm 7\%$	13,3	11,6	9,1

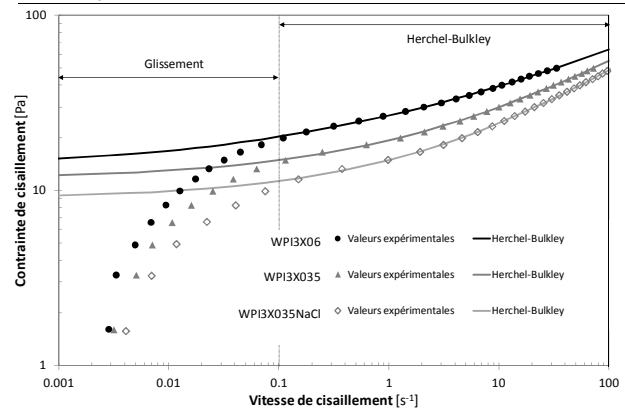


Figure 2. Exemple de courbes d'écoulement de mousses de structure identique $\alpha=0,78$ et $d=140\mu\text{m}$ (symboles) avec modèles d'Herschel-Bulkley (traits) pour les 3 bases liquides

3.4.2. Spectres mécaniques

Les spectres mécaniques ont été réalisés pour un balayage en fréquence de 0,1 à 10 Hz à 1,5% de déformation. Des mesures préliminaires réalisées sur un intervalle de déformation de 1% à 20% ont permis de déterminer le domaine de linéarité. L'amplitude de déformation retenue est de 1,5%, qui est un bon compromis par rapport aux limites du capteur du rhéomètre. Un exemple de balayage en fréquence est donné figure 3 montrant un comportement viscoélastique solide, classique pour les mousses dans le domaine linéaire, où G' et G'' varient peu dans la gamme de fréquence [15,16].

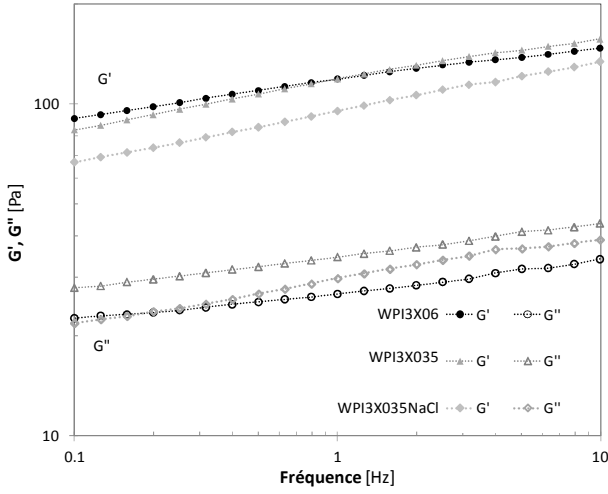


Figure 3. G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) à $\alpha=0,78$ et $d=140\mu\text{m}$.

Le module élastique G' à 1Hz est retenu comme paramètre comparatif de la rigidité des mousses.

4. Résultats et discussion

Nous avons comparé les propriétés rhéologiques de mousses, en écoulement et en régime harmonique, en fonction de leur structure et de la viscosité de la base liquide.

4.1. Structuration des mousses

La fraction d'air est déterminée par pesée, et celle-ci correspond parfaitement à celle prévue par les débits (eq 2). Le diamètre caractéristique de la structure varie avec les conditions des procédés. La figure 4 présente le diamètre moyen des bulles pour différentes vitesses ramenées au diamètre hydraulique des appareils afin d'éliminer l'effet d'échelle du procédé, et de proposer une modélisation du type :

$$d = A \left(\frac{U_{ens}}{D_h} \right)^B \quad (4)$$

Cela montre qu'une augmentation du cisaillement de procédé permet d'obtenir des bulles plus fines, quelque soit la fraction d'air.

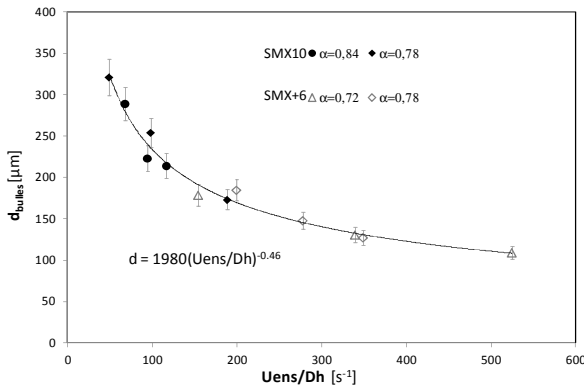


Figure 4. Évolution du diamètre de bulles d'une mousse à base de WPI3X35 par SMX10 (symboles pleins) et SMX+6 (symboles vides) à $\alpha=0,84$ (●), $0,78$ (◆) et $0,72$ (▲).

4.2. Viscosité des mousses

4.2.1. Viscosité mesurée par rhéométrie

Les courbes d'écoulement des mousses comme montré figure 2 se classent selon les viscosités des bases liquides. Les valeurs de n' correspondent à celles de la littérature, qui rapporte des valeurs entre 0,2 et 0,5 pour des mousses et des émulsions [17,18,19]. L'indice de comportement est un indicateur de la rigidité des films de liquides dans la mousse. Ainsi, un indice faible coïncide avec des films plus rigides. Cette tendance s'observe dans notre cas, les mousses provenant de bases liquides plus visqueuses montrent une plus grande rigidité du film. Il est plus difficile d'interpréter les valeurs de K' car sa dimension prend en compte la valeur de l'indice n' , mais ces valeurs se classent également en viscosité croissante de la base liquide.

Princen [17] a proposé de prendre en compte la viscosité de la base liquide à partir du modèle suivant :

$$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + C(\alpha) \frac{\eta_L^{2/3} \sigma^{1/3}}{R^{1/3}} \dot{\gamma}^{-1/3} \quad (5)$$

Avec R le rayon des bulles. Cependant, cette loi d'échelle ne s'applique pas à notre cas, car l'indice de comportement donné de $2/3$ s'éloigne de nos valeurs mesurées, de l'ordre de $[0,3 - 0,4]$.

Le seuil d'écoulement τ_0 s'explique par les effets capillaires qui dépendent de la tension de surface à l'équilibre, du diamètre moyen et de la fraction d'air. Ainsi, Princen et Kiss [17] ont introduit la normalisation du seuil d'écoulement par la pression de Laplace :

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_0 R}{\sigma} \quad (6)$$

Les résultats sont présentés sur la figure 5 de extraite de Rouyer et al [20] où les valeurs normalisées se regroupent autour d'une courbe maîtresse en fonction de la fraction d'air, de la forme :

$$\frac{\tau_0 R}{\sigma} = \lambda(\alpha - \alpha_c)^2 \quad (7)$$

Une valeur de λ égale à $0,52 \pm 0,02$ est dans la gamme communément admise, avec une compacité maximale des bulles α_c de $0,63 \pm 0,02$. Nos mousses suivent convenablement cette tendance, mais le modèle s'ajuste mieux pour $\lambda = 0,8 \pm 0,3$ et $\alpha_c = 0,65 \pm 0,02$. Les disparités par rapport à ce modèle pourraient s'expliquer par le fait que la polydispersité des bulles n'est pas prise en compte.

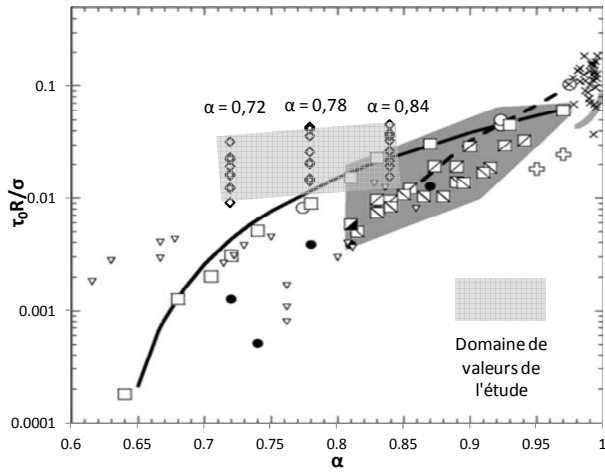


Figure 5. Seuils d'écoulement adimensionnels $\tau_0 R / \sigma$ pour des mousses à base de WPI et de xanthane ($\diamond$, zone gris foncé) d'après Rouyer et al, 2005.

4.2.2. Viscosité apparente de procédé

Dans les SMX, il est possible de déterminer la viscosité de procédé par la mesure de perte de charge, en supposant, pour exprimer les cisaillements, que la mousse est un fluide monophasique avec des propriétés physiques apparentes telle sa masse volumique, comme détaillé par Talansier et al [4]. Dans la gamme des débits étudiés, le cisaillement de procédé se situe dans l'intervalle $[300 - 9000 \text{ s}^{-1}]$, et le régime d'écoulement est laminaire avec un nombre de Reynolds toujours inférieur à 20. Les valeurs de la viscosité dans le procédé obtenues par calcul sont comparées à celles mesurées avec un rhéomètre sur une gamme $[0,01 - 100 \text{ s}^{-1}]$, tout essai confondu, sur la figure 6. Hormis une certaine disparité des points due aux différences de structure, cela permet de compléter l'allure de la courbe d'écoulement jusqu'au deuxième plateau newtonien. En effet, on observe aussi que le plateau de viscosité aux hauts cisaillements correspond à l'ordre de grandeur de la viscosité du solvant à haut cisaillement (environ $0,02 \text{ Pa.s}$).

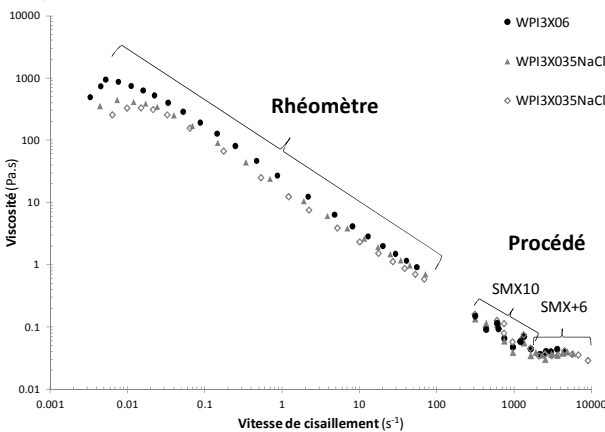


Figure 6. Viscosité des mousses données par le rhéomètre (symboles pleins) et viscosité apparente du procédé (symboles vides) en fonction des cisaillements.

4.4. Module élastique des mousses

Il est possible de normaliser G' de la même façon que pour le seuil d'écoulement :

$$\bar{G}' = \frac{G'R}{\sigma} \quad (8)$$

Les valeurs de G' normalisées sont représentées en fonction de la fraction d'air sur la figure 7 de référence d'Höhler et Cohen-Addad [21], compilant plusieurs études de la littérature. Le module élastique normalisé diminue quand la fraction d'air diminue. La relation entre G' et α peut être exprimée sous la forme d'une loi empirique :

$$\frac{G'R}{\sigma} = C\alpha(\alpha - \alpha_c) \quad (9)$$

Le coefficient C varie autour de $1,5 \pm 0,2$ selon les auteurs. Les valeurs obtenues dans cette étude sont cohérentes avec cette loi d'échelle, avec une gamme de G' $[70 - 140 \text{ Pa}]$ et de diamètres $[100 - 350 \text{ }\mu\text{m}]$.

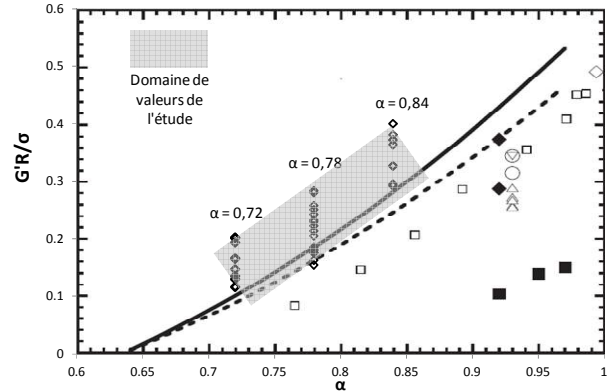


Figure 7. Modules adimensionnels $G'R / \sigma$ pour des mousses à base de WPI et de xanthane ($\diamond$, zone gris foncé) d'après Höhler et Cohen-Addad, 2005.

5. Conclusion

Cette étude a pu montrer que (i) la viscosité de la phase liquide affecte significativement les propriétés d'écoulement des mousses (ii) la détermination de la viscosité de procédé permet de compléter la plage de cisaillement (iii) les normalisations par la pression de Laplace permettent de rapprocher les valeurs de G' et de τ_0 dans les mêmes ordres de grandeur des essais reportés dans la littérature. Ainsi, ces lois d'échelle permettront de relier directement les propriétés rhéologiques des mousses à la formulation et aux paramètres opératoires du procédé, et de proposer un model permettant de produire des mousses possédant une texture voulue.

Références

- [1] Thakur, R.K., et al. Influence of operating conditions and impeller design on the continuous manufacturing of food foams. *J Food Eng.*, 60, 9-20 (2003).
- [2] Al Taweel, A.M., et al. Intensifying mass transfer between immiscible liquids using screen-type static mixers. *Chem Eng Res Des.*, 85, 760-765 (2007).
- [3] Al Taweel, A.M., et al. A novel static mixer for the effective dispersion of immiscible liquids. *Trans IChemE.*, 74, 445-450 (1996).
- [4] Talansier, E., et al. Effet de la dénaturation thermique de protéines de blanc d'oeuf sur les propriétés rhéologiques de leur mousse. *J. Rhéol.*, 22 (2012).
- [5] Campbell, G.M., et al. Creation and characterisation of aerated food products. *Trends Food Sci Technol.*, 10, 283-296 (1999).

- [6] Hanselmann, W., et al. Flow Characteristics and Modelling of Foam Generation in a Continuous Rotor / Stator Mixer. *J Food Eng.*, 38, 393-405 (1999).
- [7] Mary, G., *Prise en compte des effets du produit et du procédé au cours de l'opération de foisonnement par battage en continu - Analyse dimensionnelle*. Thèse de doctorat. AgroParisTech., Paris, France (2011).
- [8] Den Engelsen, C.W., et al. Bubble size distribution of foam. *Autex Research Journal.*, 2, 14-27 (2002).
- [9] Ahmed, J., et al. Rheology of xanthan gum: effect of concentration, temperature and high pressure. *Journal of Food Science & Technology*, 42, 355-358 (2005).
- [10] Marcotte, M., et al. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International*, 34, 695-703. (2001).
- [11] García-Ochoa, F., et al. Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology advances*, 18(7), 549-579 (2000).
- [12] Simon, J.-L. Gomme de xanthane : agent viscosant et stabilisant. *Techniques de l'ingénieur*, F4300, 4-5 (2001).
- [13] Benichou, A., et al. Formation and characterization of amphiphilic conjugates of whey protein isolate (WPI)/xanthan to improve surface activity. *Food Hydrocolloids*, 21(3), 379-391 (2007).
- [14] Guimarães Pelegrine, D., et al. Whey proteins solubility curves at several temperatures values. *Ciência e Natura*, 30, 17-25 (2008).
- [15] Khan, S. A., et al. Foam Rheology. III. Measurement of Shear Flow Properties. *J. Rheol.*, 31, 69-92 (1988).
- [16] Saint-Jalmes, A., et al. Turbulent method of foam production: new results on free-drainage vs liquid content. *Eur. Phys. J. B*, 12, 67 (1999).
- [17] Princen, H. M., et al. Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 128(1), 176 (1989).
- [18] Tcholakova, S., et al. Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(12), 1608-1627 (2008).
- [19] Marze, S., et al. Slip and shear regimes determined by rheometry and multiple light scattering. *J. Rheol.*, 52(5), 1091 (2008).
- [20] Rouyer, F., et al. Is the yield stress of aqueous foam a well-defined quantity?. *Colloids Surf. A*, 263, 111-116 (2005).
- [21] R. Höhler., et al. Review article: Rheology of liquid foam. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17, 1041-1069 (2005).

[Abridged English version]
Rheological properties of food foams produced by SMX static mixers

A previous study showed the alternative to produce stable food foams with a static mixer system SMXTM10 (Sulzer). This continuous foaming process has a number of advantages over batch processes, in particular a better control of the air fraction (Talansier, 2009). With a liquid base made of pasteurized egg white, this process can produce foams with air fractions between 0.85 and 0.94, which is slightly above the target for food products which must remain in a range between 0.5 and 0.8. The aim of this work is to reduce the air fraction while maintaining good rheological properties, which demonstrate the stability and adequacy of the general foams properties. The main way leads to reduce the size of the bubbles in the matrix, in order to develop the interface and thereby "consolidate" the structure. For this purpose, the possibility of increasing the shear rate in the process was explored by using a static mixer smaller, the SMX+TM6, in addition to the SMXTM10. On the other hand, the viscosity of the matrix changes, testing formulations consisting of xanthan gum between 0.35 and 0.6% w/v, where the surfactant is whey protein isolates at 3% w/v. Stable foams are indeed obtained for air fractions between 0.72 and 0.84, which seems more relevant for food applications. The rheological analysis shows that the foams have a flow behavior that can be modeled by a Herschel- Bulckley law, and that the viscosity is ranked in the same order as the liquid bases, at identical structure. The scaling laws proposed in the literature for the yield point and elastic modulus, as a function of the cellular structure, is properly applied to foams produced by SMX. This allows managing the foaming process according to desired rheological properties.

La structure des yaourts : des mélanges modèles pour révéler les rôles respectifs des particules de protéines sériques et des micelles de caséine

M.-H. Famelart, R. Andoyo, C. Cauty, F. Guyomarc'h

INRA, AGROCAMPUS OUEST, UMR1253, Science et Technologie du Lait et de l'Œuf, 65 rue de St Brieuc, F-35 042 Rennes cedex, France

Résumé : Les agrégats thermo-induits de protéines sériques et les micelles de caséine s'assemblent pour former le gel acide de lait ou yaourt. Cette étude vise à évaluer le rôle respectif des 2 types de particules en changeant leur ratio dans des systèmes modèles et à observer comment ces 2 types de particules colloïdales interagissent selon leur nombre respectif. Les agrégats thermo-induits de protéines sériques sont produits par chauffage d'un isolat de protéines sériques. Les mélanges des 2 particules sont préparés dans un perméat de lait à différents ratios d'agrégats et à concentration constante en protéines (~ 45 g/kg). L'acidification est obtenue par ajout de glucono-delta-lactone à 35°C afin d'atteindre un pH final de 4.5 en 6 h. La gélification est suivie par rhéologie dynamique, suivie d'un test en forte déformation à pH 4.5. La microstructure des gels à pH 4.5 est étudiée, ainsi que leur aptitude à la rétention de sérum. Les résultats confirment que les particules se comportent différemment pendant le processus de déstabilisation, selon leur nombre respectif. L'augmentation de la proportion en agrégats entraîne une forte augmentation du pH de gélification, des modules élastiques finaux et du caractère « solid-like » des gels, une réduction de la taille des pores du gel et une meilleure rétention du sérum. Cet effet est particulièrement remarquable pour une proportion d'agrégats de 10%, correspondant à un mélange équimolaire des 2 types de particules et à un taux de couverture de la micelle par les agrégats estimé à 8%. Ces résultats sont discutés vis-à-vis des interactions physiques qui se bâtissent entre les 2 populations de particules de propriétés physicochimiques différentes. Nous confirmons qu'une interaction préférentielle existe entre les micelles de caséine et les agrégats de protéines sériques et qu'elle permet de conférer des propriétés structurales et mécaniques spécifiques aux gels acides de lait.

Mots-clés : Yaourt, Gel acide, Protéine, Microstructure, Rhéologie, Interaction, Particule colloïdale

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Le lait est une suspension colloïdale de micelles de caséines (il existe 4 caséines, la caséine α_{s1} , α_{s2} , β et κ), protéines sériques globulaires, lactose et sels [1]. Dans leur état natif, les micelles de caséines sont des particules hydratées de diamètre ~200 nm. La transformation du lait en solide (fromages, yaourts...) est essentiellement déterminée par la stabilité de la micelle de caséine lors de la modification de son environnement [2].

Le chauffage du lait ($T > 60^\circ\text{C}$) provoque la dénaturation des protéines sériques et la formation de petites particules colloïdales ou agrégats thermo-induits constituées de ces protéines et de caséine κ par formation de ponts covalents disulfures et d'interactions hydrophobes [3]. L'amélioration de l'aptitude à la gélification acide du lait chauffé (augmentation de la fermeté des gels et accélération de la gélification) a été attribuée à la présence de ces nouvelles particules, puisque celles-ci possèdent un pH isoélectrique (pI) et

une hydrophobie de surface plus élevés que les protéines sériques natives [4-6]. Elles pourraient agir en pontant les micelles de caséine dans le gel acide [7-9]. Il a été montré que les 2 types de particules s'assemblent dans un co-gel [10] et sont indispensables pour former un gel de même module viscoélastique que le gel de lait chauffé [11], mais les mécanismes par lesquels ces 2 types de particules interagissent pendant l'acidification du lait restent méconnus.

L'objectif de ce travail est d'étudier comment les micelles de caséines et les agrégats de protéines sériques interagissent pour former un gel acide. Pour cela, des systèmes binaires comprenant des micelles de caséines (CAS) et des agrégats modèles de protéines sériques (WPA) ont été préparés à différents ratios dans la phase aqueuse du lait et étudiés lors de gélifications acides.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation des suspensions modèles

Une suspension mère de WPA est préparée à 45 g.kg⁻¹ de protéines dans du perméat de lait comme décrit dans Morand et al. [5] à partir d'une solution de protéines sériques chauffée à 68°C pendant 2 h. Une suspension mère à 45 g.kg⁻¹ de CAS est préparée dans du perméat de lait à partir de poudre de micelles de caséines [5]. Les suspensions modèles à ~45 g.kg⁻¹ de protéines totales sont obtenues par mélange des 2 suspensions à différents ratios WPA/CAS (w/w) : la suspension dépourvue de WPA (WPA0) et contenant 100% de CAS d'un côté et de l'autre côté, la suspension contenant 100% de WPA (WPA100) et dépourvue de CAS. Les mélanges sont préparés au moins 2 fois et analysés dans la semaine suivant leur préparation.

2.2. Caractérisation des 2 types de particules des suspensions mères

Les voluminosités, V_e (mL.g⁻¹) des particules sont déterminées par mesure de viscosité relative (η/η_0) de suspensions diluées en résolvant l'équation de Lee comme pratiqué dans Boulet et al. [12] :

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5 \cdot \phi_v + 7,031 \cdot \phi_v^2 + 37,371 \cdot \phi_v^3 \quad (1)$$

avec ϕ_v , la fraction volumique égale au produit de V_e par la concentration protéique en g.L⁻¹.

La distribution de taille de chaque particule est mesurée par diffusion dynamique de la lumière à un angle de 173° à l'aide d'un Zetasizer nano ZS à 20 °C, après dilution à 1/100 dans du perméat de lait et 2 min d'équilibration avant l'analyse.

2.3. Gélification acide

Les mélanges modèles sont équilibrés à 35°C, marqués avec de la rhodamine B isothiocyanate (RITC) à concentration finale 0.2 g.kg⁻¹ et agitées 15 min avant l'addition de glucono-delta-lactone (GDL). La concentration en GDL était déterminée préalablement sur chaque système afin d'atteindre un pH final ~4.5 en 6 h à 35°C. La formation du gel était suivie à l'aide d'un AR2000 (TA Instruments) équipé en cône-plan (diamètre 6 cm - angle 4°) en oscillation, à 1 Hz et 0.1% de déformation. Le pH de gélification (pH_{gel}) est défini quand $G' > 1$ Pa et le module G' à pH 4.5 est défini comme le G' final (G'_{fin}), 4.5 étant la valeur moyenne du pH des yaourts. A pH 4.5, un test d'écoulement à faible vitesse de déformation (0.01 s⁻¹) est appliqué au gel en place dans la géométrie jusqu'à rupture. Le seuil d'écoulement est obtenu lorsque la contrainte n'augmente plus linéairement avec la déformation (fin de la zone du comportement élastique linéaire). Chaque mélange est gélifié 2 fois, et donc 4 gélifications sont enregistrées pour chaque ratio.

La microstructure des gels est observée à 2 échelles différentes, par microscopie de fluorescence laser confocale (CSLM) et par microscopie électronique à transmission (TEM). Immédiatement après l'addition de GDL, 1 goutte (~60 µL) de suspension marquée à la RITC est déposée sur une lame concave, recouverte d'une lamelle de verre scellée par du vernis à ongle et incubée à 35°C, le temps nécessaire pour atteindre pH 4.5. La lame est renversée et observée par sa face inférieure dans un microscope inversé (TE2000-E Nikon Cli à 543 nm comme dans Morand et al. [6]. Des tubes plastiques (diamètre interne 2 mm x 2 mm de longueur) sont introduits dans les suspensions avant l'addition de GDL et la suspension était incubée comme ci-dessus. Puis les tubes sont récupérés, fixés 96 h dans la glutaraldéhyde à 25 g.kg⁻¹ dissoute dans un tampon 0.1 M cacodylate à pH 4.5, puis rincés dans le même tampon. Les tubes sont coupés et les gels fixés sont récupérés et traités 1 h dans l'acide tannique dissous à 20 g.L⁻¹ dans un tampon 0.1 M cacodylate à pH 7.4, puis rincés dans le même tampon. Les échantillons sont séchés dans une série croissante de solutions d'éthanol, imbibés puis inclus dans une résine Epon-Araldite-DMP30 polymérisée à 60°C pendant 24 h. Des coupes ultra-minces (90 nm) sont prélevées à l'aide d'un ultra-microtome Leica (UC6), puis contrastés dans de l'acétate d'uranyle à 40 g.L⁻¹ pendant 1 h et observées sur un microscope électronique à transmission JEOL 1400 équipé d'une caméra GATAN Orius.

L'expulsion de sérum était déterminée en transférant le gel à pH 4.5 sur un papier Whatman 40 préalablement taré. Après 20 min de contact à température ambiante, le gel est enlevé et le papier est pesé pour calculer la quantité de sérum expulsé du gel exprimée pour 100g de gel.

3. Résultats

3.1 Propriétés des suspensions modèles

	CAS	WPA
Diamètre hydrodynamique (nm)*	208	132
Volume (mL)**	1.3E-15	1.8E-16
Surface (nm ²)**	5.6E+04	1.5E+04
Voluminosité, V_e (mL.g ⁻¹) [†]	4.75	5.51
Nombre à $\phi_v = 1\%$ (L ⁻¹) ^{††}	7.8E+15	5.6E+16

Tableau 1. Propriétés moyennes des micelles de caséine (CAS) et des agrégats de protéines sériques (WPA)

* mesuré comme la moyenne de la distribution log normale de la taille P(I)
 ** calculé en utilisant le diamètre moyen de la distribution log normale en volume, P(V) c'est-à-dire 134 nm pour les micelles de caséine et 70 nm pour les agrégats WPIA

†: mesuré

††: calculé par division de la fraction volumique, ϕ_v par le volume moyen de la particule

Les fractions volumiques (ϕ_v) de CAS et WPA in chaque suspension modèle sont calculées en multipliant la voluminosité par la concentration volumique appropriée. La fraction volumique de CAS augmente linéairement de 0 à ~20%, tandis que celle du WPA diminue de 24% à 0% lorsque le ratio CAS/WPA augmente (non montré).

3.2 Les pH de gélification

La Figure 1a montre la relation entre le pH de gélification et la composition des suspensions modèles. Selon la littérature, le WPA100 (agrégats WPA purs) gélifie à pH~5.6 [5], tandis que le WPA0 (caséine pure) gélifie à pH ~5.0 [10]. La valeur plus forte du pH_{gel} des agrégats de WPA comparée à celle de la micelle de caséines s'explique, d'une part par un pI plus élevé ($pI_{WPA} \sim 4.9$; $pI_{CAS} \sim 4.6$) [5, 13, 14] et d'autre part par une hydrophobie de surface supérieure pour les agrégats WPA [4, 13]. L'hydrophobie de surface étant largement supérieure aux répulsions électrostatiques, elle serait responsable de la déstabilisation rapide des systèmes laitiers à pH acide [6]. Le pH_{gel} des suspensions CAS+WPA augmente fortement de ~4.9, valeur obtenue pour la suspension WPA0 (caséine pure) à environ 5.5 pour la suspension WPA20, puis plus faiblement jusqu'à 5.7 lorsque la proportion d'agrégats WPA augmente davantage. Ce résultat met en évidence le rôle de la fonctionnalisation de la micelle de caséines par les agrégats WPA sur la déstabilisation de l'ensemble du système à pH acide, et ceci même pour de faibles proportions en agrégats WPA.

3.3 La rhéologie des gels à pH 4.5

Lorsque la proportion d'agrégats WPA augmente de 0 à 100% le G'_{fin} augmente de 25 ± 7 Pa à 2500 ± 268 Pa (Figure 1b). Les suspensions contenant seulement des caséines (WPA0), ont le plus bas G'_{fin} . L'augmentation la plus spectaculaire du G' est obtenue entre 0 et 10 % de WPA, ce qui signifie qu'un remplacement de 10% de caséines par des WPA multiplie par 40 le G'_{fin} du gel. Le seuil d'écoulement est lié à l'aptitude des ponts et des particules à se déformer de manière élastique au

sein du gel. Le seuil d'écoulement et la $\tan(\delta)$ du gel à pH 4.5 diminuent avec l'augmentation de la proportion en WPA (Figure 1c), linéairement pour la $\tan(\delta)$, mais non linéairement pour le seuil. La présence des WPA conduit à des gels plus fermes et plus friables, et qui retiennent également mieux leur sérum (Figure 1d). Ces résultats sont probablement dus à la présence dans le réseau de ponts plus résistants et/ou de particules moins déformables.

3.4 La microstructure des gels à pH 4.5

La microstructure des gels à pH 4.5 est observée en microscopie CSLM et TEM (Figure 2).

En microscopie CSLM, le réseau protéique ayant fixé le fluorophore va fluorescer et apparaître en blanc, tandis que les pores du réseau contenant la phase aqueuse et dépourvus de protéines de taille supérieure à la résolution du microscope apparaîtront en noir. Les images montrent clairement que le réseau protéique dans le gel WPA0 est plus grossier et présente des pores de plus grande taille, comparé au gel avec davantage de WPA.

En microscopie TEM, les objets apparaissent en noir sur fond blanc. La Figure 2 montre l'aspect du gel à un plus fort grossissement. La micelle de caséine que l'on observe dans l'échantillon WPA0 (Figure 2b-c) apparaît comme une particule de diamètre ~50-300 nm, de surface lisse et de contraste homogène. Les gels de WPA purs (Figure 2n-o) apparaissent composés d'agrégats branchés et davantage réticulés que les gels de caséine. Les agrégats WPA présentent une plus forte hétérogénéité de contraste que les micelles. Les micelles de caséine sont toujours bien visibles dans le gel WPA25 (Figure 2), mais elles apparaissent davantage fusionnées entre elles. Les 25% de WPA sont peu visibles ce qui suggère qu'ils sont probablement localisés entre les micelles de caséine et pourraient constituer du matériel pontant ces micelles. Bien qu'il n'y ait pas de très grande différence de microstructure entre les gels WPA0 et WPA25 (Figure 2 a-b-c and d-e-f), le G' du gel WPA25 est 40 fois supérieur à celui du gel WPA0 (Figure 1b). A faible grossissement, les chaînes de micelles de caséine dans

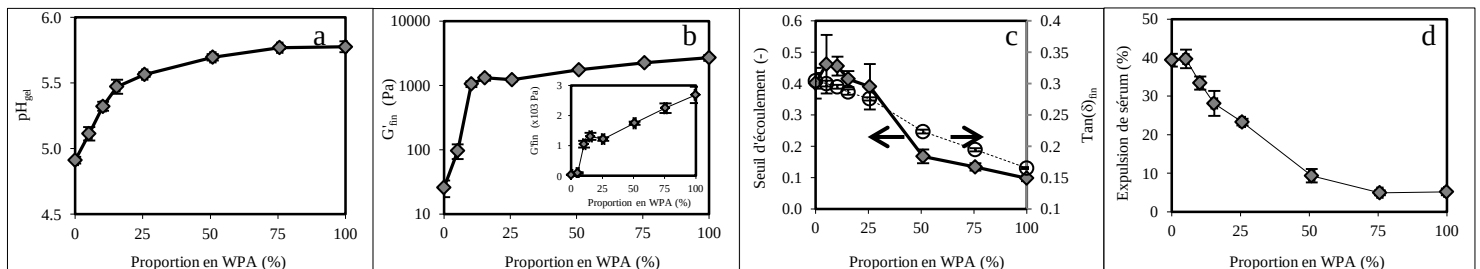


Figure 1. Propriétés des gels acides en fonction de leur composition – a : le pH de gélification; b : le G' final des gels en échelle log (en échelle linéaire dans l'encart); c : Le seuil d'écoulement et la $\tan(\delta)$ finale; d : l'expulsion de sérum du gel final

le gel WPA25 apparaissent moins agrégées que dans le gel de WPA0 et mieux réparties dans l'espace (davantage de petits pores et moins de gros pores). Avec 50% de WPA, le gel apparaît comme un maillage de micelles de caséine et d'agrégats branchés (Figure 2 i). Lorsqu'on augmente la proportion d'agrégats de WPA, on augmente la fraction de gel davantage réticulé mais le peu de micelles de caséine qui sont présentes sont toujours connectées au réseau d'agrégats WPA réticulés. Comme déjà suggéré pour les gels acides de lait chauffé, les micelles de caséine et les agrégats thermo-induits forment un co-gel et sont colocalisées [10, 11, 15].

Il est montré que, ni la microstructure, ni les propriétés rhéologiques des gels finaux ne peuvent être décrits par une combinaison linéaire des propriétés des 2 particules, comme ce serait le cas pour un assemblage non-spécifique des 2 types de particules. Au contraire, les propriétés du gel changent de manière non-linéaire en fonction des proportions massiques de micelles et d'agrégats WPA. Puisque les 2 particules semblent former un co-gel pour tous les mélanges binaires (Figure 2), l'hypothèse d'une transition brutale d'un gel de caséine vers un gel de WPA peut aussi être écartée. Nous pouvons donc imaginer que les micelles et les WPA interagissent préférentiellement dans le gel,

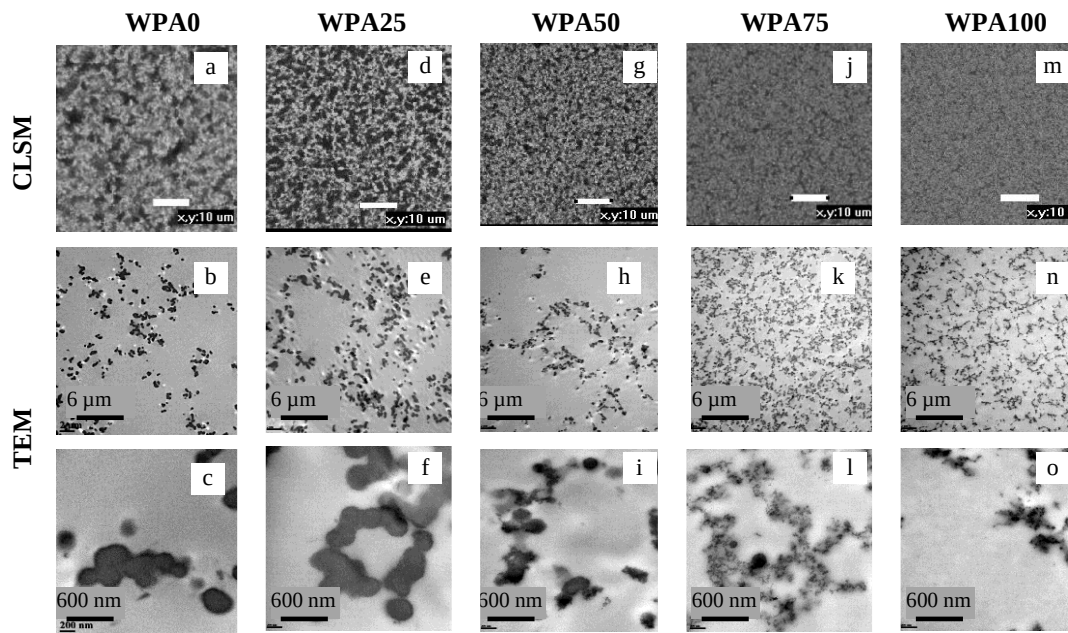


Figure 2. Microstructure des gels acides à pH 4.5 observées avec la microscopie de fluorescence confocale (CLSM) et la microscopie électronique à transmission (TEM)

3.4 Discussion

Les agrégats WPA sont un peu plus petits et moins denses que les micelles de caséine. En conséquence, à la même fraction volumique, il y a 10 fois plus de WPA que de micelles (Table 1). Leur structure interne comprend des ponts disulfures covalents et des interactions hydrophobes [16] et ils ont tendance à s'agréger par interactions hydrophobe [4, 6]. Lorsqu'on augmente la proportion de WPA dans les gels, cela augmente le pH_{gel} et le G'_{fin} des gels (Figure 1a and b) et cela diminue le seuil d'écoulement (Figure 1c). Augmenter la proportion de particules hydrophobes et covalentes dans le modèle augmente la tendance à former un gel ferme. Il en va de même pour le traitement thermique du lait, via la production d'agrégats thermo-induit hydrophobes et covalents in situ.

comme précédemment suggéré par d'autres groupes [11, 15, 17, 18].

Dans le but de mieux comprendre le comportement de ces gels pendant leur acidification, nous avons réalisés des calculs simples basés sur l'hypothèse que lorsqu'on est en présence de beaucoup de micelles de caséine, il n'y a pas assez d'agrégats de WPA pour les recouvrir complètement, tandis qu'à une teneur plus faible en caséine, les agrégats de WPA en excès vont interagir entre eux. Cette hypothèse est principalement basée sur les observations de la microstructure des gels acides en TEM (Figure 2). Nous avons calculé très simplement le taux de couverture des micelles de caséine par une monocouche d'agrégats WPA. Les figures 1a and b

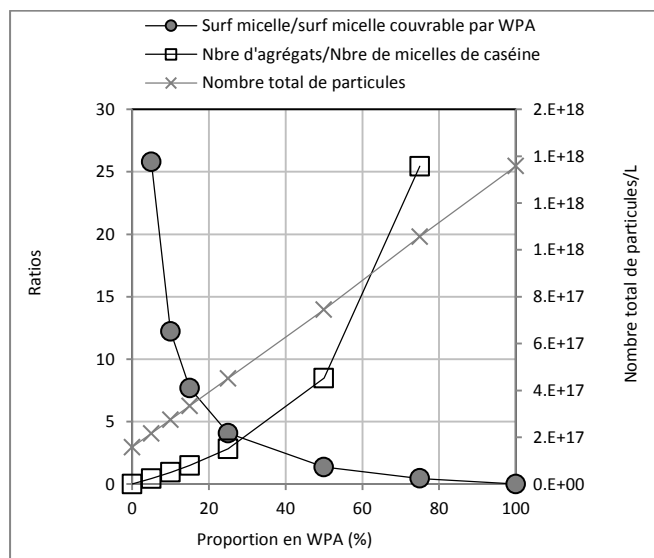


Figure 3 : Simulation des surfaces et nombres des 2 particules dans les mélanges binaires

montrent que c'est pour une addition très faible en agrégats WPA, de l'ordre de 10 à 20%, que l'on observe les plus grandes modifications du pH de gélification et du G' final des gels binaires. Des études précédentes ont montré que les agrégats thermo-induits du lait s'associent à la surface de la micelle de caséine au cours de l'acidification et avant la gélification [15, 17] et que cette association des agrégats va procurer aux micelles les propriétés de surface des agrégats [6, 19]. Pour une proportion de 10 à 20% en agrégats WPA, on a de 12 à 6 fois plus de surface micellaire que de surface potentiellement tapissable par les agrégats WPA et un nombre d'agrégats dans le mélange binaire soit égal à celui des micelles, soit seulement double (Figure 3). En conclusion, c'est peut-être en tapissant la micelle avec seulement 2 agrégats WPA que l'on améliore de façon très significative ses propriétés de déstabilisation au pH acide et de création d'un réseau acide ferme. De plus, comme les agrégats sont plus petits que les micelles (Table 1), l'augmentation de 0 à 10-20% de leur proportion en poids va entraîner une augmentation de 2 fois du nombre de particules présentes dans le mélange binaire (Figure 3), et donc potentiellement la formation de davantage de jonctions et interactions entre les micelles, ce qui pourrait expliquer la forte augmentation du G' pour de faibles augmentations en proportion de WPA et les modifications de microstructure des gels (Figure 2c and 2f).

La formation des pores de grande taille dans les gels riches en caséine peut être due aux réarrangements des particules de caséine dans le gel puisque, soit moins d'interactions, soit des interactions plus fragiles sont formés en absence d'agrégats WPA. Lee and Lucey [20] ont rapportés que ces réarrangements entre particules caséiniques peuvent être responsables des

processus de fusion croissantes entre micelles de caséine et de cassure des mailles du réseau, conduisant à une ouverture croissante du maillage et une augmentation de porosité. Dans cette étude, la formation de large pores dans les gels WPA0-WPA50 pourrait provenir des interactions plus fragiles entre micelles conduisant à des G' finaux plus faibles. A l'opposé, dans les gels riches en agrégats WPA le réseau est plus fin, il est davantage « solid-like », son seuil d'écoulement et sa porosité sont plus faibles. Ces caractéristiques peuvent probablement être reliées à la présence d'interactions plus fortes dans ces gels. Mais on peut également imaginer qu'une interaction préférentielle entre agrégats WPA et micelles de caséine puisse orienter les propriétés de ces gels binaires.

Références

- [1] Walstra, P., Jenness, R., Dairy chemistry and physics. (John Wiley & Sons, New York, 1984).
- [2] Horne, D.S., Casein micelles as hard spheres: limitations of the model in acidified gel formation. *Colloids Surf. A*, 213, 255-263 (2003).
- [3] Singh, H., Creamer, L.K., Aggregation and dissociation of milk protein complexes in heated reconstituted concentrated skim milks. *J. Food Sci.*, 56, 238-246 (1991).
- [4] Guyomarc'h, F., Renan, M., Chatriot, M., Gamorre, V., Famelart, M.H., Acid gelation properties of heated skim milk as a result of enzymatically induced changes in the micelle/serum distribution of the whey protein/k-casein aggregates. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 10986-10993 (2007).
- [5] Morand, M., Guyomarc'h, F., Legland, D., Famelart, M.H., Changing the isoelectric point of the heat-induced whey protein complexes affects the acid gelation of skim milk. *Int. Dairy J.*, 23, 9-17 (2012).
- [6] Morand, M., Dekkari, A., Guyomarc'h, F., Famelart, M.H., Increasing the hydrophobicity of the heat-induced whey protein complexes improves the acid gelation of skim milk. *Int. Dairy J.*, 25, 103-111 (2012).
- [7] Guyomarc'h, F., Queguiner, C., Law, A.J.R., Horne, D.S., Dalgleish, D.G., Role of the soluble and micelle-bound heat-induced protein aggregates on network formation in acid skim milk gels. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 7743-7750 (2003).
- [8] Alexander, M., Dalgleish, D.G., Diffusing Wave Spectroscopy of aggregating and gelling systems. *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, 12, 179-186 (2007).
- [9] Famelart, M.H., Tomazewski, J., Piot, M., Pezenec, S., Comprehensive study of acid gelation of

heated milk with model protein systems. *Int. Dairy J.*, 14, 313-321 (2004).

[10] Vasbinder, A.J., van de Velde, F., de Kruif, C.G., Gelation of casein-whey protein mixtures. *J. Dairy Sci.*, 87, 1167-1176 (2004).

[11] Guyomarc'h, F., Jemin, M., Le Tilly, V., Madec, M.N., Famelart, M.H., Role of the heat-induced whey protein/k-casein complexes in the formation of acid milk gels: a kinetic study using rheology and confocal microscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 5910-5917 (2009).

[12] Boulet, M., Britten, M., Lamarche, F., Voluminosity of some food proteins in aqueous dispersions at various pH and ionic strengths. *Food Hydrocoll.*, 12, 433-441 (1998).

[13] Jean, K., Renan, M., Famelart, M.H., Guyomarc'h, F., Structure and surface properties of the serum heat-induced protein aggregates isolated from heated skim milk. *Int. Dairy J.*, 16, 303-315 (2006).

[14] Holt, C., Horne, D.S., The hairy casein micelle: evolution of the concept and its implications for dairy technology. *Neth. Milk Dairy J.*, 50, 85-111 (1996).

[15] Donato, L., Alexander, M., Dalgleish, D.G., Acid gelation in heated and unheated milks: interactions

between serum protein complexes and the surfaces of casein micelles. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 4160-4168 (2007).

[16] Donato, L., Guyomarc'h, F., Formation and properties of the whey protein/k-casein complexes in heated skim milk - a review. *Dairy Sci. Technol.*, 89, 3-29 (2009).

[17] Alexander, M., Dalgleish, D.G., Interactions between denatured milk serum proteins and casein micelles studied by diffusing wave spectroscopy. *Langmuir*, 21, 11380-11386 (2005).

[18] Lakemond, C.M.M., Van Vliet, T., Acid skim milk gels: the gelation process as affected by preheating pH. *Int. Dairy J.*, 18, 574-584 (2008).

[19] Morand, M., Guyomarc'h, F., Pezennec, S., Famelart, M.H., On how k-casein affects the interactions between the heat-induced whey protein/k-casein complexes and the casein micelles during the acid gelation of skim milk. *Int. Dairy J.*, 21, 670-678 (2011).

[20] Lee, W.J., Lucey, J.A., Rheological properties, whey separation, and microstructure in set-style yogurt: Effects of heating temperature and incubation temperature. *J. Text. Stud.*, 34, 515-536 (2004).

[Abridged English version on last page]

Thermo-induced aggregates from whey proteins and casein micelles assembled to build the acid gel of milk, commonly known as the milk yoghurt. This study aims understanding the respective role of these two kinds of particles in the building of yoghurt gels by changing their ratio in model systems and observing how they interact, depending on their respective numbers. Thermo-induced aggregates were produced by heating a whey protein solution. Mixtures of the two particles were prepared in a permeate solution of milk at different weight ratios and at a constant total protein content (~45 g/kg). Acidification to a final pH value of 4.5 was obtained by the addition of glucono-delta-lactone at 35°C for 6 h. Gelation was followed by dynamic rheology and a large deformation test at pH 4.5. Microstructure and whey retention of the gels at pH 4.5 were also studied. Results confirm that particles behaved differently during the acidification, depending on their respective number. Increasing the proportion of thermo-induced aggregates in model systems leads to a large increase of their pH of gelation, and of the gel visco-elastic modulus, "solid-like" properties and whey retention and to a reduction in the gel pore size. This effect is dramatic for a 10% increase in the proportion of aggregates as compared to a pure casein micelle gel. The model system containing 10% of aggregates could consist in an equimolar mixture of the 2 particles and coverage of the casein micelle surface of about 8%, assuming that aggregates interacted with the surface of the casein micelle. These results are discussed through physical interactions built between the 2 kinds of particles having different physicochemical properties. A preferential interaction between casein micelles and whey protein aggregates could explain these results and bring new structural and mechanical properties to acid milk gels.

Simulation de l'évolution de la longueur de fibres ligno-cellulosiques durant la réalisation de composites en extrusion bivis

F. Berzin*, J. Beaugrand*, B. Vergnes**

* Université de Reims Champagne-Ardenne, INRA,
UMR 614 Fractionnement des AgroRessources et Environnement, 51100 Reims

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

Résumé : les matériaux composites utilisent, de plus en plus, des renforts à base de fibres naturelles (lin, chanvre, sisal, miscanthus...) du fait de leur faible coût, de leur densité inférieure à celle des renforts traditionnels (verre, carbone...) et du caractère renouvelable de ces fibres. Lors du procédé de compoundage par extrusion, les fibres subissent une réduction importante de leur longueur et de leur ratio longueur/diamètre, ce qui nuit à l'augmentation des propriétés mécaniques recherchée. Cette étude porte sur la compréhension du mécanisme de défibrage de fibres ligno-cellulosiques de chanvre associée à une matrice caprolactone, dans une extrudeuse bivis de laboratoire. Le comportement rhéologique de la matrice seule et du mélange caprolactone/fibres de chanvre a été mesuré. L'influence des conditions opératoires (débit, vitesse de rotation) a été étudiée sur l'évolution des longueurs et des diamètres des fibres de chanvre. Il a été montré qu'une faible vitesse de rotation et un débit élevé permettaient de limiter les phénomènes de décohésion et de fragmentation des fibres en sortie de filière. La longueur des fibres peut être reliée à l'énergie mécanique spécifique (EMS) fournie au matériau au cours du procédé d'extrusion. En se fondant sur des études déjà réalisées sur l'évolution de la longueur de fibres de verre le long d'une extrudeuse bivis, il a été établi un modèle de simulation de l'évolution de la longueur de fibres ligno-cellulosiques en fonction de l'EMS, à l'aide du logiciel de simulation Ludovic®.

Mots-clé : fibres ligno-cellulosiques, extrusion bivis, modélisation.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

L'utilisation de fibres ligno-cellulosiques utilisées comme moyen de renfort est actuellement en constante augmentation, notamment dans le secteur de l'industrie automobile, en raison de leur caractère renouvelable et biodégradable ainsi qu'en raison de leur faible coût de production. Ces fibres présentent également l'avantage d'avoir une densité plus faible que celle des fibres de verre ou de carbone [1, 2]. La réalisation de composites de grande diffusion, à base de fibres dites naturelles, se fait essentiellement par extrusion bivis. De même que pour les fibres synthétiques, le problème principal rencontré lors du passage en machine est lié à la diminution de la longueur (L) et du ratio longueur/diamètre (L/D) des fibres et ce, en raison des taux de cisaillement élevés rencontrés en extrusion. Cela entraîne une diminution notable des propriétés mécaniques des matériaux composites utilisant ces fibres naturelles. Les fibres ligno-cellulosiques de chanvre ou de lin sont composées de faisceaux de fibres individuelles, liées entre elles par un ciment interfibre constitué de plusieurs polymères amorphes [3, 4]. Le défibrage qui se produit le long des vis en extrusion est le

résultat simultané de la décohésion des fibres individuelles entre elles ou des faisceaux de fibres (au niveau du ciment interfibre) et de la fragmentation ou rupture des fibres (au niveau des longueurs). Le phénomène de rupture intrafibre se retrouve dans le cas des fibres synthétiques. Le phénomène de décohésion interfibre est spécifique aux fibres ligno-cellulosiques. Lors du procédé de compoundage, les deux processus se produisent simultanément, conduisant à une diminution des longueurs, des ratios L/D et à une individualisation des fibres [5, 6]. Les mécanismes de rupture des fibres rigides (notamment pour le verre) sont bien connus [7-9], mais ce n'est pas le cas des fibres ligno-cellulosiques qui sont flexibles et qui peuvent s'enchevêtrer ou former des agrégats. Des études récentes menées en rhéo-optique [10] sur des fibres de lin tendent à montrer que les défauts naturels présents dans les fibres sont à l'origine des points de rupture.

Lors d'une étude préalable menée sur une matrice à base caprolactone associée à des fibres de chanvre, nous avons étudié l'influence des conditions opératoires du procédé d'extrusion bivis sur les

phénomènes de rupture inter et intrafibre, ainsi que sur l'évolution du ratio L/D , et les conséquences induites sur les propriétés mécaniques du matériau extrudé [11]. La longueur finale des fibres diminuait lorsque la vitesse de rotation des vis augmentait (influence du cisaillement) et elle augmentait lorsque le débit était important (influence du temps de séjour). Les variations du ratio L/D étaient, quant à elles, plus difficiles à quantifier en raison de la réduction simultanée de la longueur et du diamètre pendant le procédé. Inceoglu et al. [7] ont montré que l'évolution en sortie de machine de la longueur de fibres de verre peut être reliée à l'énergie mécanique spécifique (EMS), à travers une fonction exponentielle. Par contre, ce type de loi ne permet pas, pour ces fibres rigides, de quantifier précisément l'évolution le long des vis [9]. Dans cet article, nous allons essayer d'appliquer ce modèle au cas de fibres de chanvre, la matrice utilisée étant de la caprolactone (polymère biodégradable). Nous avons caractérisé la longueur des fibres pour différentes conditions opératoires (vitesses de rotation et débits) et essayé d'établir un modèle théorique de l'évolution de la longueur des fibres le long des vis.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériels

Nous avons choisi comme matrice de la caprolactone (PCL) commercialisée par Perstorp (UK) (Capa[®] 6800). Sa température de fusion basse à 60°C permet de limiter les montées en température, préjudiciables pour les fibres de chanvre thermosensibles, lors de l'extrusion. La matrice a une masse molaire en poids de 80000 g/mol et un MFI de 3 g/10 min (160°C, 2,16 kg). A 160°C, elle a une viscosité de 230 Pa.s et un comportement quasi-newtonien.

Les fibres de chanvre utilisées sont de type *Cannabis Sativa L*, elles sont fournies par Fibres Recherche Développement[®] (Troyes, France). Le pourcentage de fibres introduit dans la matrice a été fixé à 20 % en masse. Les fibres ont été coupées manuellement à une longueur moyenne de 1,4 cm (+/- 0,34 cm) et sont conditionnées avant extrusion à 50 % d'humidité relative.

2.2 Conditions d'extrusion

Nous avons utilisé une extrudeuse baxis de laboratoire Clextal BC 21 (diamètre D de 25 mm, longueur des vis de 900 mm, ratio L/D de 36). Le profil de vis utilisé est schématisé sur la Fig. 1. La fusion est assurée par un bloc de malaxeurs décalés à

-45°. La zone de mélange est composée de deux blocs malaxeurs décalés respectivement à 90° et -45°. La caprolactone est introduit au niveau du fourreau 1. Les fibres sont introduites manuellement (afin de limiter les problèmes de dosage de ces dernières), soit avant la fusion au niveau du fourreau 1, soit après la fusion au niveau du fourreau 4. La température de régulation du fourreau est fixée à 100°C. Nous avons étudié l'influence du débit (1, 2 et 3 kg/h) à vitesse de rotation imposée (200 tr/min), puis, nous avons étudié l'influence de la vitesse (100, 150, 200 et 300 tr/min) à débit constant (2 kg/h). Pour pouvoir évaluer les variations de longueurs de fibres le long des vis, l'extrudeuse a été stoppée pour chaque condition testée ; des prélèvements ont été effectués aux positions 1 à 6 lorsque les fibres sont introduites avant fusion et aux positions 4 à 6 lorsque les fibres sont introduites après fusion (Fig. 1).

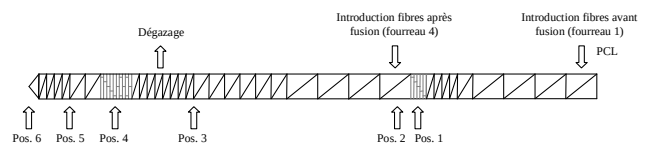


Fig. 1 Profil de vis et localisation des zones de prélèvement.

2.3. Modélisation

Nous avons utilisé le logiciel de simulation Ludovic[®] [12] afin de calculer les énergies mécaniques spécifiques fournies au matériau, ce pour chaque condition de débit et vitesse fixée. Elles ont été comparées aux énergies mesurées expérimentalement. Nous nous sommes basés sur l'évolution de l'EMS le long des vis pour calculer ensuite les évolutions de longueur de fibres.

2.4 Caractérisation des longueurs de fibres

Afin de caractériser les distributions de longueurs de fibres pour chaque échantillon prélevé, la matrice a été dissoute à l'aide d'un solvant (dichlorométhane) et les fibres ont ensuite été analysées par un automate dédié utilisant microscopie optique et analyse d'image (système MorFi[®], Techpap, Grenoble). Plus de 100000 éléments sont comptés pour chaque prélèvement. Par convention, les éléments comptés sont ensuite triés par taille entre "Fines" (longueur inférieure à 200 µm) et "Fibres" (longueur supérieure à 200 µm). Les éléments sont également caractérisés selon leur ratio L/D . Les éléments d'une longueur supérieure à 10 mm ne sont pas pris en considération car ils restent bloqués lors de la mesure. Dans ce cas précis, les valeurs moyennes expérimentales sont donc sous-estimées et ne seront

pas prises en compte par la suite, pour comparaison avec le résultat des simulations.

3. Résultats et discussion

3.1 Extrusion

Afin d'éviter de modifier les propriétés des fibres de chanvre, il est nécessaire de ne pas dépasser localement, le long des vis, une température de 160°C [11]. La Fig. 2 montre les températures finales mesurées en sortie de filière en fonction de la vitesse de rotation, ainsi que l'évolution de l'EMS estimée à partir du couple mesuré (fibres introduites après la fusion). On observe une relation presque linéaire de ces deux paramètres en fonction de la vitesse des vis. La température maximale est de 158°C à 300 tr/min. Pour ce qui est du débit, l'EMS diminue lorsque le débit augmente et la température est très peu affectée lors du passage de 1 à 3 kg/h (quelques degrés). Lorsque les fibres sont introduites avant la fusion (au fourreau 1), la température est plus importante de l'ordre de 2 à 4°C et l'EMS plus élevée de l'ordre de 30 à 50 kWh/t (données non montrées sur la Fig. 2).

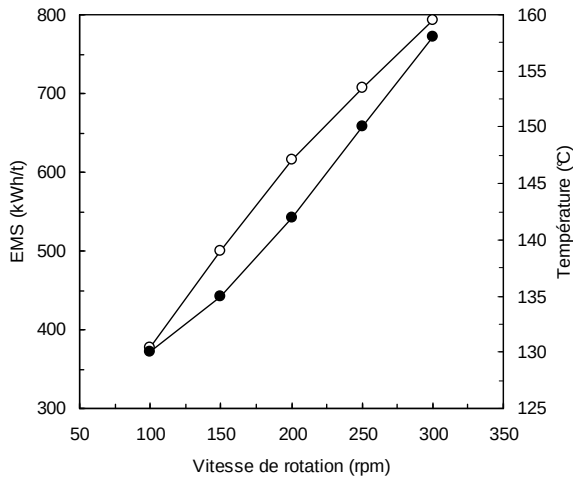


Fig. 2. Évolution de l'EMS totale (○) et de la température mesurée (●) avec la vitesse de rotation des vis.

Nous avons ensuite utilisé le logiciel Ludovic® afin de modéliser l'évolution de la longueur des fibres [12]. Les viscosités de la caprolactone seule et du mélange caprolactone/fibres de chanvre à 20 % en masse ont été mesurées en rhéométrie dynamique (Fig. 3). On peut utiliser une loi de Carreau-Yasuda pour modéliser le comportement de la caprolactone seule (Eq. 1) et une loi puissance pour le mélange avec les fibres (Eq. 2) :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 a_T \left[1 + (\lambda \dot{\gamma} a_T)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (1)$$

où $\eta_0 = 232$ Pa.s, $\lambda = 0,0035$ s, $m = 0,646$, $a = 0,935$.

$$\eta(\dot{\gamma}) = K a_T^m (\dot{\gamma})^{m-1} \quad (2)$$

où $K = 60000$ Pa.s, $m = 0,241$.

$$\text{Dans les deux cas : } a_T = \exp \left(\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \right) \quad (3)$$

avec $E_a/R = 3485$ K pour la caprolactone et 9880 K pour le mélange avec les fibres. Dans les deux cas, $T_0 = 160^\circ\text{C}$.

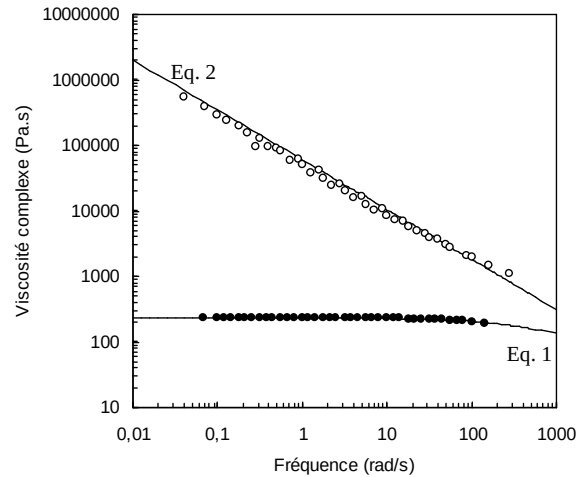


Fig. 3. Courbes maîtresses de viscosité (à 160°C) pour la caprolactone (●) et le mélange caprolactone/fibre (○).

Nous nous sommes ensuite intéressés aux évolutions d'énergie mécanique calculée par Ludovic®, avec ces lois de viscosité. Sur la Fig. 4, est représentée l'évolution de l'EMS totale pour le cas de 1 kg/h et 200 tr/min (valeur que l'on peut comparer à la valeur expérimentale mesurée à partir du couple global de l'extrudeuse) et l'évolution de l'EMS calculée à partir de l'introduction des fibres (ici, après la zone de fusion).

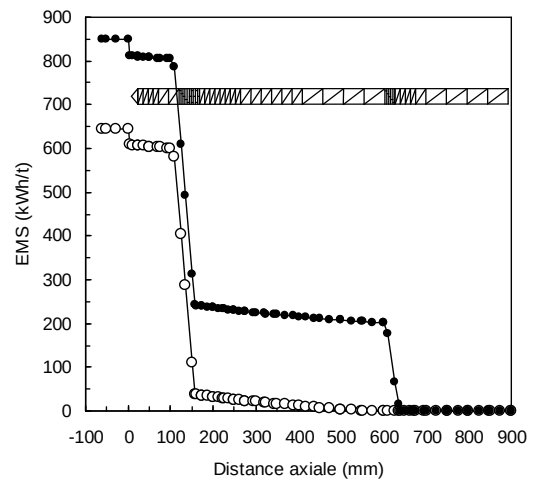


Fig. 4. Évolution de l'EMS totale (●) et de l'EMS fournie après introduction des fibres (○) (à 1 kg/h et 200 tr/min).

Dans le cas présenté ici, l'EMS fournie au composite après introduction des fibres représente 76 % de l'énergie totale. C'est bien sûr cette valeur de l'énergie qu'il faut prendre en considération lors du calcul de la longueur des fibres de chanvre, lorsque ces dernières sont introduites après la fusion et non pas la valeur globale de l'énergie mécanique. Les valeurs d'EMS calculées et mesurées ont été comparées pour les différents débits et vitesses étudiées. Pour la gamme d'EMS testée (entre 300 et 1100 kWh/t), la corrélation entre calcul et expérience est tout à fait correcte avec une sous-estimation des énergies calculées de 15 % maximum, pour les valeurs situées au-delà de 1000 kWh/t.

3.2 Longueur des fibres

Quantifier la dimension des fibres n'est pas une tâche évidente et elle peut être influencée par la méthode utilisée [13, 14]. Pour cette étude, nous avons utilisé le logiciel MorFi[®] qui permet de traiter une quantité de fibres très importante, même si comme cela a été précisé plus haut, les fibres de longueur supérieure au centimètre ne peuvent pas être prises en compte au niveau des résultats finaux. La Fig. 5 montre un exemple de distribution de la longueur des fibres obtenu pour un échantillon prélevé en sortie de filière (avec un débit de 1 kg/h et une vitesse de 200 tr/min). Il faut notifier tout d'abord que 97 % des éléments mesurés sont constitués par des "Fines" (576811 éléments de longueur inférieure à 200 μm) et 3 % par des "Fibres" (15192 éléments de longueur supérieure à 200 μm). Indépendamment des conditions de débits et vitesses testés, les "Fines" ont une longueur moyenne généralement comprise entre 19 et 38 μm . Le rôle de ces petits éléments dans les propriétés finales du composite reste à déterminer. Pour une première approche, qui reste à améliorer par la suite, nous avons pris en compte pour le calcul des longueurs expérimentales finales uniquement les longueurs des "Fibres".

Pour une longueur moyenne de 1,4 cm au départ, nous arrivons à une longueur finale moyenne de 383 μm en sortie de vis, dans le cas présenté à la Fig. 6 (à un débit de 1 kg/h et une vitesse de 200 tr/min), ce qui représente un facteur de réduction supérieur à 36. Des résultats similaires sont observés pour les autres conditions opératoires étudiées. Le diamètre des fibres diminue, quant à lui, de 300 à 20 μm (soit un ratio L/D passant d'une valeur moyenne de 46 avant extrusion à 19 après extrusion). Sur la Fig. 6, l'évolution des longueurs moyennes est représentée le long des vis, mesurée à un débit de 1 et 2 kg/h,

avec introduction des fibres avant la fusion. Les évolutions des longueurs sont similaires pour les deux débits. A 1 kg/h, les longueurs finales sont inférieures à celles mesurées pour 2 kg/h, du fait du temps de séjour plus important du matériau dans l'extrudeuse. On peut observer une forte diminution des longueurs au niveau du premier bloc de malaxeur (zone de fusion, les fibres passant de 14000 à 1000 μm) et ensuite une réduction des longueurs le long des zones de transport et dans le second bloc de malaxeurs.

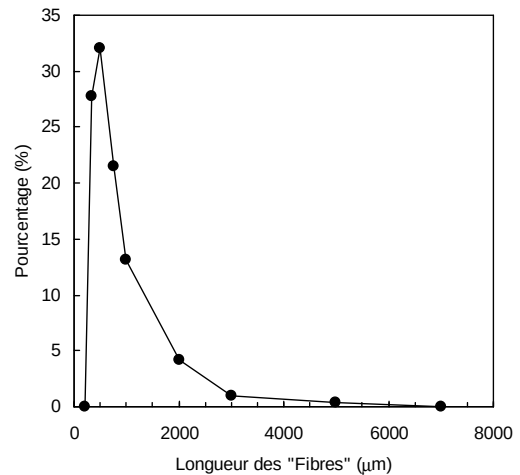


Fig. 5. Distribution des longueurs des "Fibres" en sortie de filière (à 1 kg/h et 200 tr/min, introduction après la fusion).

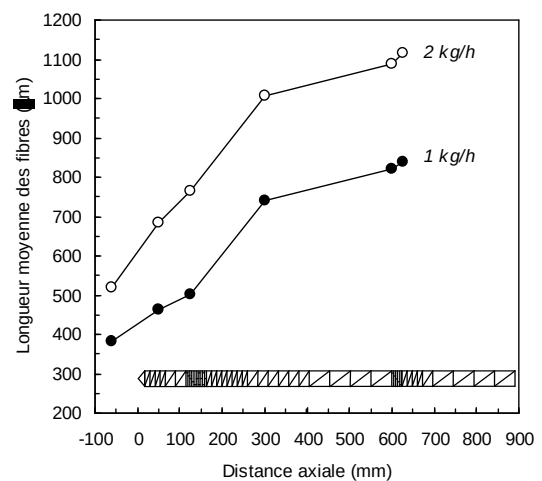


Fig. 6. Influence du débit sur l'évolution des longueurs moyennes des fibres à 200 tr/min (introduction avant la fusion).

Lorsque les fibres de chanvre sont introduites après la fusion, trois prélèvements ont été faits le long des vis (Fig. 7). Les résultats montrent que les longueurs sont plus importantes lorsque l'introduction des fibres se fait après la zone de fusion, du fait d'un temps de séjour plus court et d'un traitement moins sévère. On observe les mêmes tendances lors de l'introduction des fibres avant et après fusion pour

les trois débits étudiés. La Fig. 8 montre l'influence de la vitesse de rotation. Comme attendu, les fibres ont une longueur moins élevée à 300 tr/min qu'à 100 tr/min, en raison du cisaillement plus important à forte vitesse de rotation. Les évolutions du ratio L/D sont similaires à celles observées pour les longueurs moyennes.

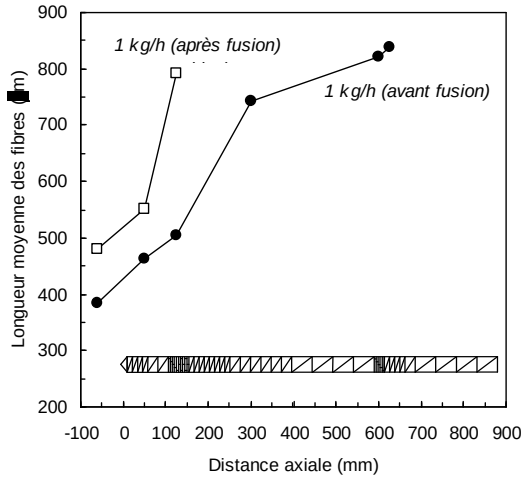


Fig. 7. Influence de la position d'introduction des fibres sur les longueurs moyennes des fibres (à 200 tr/min et 1 kg/h).

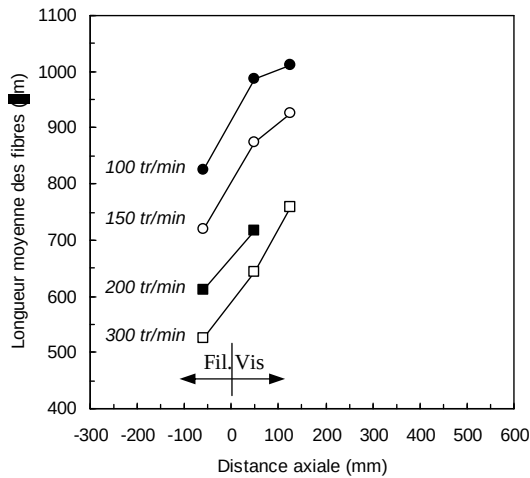


Fig. 8. Influence de la vitesse de rotation sur l'évolution des longueurs moyennes des fibres à 1 kg/h (introduction après fusion) : ● 100 tr/min, ○ 150 tr/min, ■ 200 tr/min, □ 300 tr/min.

3.3 Simulation de l'évolution de la longueur des fibres

Il a été démontré par Inceoglu et al. [7] que, pour des fibres de verre, les longueurs finales pouvaient être reliées à l'énergie reçue par le matériau extrudé, à l'aide d'une loi exponentielle. Mais cette relation ne peut pas être utilisée pour suivre l'évolution des longueurs le long des vis, qui nécessite un modèle plus complexe basé sur la compréhension des mécanismes de rupture des fibres de verre [8, 9].

Dans une étude précédente [11], nous avons montré que les longueurs des fibres de chanvre mesurées en sortie de filière, notées L , pouvaient également être reliées à l'EMS, quelles que soient les conditions opératoires observées.

$$L = L_{\infty} + (L_0 - L_{\infty}) \exp(-K \text{ EMS}) \quad (4)$$

où L_0 représente la longueur initiale, L_{∞} la longueur finale, K est une constante et EMS représente l'énergie reçue par les fibres depuis lors introduction.

Dans notre cas, L_0 vaut 14000 µm, L_{∞} 350 µm et K 0,009 (kWh/t)⁻¹. La Fig. 9 montre que cette loi décrit correctement la longueur finale, mais ne se superpose pas aux points expérimentaux mesurés le long des vis (large surestimation des valeurs calculées par rapport à l'expérience). Une meilleure approximation des longueurs le long des vis est obtenue à partir des paramètres suivants : $L_0 = 1500$ µm, $L_{\infty} = 350$ µm et $K = 0,0035$ (kWh/t)⁻¹, comme on peut l'observer sur la Fig. 9. C'est ce jeu de valeurs qui sera retenu pour la suite des calculs. Un long travail de compréhension des mécanismes de rupture des fibres ligno-cellulosiques reste encore à faire, afin de proposer un modèle plus complet et surtout généraliste.

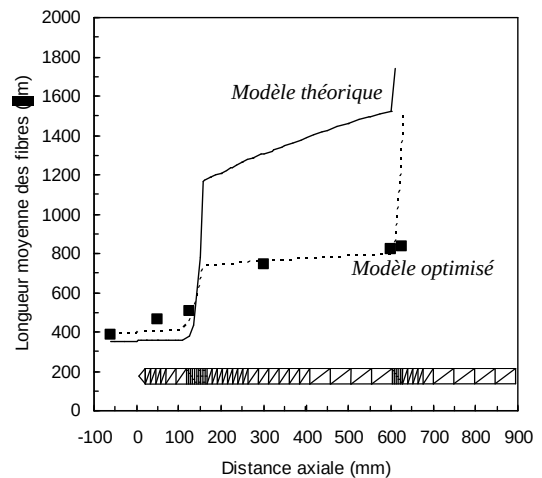


Fig. 9. Évolution des longueurs calculées d'après l'équation (4) avec deux jeux de paramètres. Comparaison avec l'expérience (■).

En combinant le calcul de l'évolution de l'EMS et l'équation (4) dans le logiciel Ludovic®, nous pouvons donc calculer les évolutions de longueurs des fibres de chanvre le long des vis, pour les trois débits (Fig. 10) et les trois vitesses de rotations étudiées (Fig. 11). Pour les débits, la comparaison avec les valeurs expérimentales mesurées est correcte (Fig. 10). A 3 kg/h, il manque deux valeurs expérimentales, cela est dû à la présence de nombreuses fibres de longueur supérieure à 10 mm.

On voit clairement l'influence du temps de séjour sur la longueur finale des fibres.

L'influence de la vitesse de rotation sur les longueurs est schématisée à la Fig. 11 (introduction des fibres après la fusion). Comme précédemment, le modèle optimisé permet une approximation satisfaisante des longueurs le long du profil. Les longueurs des fibres de chanvre sont plus préservées à basse vitesse de rotation, du fait d'un cisaillement moins sévère qu'à haute vitesse. L'équation (4) est donc capable de décrire les variations de longueur des fibres de chanvre, pour différentes conditions de débit et vitesse, ce qui n'était pas le cas pour les fibres de verre [8, 9].

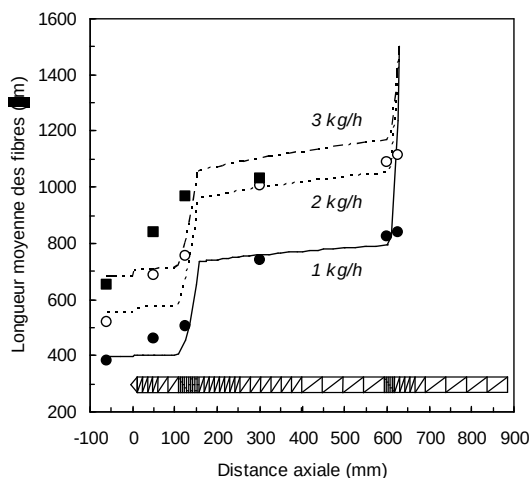


Fig. 10. Influence du débit à 200 tr/min ; comparaison modèle/ expérience : ● 1 kg/h, ○ 2 kg/h, ■ 3 kg/h (introduction des fibres avant la fusion).

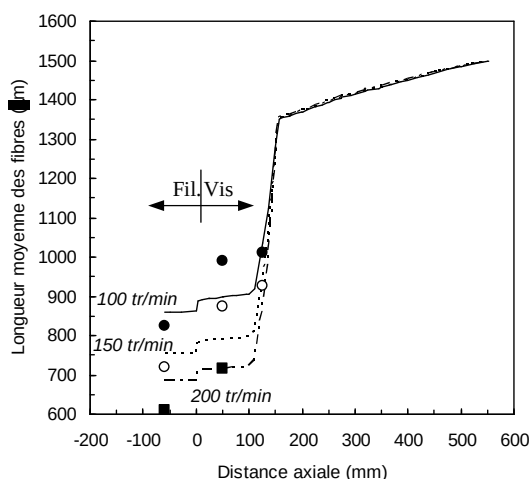


Fig. 11. Influence de la vitesse (à 2 kg/h) ; comparaison modèle/expérience : ● 100 tr/min, ○ 150 tr/min, ■ 200 tr/min (introduction des fibres après la fusion).

Pour suivre les évolutions de longueur de fibres longues et flexibles (cas du chanvre, du lin...), un critère basé sur l'énergie mécanique semble donc approprié. Mais le choix du paramètre représentatif

de la longueur initiale L_0 , fixé ici à 1500 μm au lieu de 14000 μm , montre que le modèle ne peut s'appliquer que lorsque les fibres ont été réduites à une certaine longueur. Le passage de 14000 μm à 1500 μm obéit à des lois et des mécanismes de décohésion/fragmentation beaucoup plus complexes que le modèle utilisé ici.

4. Conclusions

Des composites à base de caprolactone et de fibres de chanvre (20 % en masse) ont été préparés par extrusion baxis, dans différentes conditions opératoires. Le défibrage sévère qui se produit au cours du procédé d'extrusion est plus prononcé à haute vitesse de rotation et faible débit. Les évolutions des longueurs des fibres de chanvre le long du profil peuvent être calculées à partir de l'énergie mécanique fournie au composite extrudé, à partir d'une loi exponentielle. Le modèle proposé permet de suivre correctement les variations de longueur le long des vis mais reste à améliorer, notamment pour la prédiction du défibrage initial. Ce modèle reste aussi à valider pour d'autres types de fibres longues à base de ligno-celluloses.

Références bibliographiques

- [1] Bailey, C. A review of biocomposite development. *JEC Compos. Mag.*, 46, 32-33 (2009).
- [2] Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromol. Mater. Eng.*, 276/277, 1-24 (2000).
- [3] Andersons J., Porike, E., Sparnins, E. Modeling strength scatter of elementary flax fibers: The effect of mechanical damage and geometrical characteristics. *Composites: Part A*, 42, 543-549 (2011).
- [4] Placet, V., Trivaudey, F., Cisse, O., Gucheret-Retel, V., Boubakar, M.L. Diameter dependence of the apparent tensile modulus of hemp fibres: a morphological, structural or ultrastructural effect? *Composites: Part A*, 43, 275-287 (2012).
- [5] Liu, W.J., Drzal, L., Mohanty, T., Misra, A.K. Influence of processing methods and fiber length on physical properties of kenaf fiber reinforced soy based biocomposites. *Composites: Part B*, 38, 352-359 (2007).
- [6] Chinga-Carrasco, G., Solheim, O., Lenes, M., Larsen, A. A method for estimating the fibre length in fibre-PLA composites. *J. Micros.*, 250, 15-20 (2013).
- [7] Inceoglu, F., Ville, J., Ghamri, N., Pradel, J.L., Durin, A., Valette, R., Vergnes, B. Correlation between processing conditions and fibre breakage during compounding of glass fibre-reinforced polyamide. *Polym. Comp.*, 32, 1842-1850 (2011).
- [8] Durin, A., de Micheli, P., Ville, J., Inceoglu, F., Valette, R., Vergnes, B. A matricial approach of fibre breakage in twin-screw extrusion of glass fibres

reinforced thermoplastics. *Composites: Part A*, 48, 47-56 (2013).

[9] Ville, J., Inceoglu, F., Ghamri, N., Pradel, J.L., Durin, A., Valette, R., Vergnes, B. Influence of extrusion conditions on fibre breakage along the screw profile during twin screw compounding of glass fibre-reinforced polyamide. *Intern. Polym. Proc.*, 28, 49-57 (2013).

[10] Le Duc, A., Vergnes, B., Budtova, T. Polypropylene/natural fibres composites: Analysis of fibre dimensions after compounding and observations of fibre rupture by rheo-optics. *Composites: Part A*, 42, 1727-1737 (2011).

[11] Beaugrand, J., Berzin, F. Lignocellulosic fiber reinforced composites: Influence of compounding

conditions on defibrization and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 128, 1227-1238 (2013).

[12] Vergnes, B., Della Valle, G., Delamare, L. A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders. *Polym. Eng. Sci.*, 38, 1781-1792 (1998).

[13] Le Moigne, N., van den Oever, M., Budtova, T. A statistical analysis of fibre size and shape distribution after compounding in composites reinforced by natural fibres. *Composites: Part A*, 42, 1542-1550 (2011).

[14] Legland, D., Beaugrand, J. Automated clustering of lignocellulosic fibres based on morphometric features and using clustering of variables. *Indus. Crops Prod.*, 45, 253-261 (2013).

[Abridged English version]

Composites made of polycaprolactone reinforced by 20 wt.% hemp fibres were prepared by melt blending in a twin screw extruder. The influence of extrusion parameters (feed rate and screw speed) on the fibre length evolution along the screw profile was investigated. The fibre length rapidly decreased after fibres introduction and during the flow through kneading blocks. Fibre breakage was increased at high screw speed and low feed rate. Flow conditions along the twin screw extruder were calculated using Ludovic® software, with a focus on the specific mechanical energy (SME) provided to the fibres. Fibre length evolution can be correctly estimated in various flow conditions by an exponential function of the SME.