Propriétés thermorhéologiques et mécanismes d'expansion de produits à base de maïs

G. Della Valle, H. Chanvrier et D. Lourdin.

Unité Biopolymères, Interactions et Assemblage (BIA). Institut National de la Recherche Agronomique (INRA). BP 71627. 44316 Nantes Cedex 03 – France

Résumé : Les propriétés élongationnelles de mélanges à base de maïs sont mesurées sur un rhéomètre à précisaillement, simulant l'extrusion. Contrairement à la viscosité en cisaillement, peu affectée par la température et la teneur en protéines, leurs variations soulignent l'importance de la morphologie des mélanges et sont en outre corrélées à celles du module élastique dans le domaine caoutchoutique *E*' ($T_{\alpha+30}$). La densité finale du produit après expansion (*T* supérieure à 120°C) est inversement reliée à cette propriété, ce qui permet d'entrevoir la prévision de la texture.

Mots-clés : Maïs, Zéine, Viscosité élongationnelle, Expansion, Analyse thermomécanique dynamique.

1. Introduction

Le maïs est la base de nombreux produits alimentaires soufflés, consommés au petit-déjeuner voire sous forme d'en-cas, et qui, en tant que produit céréalier, font l'objet de recommandations nutritionnelles. Comme pour tout solide alvéolaire, leur texture est gouvernée par les propriétés mécaniques du matériel constitutif, leur densité relative, et leur structure alvéolaire [1].

Ces caractéristiques physiques peuvent être reliées aux propriétés sensorielles, comme l'ont montré les résultats obtenus sur la "croustillance" des corn flakes [2]. En utilisant les constituants majeurs (amidon, zéine) afin de réaliser des mélanges modèles de la farine de maïs, de récents travaux ont montré l'importance de la morphologie du mélange sur le comportement fragile de ces produits matériels et suggéré que leur fragilité était due à une faible adhésion aux interfaces matrice amylacée/agrégats protéiques [3]. Leur élaboration fait souvent appel à la cuisson-extrusion et leur texture, obtenue par le mécanisme d'expansion en sortie de filière, est régie de manière complexe, selon les cinétiques du procédé, par les propriétés viscoélastiques du matériau et sa température de transition vitreuse, qu'il convient donc d'élucider [4].

Le but de ce travail est de mesurer les propriétés rhéologiques de matières à base de maïs dans des conditions voisines de celles des procédés de fabrication des produits de consommation courante, afin d'évaluer leur contribution sur le mécanisme d'expansion et de déterminer leur dépendance vis à vis de leur composition.

2. Matériels et méthodes

L'amidon (Roquette, 62, Lestrem), la zéine (Fluka) et la farine de maïs (Ulice, 63, Riom) sont, après mélange éventuel, hydratés (MC = 26 % en base totale) puis extrudés (120°C, EMS = 350 J.g⁻¹), afin d'obtenir des échantillons comportant une phase d'amidon amorphe, ensuite découpés avant conditionnement en humidité (MC = 12 %). Ces échantillons sont enfin testés par analyse thermomécanique dynamique (DMA Mark IV, Rheometrics Scientifics, 0,2 Hz; déformation 0,1 %; chauffage 3 °C/min) pour déterminer les variations du module de stockage E' avec la température, ainsi que la température de relaxation principale. Ces échantillons peuvent également être expansés par micro-ondes (Stéréomode[®], MES, 1000 W, soit 8 $^{\circ}C.s^{-1}$). Le comportement en grande déformation des farines et des mélanges hydratés (26 %) est étudié à l'aide du Rhéoplast[®], qui permet d'appliquer un traitement thermomécanique (100-200 rpm, 15-30 sec, 100-160°C) préalable, avant d'effectuer la mesure de la viscosité en cisaillement par rhéométrie capillaire, en incluant corrections de Bagley (L/D = 0, 4, 8, 16) et de Rabinowitsch. La viscosité élongationnelle est approchée en tenant compte des effets d'entrée pour effectuer l'analyse selon l'approche suggérée par Cogswell.

3. Résultats et discussion

3.1 Comportement visqueux

L'ensemble des produits testés a un comportement visqueux non-newtonien, relativement classique pour ce type de produit, décrit par une loi puissance (Fig. 1) :

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \tag{1}$$

$$et K = K_0 \exp(E/RT)$$
(2)

T étant la température absolue de la matière.



Fig.1 : Courbes d'écoulement de la farine de maïs (100 rpm, 15 sec) à différentes températures

Les faibles variations de viscosité en fonction de la température conduisent à une valeur de E/R plutôt faible, de l'ordre de 1500 K, comparée à celle des amidons fondus comprise entre 4000 et 8000 K [5], mais relativement proche de celle trouvée pour de la semoule de maïs étudiée par rhéométrie capillaire [6]. Cette différence peut être expliquées par le rôle antagoniste de la déstructuration de l'amidon, de 84 à 100 %, lorsque T passe de 100 à 160°C, et de la thermoréticulation des protéines, qui surviennent concomitamment au cours d'un traitement thermomécanique [7]. Cette hypothèse n'a pu toutefois être entièrement corroborée par l'étude de l'influence de l'addition de zéine sur la viscosité (Fig. 2).



Fig.2 : Courbes d'écoulement à 126°C, (200 rpm, 30 sec) de l'amidon de maïs (A) et de la farine de maïs (FM), éventuellement additionnés de zéine (Z).

En effet, les agrégats de protéines pourraient contribuer à l'accroissement de la viscosité, jouant ainsi un rôle analogue à celui de particules dans une suspension. Or, dans des conditions semblables, les valeurs de viscosité de la zéine, selon [8], sont environ 10 fois plus faibles que celles mesurées ici, ce qui devrait plutôt conduire à une diminution de l'ensemble. Il n'est donc pas exclu, que ces effets antagonistes s'annulent, d'autant que les teneurs en protéine impliquées sont relativement faibles.

3.2 Comportements élongationnel et thermoviscoélastique

La qualité des mesures, incluant la possibilité d'opérer les corrections de Bagley, permet de mesurer la pression d'entrée et ainsi de déterminer la viscosité élongationelle apparente η_E . Si ses variations en fonction de la vitesse de déformation apparente peuvent également être ajustées par une loi puissance, en revanche, les courbes d'écoulement ainsi obtenues présentent des différences significatives avec une décroissance dans un rapport de 1 pour 4 lorsque la température est accrue de 100 à 160°C. De plus, ces variations sont également significatives lorsque l'effet de la présence de protéines est testé (Fig. 3).



Fig. 3 : Courbes d'écoulement élongationnel à 126°C, (200 rpm, 30 sec) de l'amidon de maïs (A) et de la farine de maïs (FM), éventuellement additionnés de zéine (Z).

Il est possible que cette disparité d'effet du constituant minoritaire et dispersé entre le comportement en cisaillement et celui en élongation soit déjà avérée pour des mélanges de polymères synthétiques. Celle-ci aurait pour origine des causes structurales, liées notamment à la morphologie du mélange, ce que nous pouvons rapprocher du comportement en faibles déformations illustré par les résultats d'analyse thermomécanique dynamique, qui montrent les variations du module de stockage en fonction de la température (Fig. 4).

Outre la localisation semblable de la température de relaxation principale de ces constituants, T_{α} repérée par le point d'inflexion de la courbe E'(T), cette figure montre que le module dans le domaine caoutchoutique, soit $E'(T_{\alpha+30})$ est d'autant plus élevé que la teneur en protéines est importante. Cette variation en fonction de la teneur en protéines est concomitante de celle de l'amplitude du pic de tan δ

(= E''/E'), ce qui a été interprété comme un effet du volume de particules dans la matrice amorphe [9].



Fig. 4 : Thermogrammes isochrones, obtenus par DMA, de l'amidon de maïs, additionné de zéine (85-15), de farine de maïs (FM), de zéine (Z).

Dans le cas de la farine, cette interprétation, initialement suggérée pour prendre en compte l'effet des protéines, présentes sous forme d'agrégats, a été étendue à toute entité constituant une hétérogénéité de la matrice amylacée. A haute température, elle reposerait sur un caractère dissipatif accentué aux interfaces matrice / particule.

4. Conclusion : relations avec l'expansion

Quelle que soit l'origine de la variation des propriétés thermorhéologiques avec la teneur en protéines, la corrélation de la viscosité élongationnelle avec le module élastique permet d'expliquer la variation de densité des solides alvéolaires à base de ces mêmes produits, expansés par micro-ondes, en fonction de $E'(T_{\alpha+30})$, présentée en Fig. 5.

En effet, la croissance brutale des alvéoles après franchissement de T_{α} , lors de l'application du chauffage par micro-ondes, serait d'autant plus importante que la matrice opposerait une moindre représentée résistance, par la viscosité élongationnelle, bi-extensionelle en toute rigueur dans ce cas. Ainsi, l'amidon est le matériau qui a le plus expansé et l'addition de protéines réduit cette expansion. Ce résultat peut être utilisé afin de contribuer à la prévision du comportement mécanique des solides alvéolaires à base de ces matériaux denses, après avoir vérifié la dépendance classique vis à vis de la densité et complété leur caractérisation par la détermination de leur structure cellulaire [10]. Leur assemblage conduit enfin à l'optimisation des procédés de transformation et à la sélection des matières premières pour l'obtention des textures souhaitées par le consommateur.



Fig. 5 : Variations du taux d'expansion des solides alvéolaires préparés à partir des matériaux denses en fonction de leur module élastique dans le domaine caoutchoutique

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Hélène Chanvrier, co-financée par la Région Pays de Loire, en lien avec le contrat MRT-AQS "Pétales de maïs" et en partenariat avec l'UMR- ENITIA-INRA "Chimio-sensométrie", les sociétés Adriant, Arvalis, Daylicer et Ulice.**Références**

[1] Gibson L.J., Ashby M.F. *Cellular solids, structure and properties*. Cambridge Press University, 510 p. (1997).

[2] L. Chaunier, P. Courcoux, G. Della Valle, D. Lourdin. Physical and sensory evaluation of cornflakes. *J* .*Text. Studies*, 36, 93-118 (2005).

[3] H. Chanvrier, P. Colonna, G. Della Valle, D. Lourdin. Structure and mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state. *Carb Polymers*, 59, 109-119 (2004).

[4] P. Colonna, G. Della Valle. *La cuisson-extrusion*, Lavoisier, Tec&Doc, Paris, 536p. (1994).

[5] G. Della Valle, P. Colonna, A. Patria, B. Vergnes. Influence of amylose content on the viscous behavior of low hydrated molten starches. *J. Rheol.*, 40, 347-362 (1996).

[6] Seethamraju K., Bhattacharya M. Effects of ingredients on the rheological properties of extruded corn meal. *J. Rheol.*, 38, 1029-1044 (1994).

[7] Batterman-Azcona, S. J., Hamaker, B. R. Changes occuring in protein body structure and alpha-zein during cornflake processing. *Cereal Chem.*, 75, 217-221 (1998).

[8] Madeka H., Kokini J.L. Effect of addition of zeine and gliadin on the rheological properties of amylopectin starch with low-to-intermediate moisture. *Cereal Chem.*, 69, 489-494 (1992).

[9] H. Chanvrier, G. Della Valle, D. Lourdin. Mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state: a matrix – particle response. *Carb. Polymers.* Soumis (2005).

[10] Chanvrier H. Matériaux à base de bioplymères du Maïs : élaboration et comportement mécanique. Thèse Université de Nantes. 165p. 2004.

Influence des facteurs formulation et procédé sur la taille des bulles générées par un foisonnement continu sous pression

C. Balerin¹, P. Aymard², F. Ducept³, S. Vaslin² et G. Cuvelier¹

¹UMR SCALE 1211, ENSIA (Massy); ²DANONE VITAPOLE, Palaiseau; ³UMR GENIAL, ENSIA (Massy)

Résumé : L'objet de cette étude est d'identifier et de déterminer les impacts respectifs des différents facteurs impliqués dans la formation des mousses alimentaires liquides par battage continu sous pression. L'aération de systèmes modèles sur une ligne pilote instrumentée a été caractérisée suivant la taille moyenne des bulles formées : différentes approches ont permis une modélisation de la taille des bulles, suivant les interactions entre formulation et procédé. Les données expérimentales ont confirmé la pertinence de la théorie du nombre de Weber, sous réserve de considérer des phénomènes d'échauffement visqueux locaux, impactant la viscosité de la phase continue.

Mots-clé : Foisonnement, Taille de bulles, Echauffement visqueux, Nombre de Weber

1. Introduction

De l'industrie alimentaire à l'extraction pétrolière, les mousses trouvent, grâce à leur structure originale et à leurs propriétés physiques spécifiques, une place de plus en plus importante dans de nombreux secteurs industriels. L'aération dynamique continue par "battage" est un procédé classique et largement utilisé pour foisonner une large gamme de produits alimentaires : les mousses dessert, mousses de viandes ou de fromage, génoises ou fourrages pâtissiers sont des exemples de produits fabriqués suivant ce procédé.

L'objet de cette étude a été d'identifier et de déterminer les impacts respectifs des différents facteurs (qu'ils concernent le choix de la formulation ou le réglage du procédé) participant à la formation de ces mousses alimentaires de type liquide. Nos travaux se sont principalement focalisés sur l'effet des interactions entre formulation et procédé sur la taille des bulles. Cette dernière est en effet un critère déterminant dans la qualité des mousses, la taille des bulles participant tant à la texture du produit qu'à sa stabilité.

Un seul outil théorique est aujourd'hui utilisé pour décrire la dispersion mécanique liquide/gaz et prédire la taille des bulles formées : il s'agit du nombre de Weber critique, We_{cr} , dérivé du nombre de Taylor. Cet invariant traduit l'équilibre entre les forces visqueuses et les forces de surface s'exerçant sur une bulle soumise à un cisaillement simple.

$$We_{cr} = \frac{\eta . \dot{\gamma} . D_{3,2}}{\sigma} \tag{1}$$

où η désigne la viscosité de la phase continue, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement, σ la tension de surface et $D_{3,2}$ le diamètre de la bulle. La validité de ce descripteur a été démontrée pour des conditions simplifiées (cisaillements définis, bulle unique...), mais très

éloignées des conditions pilotes ou industrielles où le foisonnement consiste en la génération d'une multitude de bulles compressibles soumises à des champs de pression et de cisaillement complexes.

Assez paradoxalement, on trouve dans la littérature peu de travaux sur l'opération de foisonnement [1,2]: l'approche combinée procédé et formulation apparaît pourtant indispensable pour comprendre et maîtriser une telle technologie. Dans les quelques études publiées, les procédés sont souvent à pression atmosphérique et simplifiés à des systèmes batch [3] ou à des géométries à stator lisse [4,5], éloignés des conditions industrielles. D'autre part. les formulations étudiées sont souvent complexes, notamment du fait de leur loi de comportement rhéologique, ce qui rend les interprétations de résultats et les conclusions délicates [5].

Nous avons choisi ici de travailler sur la géométrie complexe d'un pilote de foisonnement par battage, mais en utilisant une formulation très simplifiée de façon à permettre une analyse discriminante des différents facteurs impliqués dans la formation des mousses.

2. Matériels et méthode

2.1. La formulation des milieux modèles

Des milieux modèles simples ont été spécifiquement formulés pour couvrir une large gamme de propriétés rhéologiques. Nous avons fait le choix de considérer des fluides newtoniens, afin de maîtriser leur viscosité au cours de l'étape d'aération.

Les milieux modèles sont composés d'un sirop de glucose commercial (HM5080, Syral, France), contenant 80 % de matière sèche. La dilution de ce sirop permet de balayer plusieurs décades de viscosité, tout en maintenant un caractère newtonien. La viscosité newtonienne de la phase continue augmente exponentiellement avec la concentration en sirop et décroît avec la température. Ceci est décrit ici par une équation empirique simple, reliant la viscosité à la matière sèche (MS en % w/w) et à la température (T en K) :

$$\log \eta = 41,5 - 95.MS + 236.\exp(5.MS).\frac{1}{T}$$
(2)

Un mélange commercial de protéines sériques (Prolacata90, Lactalis, France) a été sélectionné pour conférer des propriétés tensioactives aux milieux modèles. Utilisées en large excès (1,9 % w/w), ces protéines assurent une couverture des interfaces rapide et résistante. Quatre formulations finales ont été retenues, avec les viscosités suivantes : 0,4, 1, 6 et 13 Pa.s. La tension de surface est la même quelle que soit la viscosité (52 mN/m après 2 min, mesurée au tensiomètre à goutte Tracker, IT Concept, France).

2.2. La ligne pilote de foisonnement

Pour assurer la dispersion mécanique gaz/liquide, une ligne pilote sous pression a été utilisée, avec une géométrie rotor-stator indentée (Mondomix, Hollande).



Fig. 1 : Géométrie Rotor/Stator du foisonneur

L'alimentation de la ligne en fluides (gaz et liquide) est contrôlée par deux débitmètres massiques. Une contre-pression pneumatique assure la mise sous pression de la tête de foisonnement. Des capteurs de pression et de température ont été implantés le long de la ligne pilote pour un suivi complet du procédé. Cette installation de foisonnement dynamique continu nous a permis de faire varier différents facteurs procédé : vitesse de rotation du foisonneur (N de 50 à 600 rpm), débit matière (Dm de 15 à 40 kg/h), fraction volumique de gaz (FV de 30 à 60 %) et pression dans la tête (CP de 2 à 6 bars). La température moyenne globale de foisonnement a été maintenue à 20°C en entrée et en sortie du foisonneur, en ajustant les températures de bainsmarie refroidissant les conduites de la ligne et de la tête de foisonnement.

2.3. Caractérisation de la taille des bulles

La taille des bulles a été mesurée grâce à un capteur en ligne (Turbiscan OnLine, Formulaction, France), basé sur la rétrodiffusion multiple de la lumière. Pour caractériser la mousse de façon non destructive et *in situ*, ce capteur a été placé directement en sortie du foisonneur, avant la vanne de contre-pression (donc à la même pression que la tête) : les niveaux de rétrodiffusion de la lumière perçus (*BS*) permettent de remonter à un diamètre moyen équivalent d'un $D_{3,2}$ après traitement par le logiciel commercial de l'appareil (Eq. 3) :

$$BS = \left(\frac{2.D_{3,2}}{3.\phi.(1-g).Q_s}\right)^{-1/2}$$
(3)

où ϕ désigne la fraction volumique de gaz, et g et Q_s sont des facteurs optiques, dépendant du diamètre des bulles et des indices de réfraction des milieux.

3. Résultats et discussion

Environ 150 mousses ont été produites sur l'installation pilote, avec différents paramètres procédé et formulation : les mousses formées sont homogènes et stables le temps de leur caractérisation, avec des tailles de bulles comprises entre 30 et 300 μ m. Deux approches successives ont conduit à la modélisation de la taille des bulles.

3.1. Analyse phénoménologique

D'un point de vue phénoménologique, deux facteurs se dégagent pour décrire les variations de taille de bulles : la viscosité de la phase continue et la vitesse de rotation du foisonneur.

Ainsi, pour une viscosité donnée, la taille des bulles se corrèle avec la vitesse de rotation, quelle que soit la valeur des autres facteurs procédés, comme le montrent les Figures 2a et 2b (régression en puissance, $R^2 = 0,93$). On visualise sur ces figures l'impact très significatif de la vitesse de rotation sur la taille des bulles, avec plus de 150 µm d'amplitude de variation sur la plage de vitesses étudiées.

La Figure 3 résume la combinaison des effets de la vitesse de rotation et de la viscosité : on distingue une forte diminution des diamètres de bulles avec la vitesse de rotation, ainsi qu'avec la viscosité du fluide (115 μ m d'amplitude). La Figure 3 fait également ressortir une "interaction" entre ces deux paramètres, malgré le caractère newtonien des milieux modèles : ainsi, la diminution de la taille de bulles avec la viscosité est faible. On voit de fait un changement de pente progressif avec la viscosité et la vitesse de rotation : pour les fortes viscosités et pour *N* élevé, la variation de la taille des bulles est atténuée, voire inversée (remontée de la taille des bulles).

Pour trouver une explication plus physique à ces observations phénoménologiques, nous nous sommes attachés à la théorie du nombre de Weber et à son application à un procédé de foisonnement continu sous pression.



Fig. 2 : Variation de la taille des bulles avec la vitesse de rotation du foisonneur (milieu à 1 Pa.s) ; les valeurs de pression (a-) et de débit matière (b-) sont identifiées.



Fig. 3 : Variation de la taille des bulles avec la viscosité du milieu et la vitesse de rotation ; les courbes ont été tracées pour guider la lecture.

3.2. Application du nombre de Weber

Le nombre de Weber (Eq. 1) a été calculé à partir des données expérimentales de viscosité η , de tailles de bulles sous pression $D_{3,2}$, et de tension de surface mesurée à 2 min (52 mN/m). Cette dernière valeur a été fixée pour rester en accord avec la notion dynamique du procédé de foisonnement (temps court, déterminé par des essais annexes de foisonnement avec différentes concentrations de protéines). La vitesse de cisaillement "maximale" a été calculée par analogie de Couette dans l'entrefer entre paroi du stator et extrémité des dents du rotor. Les résultats sont présentés dans la Figure 4.



Fig. 4 : Evolution du nombre de Weber en fonction de la viscosité du milieu et de la vitesse de cisaillement.

On retrouve une interaction très nette entre viscosité de la phase continue et vitesse de cisaillement : le nombre de Weber est bien invariant aux faibles η et N, mais diverge fortement aux plus fortes vitesses de cisaillement et de viscosités.

L'hypothèse logique avancée pour justifier ces observations est l'existence d'échauffements locaux, ce qui engendrerait une diminution de la viscosité "apparente" à l'origine de la surestimation du Weber. Ainsi, la thermodépendance de la viscosité de nos milieux newtoniens leur procurerait un comportement "thermo-rhéo-fluidifiant", d'autant plus marqué que la viscosité et la vitesse de rotation sont fortes, ce qui est en accord avec les tendances observées sur la Figure 4.

Des effets d'échauffements sont attendus dans tout procédé à fort cisaillement. Cependant, on rappelle que l'installation est globalement thermostatée à 20°C, ce qui indique qu'il n'y pas d'échauffement macroscopique global. Les échauffements mentionnés ici sont donc des phénomènes locaux, c'est-à-dire localisés entre le stator et l'extrémité des dents, zone de cisaillement maximale qui gouverne la taille des bulles.

Pour évaluer ces échauffements, nous avons appliqué un raisonnement inverse : le nombre de Weber critique a ainsi été fixé constant et égal à 0,4 (valeur en accord avec d'autres travaux [1, 4, 5] et vers laquelle les points convergent à faible viscosité et faible vitesse de cisaillement). Ensuite, à partir des données expérimentales, la viscosité de la phase continue a été calculée suivant l'équation 4 :

$$\eta_{locale} = \frac{0.4.\sigma}{\dot{\gamma}.D_{3,2}} \tag{4}$$

Cette valeur correspond à la viscosité "apparente" du fluide au moment de la formation des bulles. L'écart

constaté avec la viscosité newtonienne à 20°C est ensuite directement relié, via l'équation 2, à l'échauffement local supposé. Les résultats obtenus sont détaillés dans [6] et synthétisés dans la Figure 5: on retrouve très logiquement des échauffements d'autant plus forts que la contrainte visqueuse est élevée. Il est à noter de plus que la manifestation des phénomènes de dissipation visqueuse semble pouvoir être modélisée par une simple loi en puissance ($R^2 = 0.9$):

$$\Delta T = 0.3 (\dot{\gamma} . \eta_{mTfois})^{0.49}$$
⁽⁵⁾



Fig. 5 : Echauffements locaux permettant d'obtenir un nombre de Weber constant et égal à 0,4.

Si l'on s'attache aux valeurs numériques, on note des valeurs d'échauffements très conséquentes : plus de 10°C à 1 Pa.s et jusque 30°C pour le fluide le plus visqueux.

De tels écarts de températures laissent présager d'importantes hétérogénéités au sein du foisonneur (température, viscosité, pression) : la complexité de la géométrie Mondomix rendant impossible toute mesure physique locale directe, une étude complémentaire de simulation numérique des fluides a été menée en collaboration avec la société ReNuDa (Maastricht, NL) pour valider et illustrer plus précisément ces phénomènes.





Fig. 6 : Profil de températures dans le plan d'une dent de rotor (la paroi du stator est fixe à 20°C).

Le détail de l'étude de simulation numérique des fluides est développé dans [7]. Cette modélisation permet d'accéder à des informations sur les phénomènes locaux produisant dans se le foisonneur: les conclusions rejoignent nos précédentes hypothèses, à savoir la présence de forts échauffements localisés dans l'entrefer rotor/stator. L'ordre de grandeur des écarts de températures est très proche : la Figure 6 illustre l'exemple d'un cas critique ($\eta = 10$ Pa.s, N = 1000rpm).

4. Conclusions

La viscosité du milieu et la vitesse de rotation du foisonneur sont apparues comme les facteurs dominants dans la détermination de la taille des bulles : une interaction nette entre ces facteurs a pu être mise en évidence, grâce au caractère newtonien des milieux modèles. Alors que leur manifestation n'est jamais prise en compte ou même évoquée dans la littérature sur le foisonnement, l'hypothèse de la présence d'échauffements locaux a été avancée et confirmée. La dissipation visqueuse conséquente a pu être quantifiée et modélisée : sous réserve de répercuter son impact sur la viscosité du milieu dans le calcul de We_{cr} , ce dernier apparaît un outil performant pour décrire la dispersion gaz/liquide d'un foisonneur dynamique, même dans des conditions (cisaillement, fraction volumique, ...) beaucoup plus complexes que celles qui soustendent sa validité.

Références

[1] Kroezen et al., Foam generation in a rotor-stator mixer. *Chem. Eng. Proc.*, 24, 145-156 (1988).

[2] Hanselman, Windhab, Foam generation in a continuous rotor-stator mixer. *J. Food Eng.*, 38, 393-405 (1999).

[3] Lau, Dickinson, Structural and rheological properties of high sugar systems containing egg albumen. *J. Food Eng.*, 69, 232-239 (2004).

[4] De Lorgeril, Cuvelier, Vaslin, Launay, Etude rhéologique d'un produit alimentaire foisonné : influence du procédé et suivi du vieillissement. *Cahiers Rhéol.* 17, 131-146 (2000).

[5] Thakur et al., Foaming of commercial grade food products in a continuous stirred column. *Trans. Ichem. E.* 81, 1083-1089 (2003).

[6] Balerin, Aymard, Ducept, Vaslin, Cuvelier, Combined impact of formulation and process parameters on the bubble size of liquid food foams. Soumis à *J. Food Eng.*

[7] Balerin, Aymard, Ducept, Tap, Angel, Cuvelier, Modelling of local viscous heating during foaming with a continuous rotor-stator mixer : experiment and numerical simulation. Soumis à *J. Food Eng.*

Caractérisation rhéologique des fromages frais

F. Fenoul¹, M. Le Denmat¹, G. Cuvelier² et C. Michon²

¹ Groupe Bel, Département Recherche Appliquée Groupe – 7, bd de l'Industrie BP 77, 41 102 Vendôme Cedex ² ENSIA, UMR SCALE n°1211(ENSIA-CNAM-INRA), 1 avenue des Olympiades, 91744 Massy Cedex

Résumé : Trois méthodes de caractérisation rhéologique des fromages frais sont comparées : compression uniaxiale, mesure des propriétés viscoélastiques sur rhéomètre compressionnel et même mesure sur rhéomètre rotationnel. Les lois empiriques d'évolution de la rigidité des fromages frais avec l'extrait sec sont vérifiées et complétées par une approche du comportement de ces produits aux limites des régimes linéaire et élastique.

Mots-clés : Rhéologie, Fromage frais, Compression uniaxiale, Viscoélasticité linéaire, Rhéomètre compressionnel, Rhéomètre rotationnel

1. Introduction

De par leur mode de consommation, généralement sous forme de tartine, la texture des fromages frais est un élément majeur de leur qualité. Sa maîtrise, et incidemment sa quantification, est donc un enjeu de premier ordre. Or, si la texture est une dimension sensorielle et donc subjective, elle peut être corrélée des grandeurs physiques quantifiables et mesurables objectivement. Deux types de méthodes de caractérisation instrumentale de la texture existent [1]. D'une part, les mesures de rhéologie fondamentale, en particulier la caractérisation des propriétés de viscoélasticité linéaire, fournissent des résultats sensibles aux structures physiques des produits testés, mais elles ne sont pas toujours directement corrélables aux données sensorielles [2]. D'autre part, les méthodes empiriques imitent, avec plus ou moins de succès, les phénomènes mis en jeu lors de l'étalement et/ou de la mastication des produits [3,4], mais les résultats sont souvent difficilement interprétables en terme de structure.

Dans le cas des fromages frais, les propriétés rhéologiques fondamentales ont été assez peu étudiées, du fait de la difficulté d'adapter les méthodes classiques à des produits aussi fragiles. Sanchez [5] parvient néanmoins à obtenir des courbes d'écoulement et une mesure des modules de viscoélasticité sur un rhéomètre à cylindres coaxiaux. Les méthodes empiriques ont, en revanche, été beaucoup plus développées, notamment les mesures en compression uniaxiale [6] ou selon le procédé "vane" (sonde à ailettes) [2,7].

L'objet de cet article est de présenter et de comparer trois méthodes de caractérisation rhéologique de fromages frais à extraits secs variables. Deux d'entre elles s'intéressent à leurs propriétés viscoélastiques aux petites déformations, mais elles sont réalisées sur deux rhéomètres dont le mode de déformation diffère. La troisième méthode est un test de compression uniaxiale.

2. Matériels et méthodes

2.1 Choix des fromages frais

Huit fromages frais, répartis en deux lots A et B, ont été sélectionnés pour l'étude. Les fromages du lot B ont été obtenus par traitement thermomécanique des fromages du lot A et ont une texture beaucoup plus affirmée d'un point de vue sensoriel. Les données de composition de ces produits (extrait sec, taux de matière grasse) sont données dans le Tableau I. Ces fromages frais sont conditionnés dans des barquettes de 200 g, conservées à 4°C. Toutes les expériences ont été menées entre 7 et 20 jours après la fabrication des produits, période pendant laquelle leur comportement rhéologique ne varie pas.

Lot	Identifiant	ES	MG
А	A1	38,1	23,5
	A2	34,7	21,1
	A3	32,5	19,5
	A4	29,4	17,5
В	B1	38,1	23,5
	B2	34,8	21,1
	B3	32,8	19,5
	B4	28,6	17,5

Tableau I : Extrait sec (ES) et taux de matière grasse
(MG) des différents produits (en g pour 100 g de
fromage).

2.2 Compression uniaxiale

La mesure est effectuée sur un texturomètre TA.XT2i (Stable Micro Systems, Godalming, Royaume Uni). Une éprouvette cylindrique, de 2 cm de hauteur et de diamètre est préparée. Celle-ci est comprimée entre deux plans lubrifiés à la vitesse constante de 0,1 mm.s⁻¹. La valeur de la force résultante est relevée toutes les 0,1 secondes. On calcule alors la contrainte $\sigma(t)$ et la déformation $\varepsilon(t)$ à chaque instant, selon les équations suivantes (d'après [6]) :

$$\varepsilon(t) = -\ln\frac{h(t)}{h_0} = -\ln\left(1 - \frac{vt}{h_0}\right) \tag{1}$$

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{\pi R_0^2} \frac{h(t)}{h_0} = \frac{F(t)}{\pi R_0^2} \left(1 - \frac{vt}{h_0} \right)$$
(2)

où h(t) et F(t) sont respectivement la hauteur de l'échantillon et la force à l'instant t, v étant la vitesse de compression, h_0 la hauteur initiale et R_0 le rayon initial.

De la courbe d'évolution de σ en fonction de ε , on déduit trois paramètres : le module d'Young apparent E_a , la contrainte σ_{sde} et la déformation ε_{sde} à la sortie du domaine élastique. Ces trois paramètres sont déterminés comme indiqués sur la Figure 1.

La mesure est répétée 5 fois par fromage.



Fig. 1 : détermination du module d'Young apparent E_a et des valeurs de contrainte σ_{sde} et de déformation ε_{sde} à la sortie du domaine élastique

2.3 Mesures en régime harmonique

2.3.1 Caractérisation sur rhéomètre CP20

Une caractérisation des propriétés viscoélastiques des produits soumis à une contrainte oscillatoire de faible amplitude a été réalisée sur un rhéomètre compressionnel CP20 (TA Instruments, Guyancourt, France). Cet appareil fonctionne en contrainte imposée et soumet l'échantillon à une déformation de cisaillement biaxial.

Une pastille de fromage de 2 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur est placée dans l'entrefer de la géométrie plan-plan du rhéomètre. La température de l'échantillon est maintenue à 4°C tout au long de la mesure. Une force normale de 0,5 N est maintenue à la surface du produit.

Les propriétés viscoélastiques sont mesurées à partir d'un balayage en contrainte à la fréquence angulaire fixe de 1 rad.s⁻¹. L'amplitude de la contrainte oscillatoire imposée varie de 10 à 2000 Pa. On effectue dix mesures par décade, soit 36 au total. On retient les valeurs de $|G^*|$ et tan δ à l'intérieur du domaine linéaire. On détermine la contrainte σ_{sdl} et la déformation γ_{sdl} à la sortie du domaine linéaire comme les valeurs de σ et de γ à partir desquelles on a $|G^*| < 0.85 |G^*|_{dl}$ où $|G^*|_{dl}$ est la valeur du module complexe à l'intérieur du domaine linéaire. La Figure 2 fournit un exemple de détermination de ces valeurs. Pour chaque fromage, on répète trois fois la mesure.



Fig. 2 : détermination des valeurs de σ_{sdl} et γ_{sdl} sur les mesures de rhéologies fondamentales.

2.3.2 Caractérisation sur rhéomètre AR2000

On applique le même protocole que celui décrit cidessus, mais en utilisant un rhéomètre rotationnel AR2000 (TA Instruments, Guyancourt, France). Cet appareil fonctionne également en contrainte imposée mais soumet l'échantillon à une déformation de cisaillement de torsion.

L'échantillon de fromage a les mêmes dimensions et subit la même pré-contrainte. La température est également maintenue à 4°C. Afin d'éviter les glissements, on utilise une géométrie de mesure à plans striés.

Le balayage en contrainte est effectué entre 10 et 2000 Pa, à raison de 10 mesures par décade. La fréquence de mesure est également de 1 rad.s⁻¹.

On relève les valeurs de $|G^*|$ et de tan δ à l'intérieur du domaine linéaire, ainsi que les valeurs de contrainte σ_{sdl} et de déformation γ_{sdl} à la sortie du domaine linéaire déterminées selon les mêmes critères que pour la mesure sur CP 20.

3. Résultats

3.1 Compression uniaxiale

Le module de Young apparent croît avec l'extrait sec, selon une équation de type loi exponentielle ou loi puissance (la faible gamme d'extrait sec explique que les deux types de modélisation s'ajustent aussi bien l'une que l'autre).



Fig. 3 : évolution du module d'Young apparent E_a en fonction de l'extrait sec.

Le report sur un même graphe des valeurs de déformation et de contrainte à la sortie du domaine élastique permet d'établir une cartographie de texture (Fig. 4).



Fig. 4 : cartographie de texture obtenue par compression uniaxiale.

La déformation à la sortie du domaine élastique ε_{sde} permet de discriminer très nettement les deux lots de produits mais ne permet aucun tri à l'intérieur de ces lots. En revanche, la contrainte σ_{sde} , très corrélée à E_a , permet de distinguer les produits selon leur extrait sec.

3.2 Mesures en régime harmonique



Fig. 5 : évolution des valeurs du module complexe mesuré sur AR2000 et sur CP20 en fonction de l'extrait sec.

La croissance des modules complexes en fonction de l'extrait sec est comparable à celle observée sur le module d'Young apparent, que ce soit sur CP20 ou

sur AR2000 (Fig. 5). Les valeurs obtenues sur AR2000 sont en revanche 3 à 5 fois supérieures à celles obtenues sur CP20.



Fig. 6 : évolution de la tangente de l'angle de perte mesuré sur AR2000 et sur CP20 en fonction de l'extrait sec.

Les évolutions du module complexe sont comparables sur CP20 et sur AR2000. Il est cependant notable que le rapport $E_a/|G^*|$ est nettement inférieur à 3 sur AR2000 pour les deux lots, ainsi que sur CP20 pour le lot A, et supérieur à 3 pour le lot B sur CP20. L'angle de perte évolue quant à lui différemment selon le type de mesure (Fig. 6). En effet, la mesure de tan δ sur AR2000 est insensible à l'extrait sec, tant pour le lot A que pour le lot B. En revanche, la mesure sur CP20, quoique moins répétable, montre une diminution de tan δ avec l'extrait sec si ce dernier est inférieur à 36 %.

La contrainte σ_{sdl} est insensible à l'extrait sec sur le rhéomètre AR2000 (Fig. 7). Elle permet seulement de distinguer les deux lots de produits. Sur CP20, cette contrainte semble également indépendante de l'extrait sec, et la différence entre les deux lots n'est pas significative (Test de Student, p > 0,05).



Fig. 7 : Histogrammes des valeurs de contrainte et de déformation à la sortie du domaine linéaire.

La déformation γ_{sdl} suit sur CP20 la même évolution que tan δ , à savoir une diminution de sa valeur avec l'augmentation de l'extrait sec, à l'exception du point à l'extrait sec le plus élevé. Les deux lots sont néanmoins identiques de ce point de vue. En revanche, sur AR2000, γ_{sdl} discrimine les produits selon les lots et l'extrait sec : elle augmente avec ce dernier, et ce de façon plus marquée pour le lot A que le lot B.

4. Discussion

Le gain de rigidité observé tant par la mesure de E_a que de $|G^*|$ correspond à l'augmentation de fermeté observée lorsque l'extrait sec des fromages augmente.

La cartographie de texture obtenue en compression uniaxiale s'apparente à celle obtenue par Breidinger et Steffe [2] avec la méthode "vane" : les produits fermes (dans notre cas le lot B) se positionnent dans les grandes valeurs de contrainte et les faibles valeurs de déformation à la sortie du domaine élastique. A contrario, les produits moins fermes sont plus déformables.

Les différences de comportement de tan δ sur les deux rhéomètres indiquent un comportement très différent des fromages frais en fonction de la déformation qui leur est appliquée. En cisaillement biaxial. les fromages frais manifestent un comportement plus visqueux qu'en cisaillement de torsion. On peut supposer que la mesure en cisaillement biaxial engendre une microsynérèse qui entraîne une lubrification, soit à l'intérieur même de la structure, soit entre l'échantillon et le plateau ou le corps de mesure. Les glissements qui en résulteraient sont, d'ailleurs, peut être à l'origine des différences de valeurs de $|G^*|$ constatées entre les deux types de mesures en régime harmonique. L'utilisation de plateaux striés limite les glissements sur l'AR2000. Cependant, cette différence de résultats et de comportement selon le type de déformation pourrait également être attribuée à une orientation de la structure des fromages frais. S'il est envisageable que cette orientation existe dans le fromage frais intact, il est également possible qu'elle soit la conséquence de la pré-contrainte appliquée à l'échantillon. Il conviendrait donc de compléter ces résultats par d'autres expériences de vérification.

L'étude de la sortie des domaines élastique et linéaire présente un intérêt car ces points sont vraisemblablement à la limite de deux types de comportement des fromages frais. Au-delà de ces limites, il y a probablement propagation de microfissures, stade essentiel pour étaler le produit. L'augmentation de la déformation à la sortie du domaine linéaire avec la diminution de l'extrait sec (significative sur AR2000, vraie sur CP20 en dessous de 36 % d'extrait sec) correspond vraisemblablement à une amélioration de la "tartinabilité" des fromages : la force nécessaire pour les étaler diminue et leur déformabilité avant rupture augmente.

5. Conclusion

Les trois protocoles de caractérisation rhéologique des fromages frais sont donc complémentaires. Ils permettent de vérifier des lois empiriques d'évolution de la fermeté avec l'extrait sec, et complètent cette approche par l'étude du comportement du produit en limite de régime linéaire, point critique dans l'estimation de leur "tartinabilité".

6. Références

[1] Foegeding, E.A., Brown, J., Drake, M.A., Daubert, C. Sensory and mechanical aspects of cheese texture. *Int. Dairy J.* 13, 585-591 (2003).

[2] Breidinger, S., Steffe, J. Texture map of cream cheese. *J. Food Sci.*, 66, 453-456 (2001).

[3] Strohmaier, W., Klostermeyer, H., Deuritz, P, Windhab, E. Comparison of different methods to determine the spreadability and firmness of processed cheese. *Z. Lebensm Unters Forsch*, 194, 531-535 (1992).

[4] Daubert, C., Tkachuk, J., Truong, V. Quantitative measurement of food spreadability using the vane method. *J. Text. Studies*, 29, 427-435 (1998).

[5] Sanchez, C. *Effets des traitements technologiques sur les caractéristiques microstructurales et rhéologiques d'une émulsion fromagère complexe*. Thèse de doctorat, INPL, Nancy, France, (1994).

[6] Truong, V., Daubert, C. Comparative study of large strain methods for assessing failure characteristics of selected food gels. *J. Text. Studies*, 31, 335-353 (2000).

[7] Truong, V., Daubert, C. Textural characterization of cheeses using vane rheometry and torsion analysis. *J. Food Sci.*, 66, 716-21 (2001).

Aspects rhéologiques des interactions ciment/superplastifiant

H. Lombois-Burger, L. Guillot et C. Haehnel

CTG Italcementi Group, rue des Technodes, F-78931 Guerville cedex, France

Résumé : Nous étudions la composition de la solution interstitielle, les isothermes de consommation de superplastifiant et la rhéologie de coulis de ciment adjuvantés par un superplastifiant. La teneur en sulfates alcalins du clinker s'avère déterminante sur la composition de la solution interstitielle, l'adsorption de superplastifiant et donc la rhéologie, confortant la théorie d'une compétition sulfates/superplastifiant. Les effets des variations de la teneur en gypse nécessitent pour leur part un bilan plus complet de la répartition des sulfates.

Mots-clé : Superplastifiant, Sulfate, Solution interstitielle, Adsorption, Rhéologie.

1. Introduction

L'essor connu par les bétons ces dernières années doit beaucoup à l'utilisation de superplastifiants, tout particulièrement ceux de type polycarboxylates à chaînes latérales, PolyOxyde d'Ethylène (POE), notés PC-POE par la suite. Ces polymères, s'adsorbant en surface des particules de ciment, permettent d'abaisser la quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'une fluidité donnée, pour améliorer les performances mécaniques et la durabilité, ou de fluidifier le milieu à apport d'eau constant pour faciliter la mise en œuvre. Leur action résulte de la défloculation des grains de ciment par une répulsion électrostatique et/ou stérique entre couches de polymère adsorbé en surface du ciment.

Les cas "d'incompatibilité" entre ciment et superplastifiant sont fréquents. Ils se manifestent par une fluidité initiale trop faible et/ou un mauvais maintien rhéologique dans le temps (i.e. une forte perte de fluidité sur la fenêtre de mise en oeuvre du matériau) à dosage en superplastifiant usuel (de l'ordre de 0,05 à 1 % en masse de matière active par rapport au ciment). L'absorption de superplastifiant (inclusion dans des composés organo-minéraux) intervenant au détriment de l'adsorption peut être responsable de l'incompatibilité [1]. Cependant, elle est négligeable [1-3] pour les PC-POE, contrairement aux polynaphtalènes sulfonates susceptibles de s'intercaler dans les phases d'aluminates hydratées [4]. Aussi une compétition entre sulfates et superplastifiant (du point de vue de l'adsorption comme de l'absorption) est en fait supposée être responsable des problèmes d'incompatibilité [5-6]. Plus que la teneur en sulfates des ciments, la vitesse de solubilité de ces sulfates est le paramètre qui importe [7]. Dans ce cadre, celle des sulfates alcalins du clinker étant bien plus importante que celles des sulfates de calcium du régulateur de prise, les alcalins ont longtemps été considérés comme le paramètre-clé de la compatibilité entre ciment et superplastifiant. Ce facteur renvoie en

fait fort probablement à une quantité de sulfates solubles conditionnant la compétition avec l'adjuvant.

Notre étude vise à explorer l'influence des teneurs en alcalins et régulateur de prise sur l'interaction entre des ciments de laboratoire et un superplastifiant PC-POE.

2. Etude expérimentale

Six ciments de laboratoire de surface Blaine 4000 cm²/g ont été réalisés en cobroyant deux clinkers de Ciments Calcia, notés K1 et K2, avec des quantités variables d'un gypse très pur (> 93 % en masse). Les clinkers ont été choisis pour leur composition molaire en phases silicatées et aluminates très similaire, mais leur teneur en alcalins et SO₃ variable (Tableau 1). Pour chaque clinker, la quantité de gypse a été modulée pour obtenir trois ciments de rapport SO₃ sur ciment, SO₃/C, optimal en terme de résistances mécaniques ou s'écartant d'environ 0,5 % de cet optimum (Opt, Opt- et Opt+ : Tableau 2). Nous étudions des coulis constitués par ces six ciments, de teneur en eau constante (rapport pondéral eau sur ciment, E/C = 0,44), en présence de quantités variables (rapport pondéral PC-POE sur ciment, SP/C) d'un superplastifiant AXIM-Italcementi Group, de type PC-POE, le Cimfluid Adagio 2017, noté Cmf 2017.

		K1	K2
DRX, analyse	C_3S+C_2S	85,4	88,9
Rietveld	C_3S/C_2S	2,2	2,5
(% n/n)	C_3A+C_4AF	11,2	7,1
	C ₃ A/C ₄ AF	0,7	1,3
Fluorescence	Na ₂ O _{éq}	0,24	0,61
X (% p/p)	SO ₃	0,32	1,35

Tableau 1 : caractéristiques des clinkers.

Les coulis sont obtenus en mélangeant le ciment et le liquide (l'eau et le superplastifiant) avec un mélangeur à ailettes pendant 3 min. Les solutions interstitielles sont extraites des pâtes de ciment par centrifugation à 4000 rpm pendant 10 min, avec une centrifugeuse Eppendorf 5804R.

Clinker SO ₃ /C	Opt-	Opt	Opt+
K1	2,3	2,9	3,3
K2	2,8	3,6	4,0

Tableau 2 : valeurs du rapport SO₃/C mesurées par analyseur de soufre.

Les concentrations ioniques en solution interstitielle sont mesurées par spectrométrie d'émission atomique par couplage inductif à 1150 W, avec un Iris Advantage radial de ThermoElectron. Les solutions interstitielles sont diluées et acidifiées à 5 % en volume d'acide nitrique à 65 % pour procéder à cette analyse. Les isothermes de consommation du superplastifiant sont établies à 20°C, en utilisant la technique de la demande chimique en oxygène (DCO). Celle-ci permet de déterminer la concentration en espèces oxydables par le dichromate en procédant à un dosage en retour du dichromate en excès. Dans le cadre d'isothermes de consommation de superplastifiant, cette technique suppose d'étalonner la consommation du superplastifiant pour corréler DCO et concentration en adjuvant. De plus, à échéance donnée, la consommation de la solution interstitielle du coulis exempt d'adjuvant est toujours déduite des mesures faites sur les solutions interstitielles des coulis contenant de l'adjuvant. La consommation de superplastifiant est déduite de la diminution de concentration en adjuvant induite par contact avec le ciment (mesure par déplétion qui ne permet pas de distinguer entre adsorption et absorption, d'où le terme de consommation employé par la suite). Enfin, les mesures rhéologiques sont effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée AR 1000 N de TA Instruments, avec une géométrie non conventionnelle de type ancre, équivalente à un cylindre virtuel de rayon interne $R_i = 21,4$ mm, placée dans une cellule de Couette de rayon externe R_e = 25,0 mm. Toutes les 15 min, les coulis sont soumis à un pré-cisaillement d'une minute, permettant de remélanger l'échantillon et d'effacer son histoire, suivi d'une minute de repos puis d'une rampe de contrainte entre 7,8 10⁻⁴ et 768 Pa en 7 min 30 s, avec 100 points de mesure par décade. Ce protocole permet de soumettre tous les échantillons à une mesure identique, contrairement à une mesure à l'état stationnaire peu adaptée à un matériau en évolution chimique tel que le ciment hydraté. La valeur du seuil de contrainte est occasionnellement confirmée par des mesures de fluage sur une durée de 1 minute.

3. Résultats et discussion

Nous discuterons successivement de la composition ionique de la solution interstitielle, de la consommation de Cmf 2017 par les ciments et de la rhéologie des coulis en nous focalisant sur la contrainte seuil.

3.1 Composition ionique de la solution interstitielle

Seules les concentrations en éléments majoritaires, à savoir Ca, K, Na et S, ont été mesurées. Pour chaque ciment, une mesure en l'absence et en présence de Cmf 2017 (SP/C = 0 et 0,40 %), à deux échéances (15 et 90 min), a été réalisée. La première échéance est représentative du comportement initial du coulis, tandis que la seconde permet d'évaluer l'évolution du matériau sur une période représentative de celle sur laquelle le maintien rhéologique est requis pour l'utilisation usuelle.

La composition de la solution interstitielle (Fig. 1 pour S) est très rapidement et durablement fixée (pas d'évolution entre 15 et 90 min) par la chimie du clinker (pas d'influence de la teneur en gypse) ; elle n'est pas affectée par la présence de Cmf 2017 (SP/C = 0,40 %).



Fig. 1 : concentration en soufre en solution interstitielle en fonction du rapport SO_3/C des ciments.

Compte tenu de ces résultats, à élément donné, la concentration a été moyennée sur l'ensemble des conditions expérimentales explorées (SP/C, échéance et SO_3/C) et tracée en fonction de la teneur en équivalent Na du clinker, $Na_2O_{eq}^{ck}$, rapportant les alcalins à une proportion massique de sodium équivalent (Fig. 2). De façon attendue, [Na] et [K] augmentent avec $Na_2O_{eq}^{ck}$; à l'inverse [Ca] diminue. Pour sa part, la concentration en soufre (assimilé à des sulfates) augmente, validant l'idée de sulfates essentiellement issus de la dissolution des sulfates alcalins du clinker.



Fig. 2 : concentrations moyennées sur les conditions expérimentales explorées, en fonction de Na₂O_{eq}^{ck}.

3.2 Consommation de superplastifiant

La masse de superplastifiant consommée par gramme de ciment, Q_{conso} , est portée en fonction de la concentration en adjuvant mesurée en solution interstitielle, C_{SI} (gramme de superplastifiant par gramme de solution interstitielle). De nouveau, les deux échéances 15 et 90 min sont considérées. L'absorption étant généralement négligeable pour les PC-POE, cette consommation est interprétée comme une adsorption dans ce qui suit. Pour l'ensemble des ciments étudiés, les isothermes ont une forme de type II [8] (Fig. 3). A faible C_{SI}, l'affinité du Cmf 2017 pour la surface du ciment est modérée (la courbe monte avec une pente finie). Puis la persistance d'une certaine pente lorsque la croissance ralentit dénote la constitution progressive de multi-couches sur la première mono-couche, avec une énergie d'interaction entre couches de polymère et entre ciment et polymère comparables. Une telle situation est typiquement susceptible d'intervenir avec un PC-POE, le calcium étant à la fois impliqué dans une interaction ionique avec la première monocouche (calcium de la double couche des particules de ciment) et dans un pontage entre sites carboxyliques susceptibles de conduire aux multi-couches (calcium de la solution interstitielle). Ces isothermes ont été ajustées par un modèle B.E.T.:

$$Q_{conso} = \frac{Q_o.K.C_{SI}}{(1 - C_{SI})(1 + (K - 1).C_{SI})}$$
(1)

 Q_o est la quantité de superplastifiant impliquée dans la première mono-couche et *K* une constante d'affinité (Fig. 4). Les ciments K1 dont les solutions interstitielles sont plus riches en sulfates que celles des ciments K2 ont une capacité d'adsorption supérieure à ces derniers (Q_o supérieur et *K* comparable aux valeurs des ciments K2 à Opt ; situation inversée à Opt- et Opt+). Par ailleurs, la capacité d'adsorption des ciments K1 augmente plus fortement entre 15 et 90 minutes que celle des ciments K2. A clinker donné, les variations de la teneur en gypse produisent des variations de la capacité d'adsorption (maximum de Q_o et minimum de *K* à Opt pour les ciments K1, situation inverse pour les ciments K2), tandis qu'elles sont sans effet sur la concentration en sulfates en solution interstitielle. Pour pouvoir conclure, il conviendrait de procéder à un bilan complet des sulfates (avec notamment des mesures de DRX sur le solide hydraté), afin de remonter à la quantité de sulfates adsorbés potentiellement en compétition avec le superplastifiant.



Fig. 3 : isothermes de consommation du Cmf 2017 par les ciments K1 à 15 min.



Fig. 4 : paramètres Q_o et K de la loi BET d'ajustement des isothermes de consommation.

3.3 Rhéologie des coulis de ciment

Comme illustré pour le ciment K1 Opt en Fig. 5, le seuil d'écoulement τ_y diminue quand la teneur en Cmf 2017 augmente, jusqu'à produire un ressuage et une sédimentation importants rendant impossible la mesure rhéologique (SP/C = 0,36 % pour t > 30 min ici). En outre, τ_y augmente dans le temps à SP/C = 0 %, tandis qu'il diminue en présence de Cmf 2017. Ce

gain de fluidité corrèle l'augmentation de consommation en Cmf 2017 (forte pour les ciments K1, faible pour les ciments K2) observée au paragraphe 0. Nous avons donc porté le seuil d'écoulement en fonction de la consommation de Cmf 2017 aux deux échéances pour lesquelles Q_{conso} a été mesuré (15 min et 90 min, Fig. 6 etFig7).



Fig. 5 : évolution du seuil d'écoulement dans le temps pour des coulis à base de K1 Opt, de SP/C variable.



Fig. 6 : seuil d'écoulement en fonction de la consommation de Cmf 2017 à 15 min.



Fig7 : seuil d'écoulement en fonction de la consommation de Cmf 2017 à 90 min.

Nous observons une excellente corrélation entre ces deux grandeurs, tant à 15 qu'à 90 min, avec existence d'une loi maîtresse unique pour les six ciments de laboratoire étudiés. En outre, nous observons que le ressuage et la sédimentation deviennent très importants (trop pour une mesure rhéologique) au-delà d'une consommation de superplastifiant de l'ordre de 1 mg/g, valeur inférieure à Q_o : pour les applications cimentaires, il n'est donc pas souhaitable d'introduire du Cmf 2017 en quantité telle que la constitution de multi-couches intervienne. Il convient même d'introduire une quantité légèrement inférieure à celle nécessaire à la saturation de la première mono-couche.

4. Conclusion

Les résultats exposés ici montrent l'importance de la chimie du clinker et tout particulièrement des sulfates alcalins sur l'interaction entre ciment et PC-POE. En effet, plus les alcalins sont abondants, plus la concentration en sulfate en solution interstitielle est importante et moins la consommation de PC-POE est élevée ; corrélativement, le seuil d'écoulement est plus élevé. Cette observation conforte l'hypothèse d'une compétition entre sulfates et PC-POE. En revanche, la teneur en gypse est sans influence sur la composition interstitielle alors qu'elle a des implications sur la consommation de superplastifiant et donc la rhéologie des coulis. L'interprétation de ce paramètre requerrait de réaliser un bilan complet des sulfates pour quantifier ceux adsorbés au détriment du superplastifiant.

5. Références

[1] Flatt, R., Houst, Y., Cement Concr. Res., 31, 1169-1176 (2001).

[2] Uchikawa, H., Sawaki, D., Hanehara, S., *Cement Concr. Res.*, 25, 353-364 (1995).

[3] Yamada, K., Hanehara, S., Concr. Sci. Eng., 3, 135-145 (2001).

[4] Fernon, V., Vichot, A. et al., 5th CANMET, SP173, 225-248, (1997).

[5] Yamada, K., Ogawa, S., Hanehara, S., *Cement Concr. Res.*, 31, 375-383, (2001).

[6] Jiang, S;, Kim, B., Aïtcin, P. C., *Cement Concr. Res.*, 29, 71-78, (1999).

[7] Prince, W., Espagne, M., Aïtcin, P.C., *Cement Concr. Res.*, 33, 635-641, (2003).

[8] Sun, L.-M., Meunier, F., *Techniques de l'Ingénieur*, J2-730, 1-16 (2003).

Rhéologie expérimentale des bétons : de l'échelle du fluide saturant à celle du gravier

Z. Toutou-Mélinge et N. Roussel

Division BCC, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58 Boulevard Lefèbvre 75732 Paris Cedex 15

Résumé : Une série d'essais rhéométriques a été réalisée sur des suspensions cimentaires. Quatre échelles d'études ont été définies : l'échelle du fluide saturant, constitué par l'eau, un superplastifiant et une suspension aqueuse de silice nanométrique; l'échelle de la pâte de ciment, composée du fluide saturant et de ciment, l'échelle du mortier, obtenue en ajoutant du sable fin 0/0,315 mm dans la pâte de ciment et l'échelle du béton, composée par le mortier de sable 0/0,315 mm et de gravier 4/8 mm. Le comportement rhéologique de chacune de ces suspensions a été mesuré à l'aide d'essais rhéologiques adéquats, au vu de la taille des particules constitutives. Des valeurs de seuil de mise en écoulement ont été extrapolées des courbes d'écoulement. Pour chaque échelle d'étude, des modèles simples prédisant le seuil d'une suspension en fonction de sa fraction volumique en inclusions ont été comparés aux données expérimentales. Les résultats ont montré que la validité de ces modèles est liée au type d'interactions interparticulaires mises en jeu.

Mots-clé : Analyse multi-échelle, Pâtes de ciment, Béton, Mortier, Seuil d'écoulement.

1. Introduction

La tendance actuelle dans le domaine des matériaux cimentaires, que ce soit au niveau de la conception, de la fabrication ou même de la prescription, est de promouvoir l'utilisation des bétons fluides, voire très fluides. Comparés aux bétons traditionnels, ces derniers présentent des avantages en terme de mise en œuvre et d'aspect de surface, tout en conservant les performances mécaniques d'un béton ordinaire une fois durcis. Les bétons auto-plaçant (BAP) comptent parmi ces nouveaux bétons. Ces bétons sont très fluides et stables et se mettent en œuvre sans vibration. La construction en béton auto-placant se justifie à différents niveaux. La suppression de la vibration pour la mise en place réduit la nuisance sonore des chantiers. Les durées des phases de mise en œuvre sont plus courtes, ce qui constitue un gros avantage pour les interventions délicates ou en milieu urbain. Le BAP permet de remplir des coffrages dont la complexité de forme ou la densité en ferraillage n'aurait pu être imaginée dans le cas d'un béton ordinaire.

Ce travail se veut une contribution à une meilleure connaissance des propriétés d'écoulement de ces bétons fluides. Dans cet article, nous focalisons l'étude sur la notion de seuil de mise en écoulement et sur l'influence des différentes classes granulaires sur la modification de ce paramètre. Une étude du seuil, basée sur une analyse multi-échelle du béton, est proposée. Les échelles d'étude s'étalent de celle du fluide suspendant, constitué par une suspension de particules nanométriques de silice et des adjuvants, à celle du gravier, dont la taille maximale avoisine le centimètre. Le seuil de mise en écoulement est identifié pour les différentes échelles d'étude et le lien entre une échelle d'étude et l'échelle supérieure est analysée en terme de variation relative du seuil d'écoulement et du type d'interactions interparticulaires mises en jeu. Des modèles simples de la littérature sont comparés aux résultats expérimentaux.

2. Modèles de seuil des suspensions

Dans la littérature, quelques modèles théoriques peuvent prédire le seuil de mise en écoulement des suspensions cimentaires en fonction de paramètres liés à la composition. Dans le cas des bétons, De Larrard [1] a développé une méthode semiempirique de prédiction du seuil d'un béton. Cette méthode est basée sur une décomposition du squelette granulaire en sous-classes granulaires *i* et une prise en compte de leurs interactions :

$$\tau_0 = 2,537 + \sum_i [0,736 - 0,216 \log(d_i)] \cdot K'_i + [0,224 + 0,910 \left(1 - \frac{P}{P^*}\right)^{-}] \cdot K'_C$$
(1)

où $K_i = \phi_i/(1 - \phi_i)$. ϕ_i , ϕ_i^* et d_i sont respectivement la concentration volumique solide, la concentration de packing et la taille des particules de la classe granulaire *i*. L'indice *c* correspond au ciment, *P* et *P** correspondent respectivement au dosage et au dosage de saturation en superplastifiant. Cependant, ce modèle n'est pas bien adapté au cas des bétons formulés avec plus d'un adjuvant.

Récemment, une analyse intégrant les interactions physico-chimiques entre les particules de ciment et le superplastifiant a permis à Flatt [2] de proposer un modèle théorique, prédisant le seuil de mise en écoulement d'une pâte de ciment en fonction de différents paramètres. Le modèle fait apparaître un seuil de percolation ϕ_0 , une fonction de distribution granulaire m_1 ainsi que la concentration volumique solide ϕ et la concentration de packing ϕ_M :

$$\tau_0 = m_1 \frac{(\phi - \phi_0)^2}{\phi_M (\phi_M - \phi)}$$
(2)

Ce modèle est basé sur une approche plus physique et semble décrire correctement le seuil des suspensions cimentaires. Il est très prometteur, mais sa généralisation aux cas des bétons nécessite la prise en compte de la présence d'inclusions de taille millimétrique et centimétrique, présentant des modes d'interactions complètement différents. Ce modèle est comparé dans cette étude aux seuils des suspensions de nano-silice et des pâtes de ciment testées.

Ildefonse et al. [3] ont proposé pour les suspensions de boues naturelles un modèle permettant de relier le seuil d'une suspension au seuil de son fluide suspendant et à la concentration en inclusions :

$$\tau_M = \tau_F (1 - \frac{\phi}{\phi_M})^{-m} \tag{3}$$

où τ_M est le seuil de la suspension, τ_F le seuil du fluide suspendant et *m* une constante. L'auteur obtient une valeur de *m* = 1 pour une granulométrie de grain étalée et pour des concentrations volumiques solides inférieures à 0,6. Cette approche considère qu'il n'existe pas d'interactions colloïdales entre les inclusions et que leur dimension caractéristique est grande devant celle des particules constituant le fluide suspendant. Ce modèle est comparé dans cette étude aux seuils des formules de bétons testées.

3. Programme expérimental

3.1 Matériaux testés

Les matériaux utilisés pour la préparation des suspensions sont un ciment blanc Calcia, du sable roulé Palvadeau (S_1 : 0/0,315 mm et S_2 : 0,315/0,600 mm), un gravier roulé 4/8 mm Palvadeau, un superplastifiant Optima 100, de la famille des phosphonates modifiés de Chrysofluid, un agent stabilisant, constitué par une suspension aqueuse de nanosilice, RhoximatTM CS 60 SL, de Rhodia et de l'eau ordinaire. La combinaison de ces constituants a permis de préparer quatre types de suspensions : les suspensions de nanosilice, de concentration entre 1.7 et 3,4 %, les pâtes de ciment (38 % et 55 %), les mortiers (5 % à 35 % en sable) et les bétons (27 % à 39 % en gravier). Chaque suspension constitue une échelle d'étude, dont la plus petite correspond aux suspensions de nanosilice et la plus grande aux

bétons. Chaque échelle est obtenue en ajoutant des particules de plus grande taille dans une suspension de particules de plus petite taille. Différentes valeurs de concentrations volumiques solides sont étudiées. Plus de détails sur la composition de ces suspensions peuvent être obtenus dans Toutou et al. [4].

3.2 Essais rhéométriques

Un rhéomètre Rheologica RM 500 de type Couette, a été utilisé pour effectuer les essais rhéométriques sur les suspensions de nanosilice, les pâtes de ciment et les mortiers. Les surfaces des deux cylindres, mobile et fixe, sont lisses. Les entrefers qui ont été retenus sont de 1 mm pour les suspensions de nanosilice (diamètre maximum de particule égal à 14 nm), de 2,05 mm pour les pâtes de ciment (diamètre maximum = 98 μ m) et les mortiers de sable 0/0,315 mm, et de 3,25 mm pour les mortiers de sable 0,315/0,600 mm. Les bétons ont été testés à l'aide du rhéomètre à béton BTRhéom, à géométrie planplan et travaillant en torsion. La distance entre la pale supérieure et inférieure est de 100 mm, ce qui assure un rapport entre l'entrefer cisaillé et la taille maximale des grains de 12,5. Le mode de fonctionnement et les protocoles de mesures de cet appareil sont largement décrits dans la littérature [4-6].

4. Résultats et discussions

Testées à des concentrations volumiques en nano particules de silice variant entre 1,7 % et 3,4 %, les mesures rhéologiques ont révélé un comportement viscoplastique, de type Bingham, pour les suspensions de nanosilice. La présence de seuil dans ce cas peut être reliée au potentiel attractif très élevé de ces particules colloïdales. Les valeurs de seuils extrapolées sont entre 0,5 Pa et 3,5 Pa. Le modèle de Flatt (Eq. (2)) semble décrire correctement l'évolution du seuil en fonction de la concentration volumique en nanoparticules de silice, comme indiqué sur la Figure 1. La valeur identifiée pour le seuil de percolation est de 0,6 % et la concentration de packing est de 29 %, ce qui reste étonnement faible. Ceci est probablement dû au caractère fortement colloïdal de ces particules.

Les pâtes de ciment, de concentrations volumiques en particules de ciment variant entre 38 % et 55 %, présentent toutes un comportement rhéologique viscoplastique rhéoépaississant, de type Herschel-Bulkley. Même si ces suspensions sont préparées avec deux types de particules (nanosilice et particules de ciment), mettant en jeu différents types d'interaction particulaires, nous avons également testé le modèle de Flatt (Eq. (2)). Comme on peut le constater sur la Figure 2, ce modèle décrit correctement l'évolution des valeurs de seuil, identifiées en fonction de la concentration totale en particules solides. Cette bonne corrélation peut s'expliquer par le fait que les interactions entre particules de silice et particules de ciment sont similaires : la valeur identifiée pour le paramètre m (279) est proche de celle identifiée pour les nano particules de silice.



Fig. 1 : Seuils des suspensions de nanosilice simulés par le modèle de Flatt [2].



Fig. 2 : Seuils des pâtes de ciment en fonction de la concentration volumique solide, décrits par le modèle de Flatt [2].

Comme les pâtes de ciment, les mortiers des deux sables testés présentent un comportement viscoplastique rhéoépaississant, de type HerschelBulkley. Les valeurs de seuil identifiées sont croissantes en fonction de la concentration volumique solide. Cependant, on peut constater (Fig. 3) que les valeurs de seuil obtenues pour les faibles concentrations en sable sont inférieures au seuil de la pâte de ciment les composant.



Fig. 3 : Seuil des mortiers fonction de la concentration volumique en sable pour les deux sables testés.

Nous nous attendions à ce que les interactions granulaires entre grains de sable provoquent une augmentation du seuil du mélange. Cependant, pour de faibles concentrations, ces interactions sont négligeables et un autre phénomène prend le dessus. Les pâtes de ciment sont des fluides thixotropes dont le comportement est fortement dépendant de leur état de structuration. La présence des particules de sable pendant le malaxage des mortiers a pour conséquence de réduire l'état de structuration de la pâte, à la façon d'un agitateur. Le seuil du mélange est donc plus faible que le seuil de la pâte préparée sans inclusions. Ceci est confirmé par le fait que, quand la taille des grains de sable augmente, le seuil du mortier pour un même volume en sable est plus faible (Fig. 3). Lorsque la concentration en sable augmente, les interactions de type granulaire entre les grains de sable prennent le dessus et le seuil du mélange passe au dessus du seuil de la pâte seule. Il aurait été intéressant de filtrer le mortier pour récupérer la pâte seule et vérifier que son seuil d'écoulement est effectivement plus bas lorsqu'elle est préparée avec du sable.

Les bétons testés ont révélé un comportement de type Bingham. Cependant, les plages de vitesses de cisaillement offertes par le BTRhéom sont très étroites, comparées à celles du rhéomètre utilisé pour tester les pâtes de ciment, les mortiers et les suspensions de nanosilice. Pour de telles plages, le modèle de Bingham peut correctement décrire n'importe quel comportement. Les valeurs de seuil extrapolées sont largement supérieures à celles des mortiers testés (Fig. 4).



Fig. 4 : Seuil des bétons fonction de la concentration en gravier, simulé par le modèle de Ildefonse et al. [[3].

Le phénomène de défloculation que nous avons évoqué dans le cas des mortiers n'apparaît pas ici, probablement à cause de la concentration élevée en gravier. L'effet du gravier se traduit essentiellement par une augmentation de la valeur du seuil, traduisant une domination des interactions granulaires. Par ailleurs, comme le rapport de taille entre les grains de sable et de gravier est suffisamment grand (de l'ordre de 10) pour qu'une approche multiphasique soit licite, nous avons utilisé le modèle de Ildefonse et al. (Eq. (3)) pour relier le seuil du béton à celui de son mortier. Le résultat obtenu montre une bonne corrélation et les valeurs des paramètres du modèle sont de 4,2 pour m et 0,6 pour la concentration de packing. Cette valeur est identique à la compacité du gravier 4/8 mesurée au laboratoire.

5. Analyse multi-échelles et conclusions

Une approche multi-échelles n'est licite que si le rapport de taille entre les inclusions constituant le fluide saturant et celles de la phase dispersée est suffisamment grand. Dans le cas de cette étude, à l'échelle de la pâte de ciment, le rapport de taille est de 70 entre les particules de silice et le ciment. A l'échelle du mortier, le rapport est de 4 pour le sable (0/0,315 mm) et de 8 pour le sable (0,315/0,600 mm). Finalement, à l'échelle du béton, le rapport de taille est de 15 entre le sable et le gravier. Excepté le mortier du sable fin, tous les autres rapports de taille nous permettent d'utiliser une analyse multi-échelles. Ces différentes échelles peuvent être classées selon deux catégories, les inclusions colloïdales et les inclusions non colloïdales.

Dans le cas des inclusions colloïdales, les interactions entre particules ne peuvent pas être négligées et une analyse multi-échelles, considérant que les particules de ciment sont des inclusions dans la suspension de nanosilice, n'est pas licite. Cependant, dans le cas de nos résultats, le modèle de Flatt [2] décrivait correctement les valeurs de seuil identifiées pour les pâtes de ciment et le fluide suspendant, en fonction de la concentration volumique solide totale. Dans le cas des inclusions non colloïdales, deux régimes apparaissent dans nos résultats Dans le premier régime (faible concentration en inclusions), le seuil du mélange fluide/inclusions est plus faible que celui du fluide seul. Ceci peut être expliqué par la destructuration de la pâte de ciment par les grains de sable, jouant un rôle d'agitateur. Dans le cas du second régime, (forte concentration en inclusions), le seuil du mélange fluide/inclusions est supérieur à celui du fluide seul et il augmente quand la concentration en inclusions augmente. Les interactions granulaires dominent et, dans ce cas, le modèle de Ildefonse et al. [3] semble adapté à la description de cette évolution.

6. Références

- [1] De Larrard F., *Concrete Mixture Proportioning*, E & FN Spon, London, 1999.
- [2] Flatt, R.J., Towards a prediction of superplasticized concrete rheology, *Mat. Struct.*, 37, 289-300 (2004).
- [3] Ildefonse B., Allain C. Coussot C., Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable. Cémagref, 1997.
- [4] Toutou Z., Roussel N., Lanos C., Mélinge Y., Monnet P., Pantet A., Leroy R., Rhéologie des suspensions à matrice cimentaire : Approche expérimentale multiéchelle, *Revue Europ. Génie Civil*, 9(3), 309-320 (2005).
- [5] Hu, C., De Larrard, F., The rheology of fresh high performance concrete, *Cem. Concr. Res.*, 26, 283-294 (1996).
- [6] Sedran, T., Rhéologie et rhéométrie des bétons. Application aux bétons auto-nivelants, Thèse ENPC (1999).

Influence de la thixotropie sur les contraintes exercées par un matériau à seuil sur une paroi: application aux Bétons AutoPlaçants

G. Ovarlez¹ et N. Roussel²

¹ Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (UMR 113-LCPC-ENPC-CNRS) Institut Navier ; 2, allée Kepler ; 77420 Champs sur Marne. ² Division BCC, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58, Bd Lefebvre, 75732 Paris Cedex 15

Résumé : Nous présentons un modèle permettant de décrire l'évolution de la contrainte latérale exercée par un Béton AutoPlaçant sur la paroi du coffrage pendant et après le coulage. Nous comparons les prédictions du modèle à des mesures de chute de pression latérale à la fin du coulage, associées à des mesures de l'évolution au repos du seuil d'écoulement du matériau. Puis, nous comparons les prédictions du modèle pendant la phase de coulage à des mesures tirées de la littérature. Notre modèle s'avère capable d'expliquer l'ensemble des observations, ainsi que de prédire les évolutions quantitatives de la pression latérale.

Mots-clé : Thixotropie, Bétons AutoPlaçants, Mise en œuvre, Coffrage

1. Introduction

Les Bétons AutoPlaçants (BAP) sont des matériaux très fluides en écoulement et donc faciles à mettre en œuvre. Leur stabilité face à la sédimentation est assurée par une consistance suffisante de la pâte de ciment au repos. Cette ambivalence est assurée d'un point de vue rhéologique par la thixotropie de ces matériaux [1]. Ce sont des matériaux à seuil, dont le seuil d'écoulement $\tau_0(t)$ croît fortement au repos au cours du temps. En écoulement, après un temps de repos, la viscosité décroît au cours du temps ; le matériau retourne dans son état initial, de faible contrainte seuil. après certain un temps d'écoulement.

Si la grande fluidité des BAP permet *a priori* leur coulage sur de grandes hauteurs, elle a également pour effet d'induire parfois une pression hydrostatique, ce qui pose des problèmes de dimensionnement des coffrages. Construire un coffrage adapté nécessite de pouvoir prédire les contraintes exercées sur les parois de celui-ci par les bétons frais, notamment en fonction de la vitesse de coulage.

Si de nombreuses études montrent que les contraintes sur les parois d'un coffrage rempli d'un BAP sont effectivement hydrostatiques, certains auteurs observent des contraintes plus faibles ; d'autre part, ces contraintes décroissent régulièrement au cours du temps, une fois le coulage terminé [2], alors que le processus d'hydratation n'a pas commencé. Il a également été observé que lorsque les BAP sont injectés à la base des coffrages, les contraintes latérales sont égales à la pression hydrostatique, ce qui n'est pas toujours le cas quand les bétons sont versés par le haut du coffrage. Enfin, les résultats sont en apparence contradictoires sur le rôle de la vitesse de coulage qui peut avoir une influence majeure [3] ou insignifiante [4] sur les contraintes latérales.

2. Modèle

Dans le calcul qui suit, nous attribuons la chute des contraintes normales à la possibilité qu'ont les parois de reprendre une partie du poids du matériau grâce à des contraintes de cisaillement qui valent au plus la contrainte seuil du matériau. Les contraintes normales sont alors naturellement inférieures à la pression hydrostatique ; la thixotropie du BAP, qui se traduit par l'augmentation de son seuil de contrainte τ_0 au cours du temps de repos, amène les parois à reprendre une partie de plus en plus importante du poids du BAP, et implique donc une diminution des contraintes latérales.

Les calculs sont effectués avec un critère de Tresca par simplicité, i.e. τ_0 est la contrainte maximale admissible sur une facette interne au repos. Sous le seuil, on considère que le BAP se comporte comme un matériau élastique isotrope [5], où la relation entre le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} s'écrit :

$$E \varepsilon_{ij} = (1 + v_p) \sigma_{ij} - v_p \delta_{ij} \sigma_{kk}$$
(1)

où E est le module d'Young et v_p le coefficient de Poisson.

Dans la suite, x est la coordonnée dans la largeur du coffrage, y dans l'épaisseur, et z est la direction verticale, orientée vers le bas. La surface supérieure du coffrage est le plan z = 0; les parois sont les plans

 $x = \pm L/2$ et $y = \pm e/2$. On peut calculer les composantes du tenseur des contraintes lorsqu'un matériau élastique de masse volumique ρ est confiné dans ce coffrage de largeur L et d'épaisseur e. Le critère de Tresca est imposé partout aux parois $(\sigma_{xz}(L/2, y, z) = \sigma_{yz}(x, e/2, z) = \tau_0)$ et le coffrage est supposé infiniment rigide $(u_x(\pm L/2, y, z) = u_y(x, \pm e/2, z) = 0)$.

La solution des équations d'équilibre interne $\partial_i \sigma_{ij} = -\rho$ g_j pour un matériau régi par l'équation (1) est alors :

$$\sigma_{zz}(z) = \left(-\rho g + 2\tau_0 \left(1/L + 1/e\right)\right)z \tag{2}$$

 $\sigma_{xx}(z) = \sigma_{yy}(z) = K \left(-\rho g + 2\tau_0 \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{e} \right) \right) z$ (3)

$$\sigma_{xz}(x, y, z) = -2\tau_0 x / L \text{ et } \sigma_{yz}(x, y, z) = -2\tau_0 y / e$$
 (4)

Dans cette approche, le paramètre K, défini comme le rapport des contraintes horizontales et verticales, est relié au coefficient de Poisson v_p :

$$K = v_p / (1 - v_p) \tag{5}$$

Ainsi, dans ce schéma, les contraintes aux parois (Eq. 3) peuvent être inférieures à la pression hydrostatique pour deux raisons : lorsque le paramètre de redirection K est inférieur à 1, et lorsqu'il y a des contraintes de cisaillement aux parois.

En première approximation, il est toujours possible de considérer que les BAP sont incompressibles, i.e. $v_p \approx 0.5$ et K = 1. Cependant, l'air occlus dans les BAP les rend légèrement compressibles. L'effet sur le coefficient de Poisson peut être évalué à l'aide d'un schéma d'homogénéisation de Mori-Tanaka [6], qui prédit que le coefficient de Poisson d'un matériau élastique incompressible, incluant une fraction volumique φ de bulles sphériques, s'écrit :

$$v_{\rm p} = \frac{6+\varphi}{12+11\varphi}$$
 i.e. $K = \frac{6+\varphi}{6+10\varphi}$ (6)

Ceci donne K = 0.97 pour $\varphi = 2$ %, K = 0.945 pour $\varphi = 4$ %. Cela implique que, dans la mesure où les BAP ne sont pas vibrés et contiennent donc une fraction d'air occlus légèrement supérieure aux bétons traditionnels, les contraintes latérales aux parois peuvent être jusqu'à 10 % plus faibles que la pression hydrostatique.

En pratique, selon la déformation locale à la paroi, la contrainte de cisaillement à la paroi peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et τ_0 ; les contraintes normales à la paroi prennent donc une valeur comprise entre la courbe décrite par l'équation (3) et la valeur hydrostatique. Pour un fluide incompressible en transition vers un comportement solide, cela implique que, même si la contrainte seuil du matériau évolue, il n'y a aucune raison pour que

la contrainte seuil aux parois (qui est quasiment nulle lorsqu'on verse le matériau en régime fluide) évolue, dans la mesure où il n'y a pas de déformation aux parois. Dans le cas du BAP, cette déformation au repos peut survenir grâce à la légère consolidation du matériau sous son propre poids [4], qui induit un léger ressuage. Une évaluation de la déformation associée [4,7] montre que cela permet une mobilisation complète de la contrainte de cisaillement, y compris au cours du temps de repos, ce qui valide l'équation (3) comme égalité.

On peut remarquer qu'on obtient une équation similaire à l'équation postulée par Janssen $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} =$ $K \sigma_{zz}$ dans les matériaux granulaires, pour décrire la saturation de la pression dans les silos [8]. Cependant, nous voyons que les chaînes de forces présentes dans les matériaux granulaires ne sont pas nécessaires pour écrire cette relation. En effet, elle reste valable pour un matériau élastique (cas des BAP), confiné dans une colonne, avec des contacts frictionnels aux parois [8,9] ou avec une contrainte seuil aux parois [7]; de plus, l'élasticité fournit de meilleurs résultats face à un changement de conditions aux limites [8,9]. Notez cependant que notre modèle est différent des modèles appliqués aux matériaux granulaires, puisqu'on considère ici une contrainte seuil aux parois tandis qu'une contrainte frictionnelle, proportionnelle à la contrainte normale, est imposée dans le cas des matériaux granulaires.

Nous avons également montré [7] qu'avec un matériau partout sous le critère de Tresca, sans postuler de loi de comportement, on retrouve une valeur limite des contraintes latérales proche de l'équation (3) avec K = 1.

Les problèmes liés aux conditions aux limites et à l'atteinte du seuil dans la matrice sont discutés dans [7]. On peut en conclure que le calcul présenté ici est une bonne approximation tant que K reste proche de 1.

3. Comparaison modèle/expériences

3.1 Evolution des contraintes au repos

Des mesures simultanées de l'évolution au cours du temps des contraintes latérales exercées par des BAP de masse volumique $\rho = 2265 \text{ kg/m}^3$ sur les parois d'un coffrage, et de l'évolution du seuil de contrainte de ces mêmes BAP, ont été effectuées dans le cadre du Projet National BAP. Les mesures de seuil de contrainte en fonction du temps de repos sont effectuées à l'aide du BTRHEOM [10]. Les procédures sont décrites dans [11] et l'adaptation aux BAP dans [12]. Les procédures et capteurs utilisés pour mesurer les contraintes latérales sur les parois du coffrage sont décrits dans [13]. Le coffrage fait 10 m de hauteur, 5,44 m de largeur et 0,20 m

d'épaisseur. Le BAP est injecté par la base du coffrage. Les résultats présentés ont été obtenus par 3 capteurs situés à 0,55 m, 1,95 m et 3,36 m de la base du coffrage.



Fig. 1. Evolution au cours du temps de la pression adimensionnée par la pression juste après coulage (hydrostatique), mesurée par trois capteurs situés à des profondeurs différentes. Hauteur du coffrage : 10 m.

On remarque sur la Fig. 1, que la contrainte latérale à la fin du coulage (début des mesures) est hydrostatique : ceci s'explique par le fait que le BAP est injecté par la base du coffrage à haute vitesse d'injection (21,4 m/h) et reste donc fluide durant toute la phase de coulage. Une fois le coulage terminé, les contraintes latérales décroissent au cours du temps : nous l'expliquons par le caractère thixotrope du BAP. Désormais au repos, il peut se restructurer et s'appuyer sur les parois du coffrage à l'aide d'une contrainte seuil qui augmente. On constate en effet, parallèlement, que la contrainte seuil mesurée par le BTRHEOM augmente avec le temps de repos (Fig. 2).

Les expériences donnent des valeurs $\sigma_{xx}(\pm L/2, \mathbf{y}_0, z_i)$ pour une série de profondeurs z_i . Pour tester le modèle, nous calculons la contrainte de cisaillement aux parois entre les profondeurs z_i et z_{i+1} , nécessaire pour expliquer l'évolution des contraintes latérales entre ces deux altitudes dans le cadre du modèle, et nous la comparons à la contrainte seuil mesurée par le BTRHEOM. De l'équation (3), nous déduisons la contrainte de cisaillement τ_i entre les profondeurs z_i et z_{i+1} :

$$\tau_{i} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{xx}(z_{i+1}) - \sigma_{xx}(z_{i})}{z_{i+1} - z_{i}} + \rho g \right) \frac{1}{(1/L + 1/e)}$$
(7)

La contrainte seuil mesurée par le BTRHEOM et la contrainte à la paroi prédite par le modèle pour prendre en compte l'évolution des contraintes latérales sont présentées sur la Fig. 2. L'accord quantitatif, tout au long de l'évolution du matériau, est très bon, connaissant l'incertitude de mesure sur la contrainte seuil.



Fig. 2. Comparaison entre la contrainte seuil mesurée, en fonction du temps de repos, et les contraintes aux parois nécessaires pour rendre compte de l'évolution des contraintes latérales dans le cadre du modèle.

3.2 Influence de la vitesse de coulage

L'analyse précédente nous a permis de valider le modèle. Cependant, prédire la décroissance de la pression au cours du temps est d'un intérêt limité : il est plus intéressant de prédire la pression maximale atteinte lors du coulage.

Lorsque le béton est injecté par la base, tous les expérimentateurs observent une pression hydrostatique. Ceci est en accord avec le modèle : pendant toute la phase de coulage, l'ensemble du béton est en écoulement, ce qui empêche sa restructuration. A la fin du coulage, son seuil de contrainte est faible et les contraintes latérales doivent donc être proches de la pression hydrostatique.

Le cas du coulage par le haut est plus complexe. Nous avons effectué des simulations numériques pour des fluides de Bingham de différents seuils d'écoulement (20 à 100 Pa), à différentes vitesse de coulage (2 à 36 m/h) et différentes épaisseurs de coffrages (0,2 à 0,4 m). Les techniques numériques employées sont décrites dans [14]. Le matériau est versé à 1 m du matériau déjà en place. La taille de la zone cisaillée est déterminée par la valeur du taux de cisaillement : en-dessous de 0,1 s⁻¹ on considère que le matériau est au repos. Le résultat principal est que la profondeur dans laquelle le matériau est en écoulement est de l'ordre de la largeur du coffrage (Fig. 3a).

Des mesures effectuées sur divers BAP montrent que le seuil de contrainte de ces matériaux évolue généralement linéairement avec le temps de repos, comme pour le BAP de la Fig. 2. La contrainte seuil du matériau déstructuré, de l'ordre de la dizaine de Pa, peut être généralement négligée par rapport à l'accroissement du seuil dû à la restructuration. Dans la suite, nous considèrerons donc que le seuil de contrainte suit une loi simple :

$$\tau_0(t) = A_{thix}t$$

où *t* est le temps de repos, et A_{thix} un coefficient de thixotropie (nous avons observé que A_{thix} varie généralement entre 0,1 et 0,2 Pa/s). Cette loi est valable à l'échelle d'1 ou 2 heures, jusqu'à ce que des changements irréversibles de comportement, dûs à l'hydratation, surviennent [12,15].

Nous considérons un remplissage de coffrage d'épaisseur *e* à vitesse de coulage *R* constante : la hauteur remplie de coffrage au temps *t* est H = R t. Nous cherchons à évaluer la contrainte latérale à la base en fonction du temps *t*, après le démarrage du coulage. D'après la section précédente, cette contrainte résulte du poids de la colonne de béton, réduit par le poids supporté par le cisaillement aux parois, et réduit d'un facteur *K*.

Le poids supporté par les parois provient de la contrainte de cisaillement aux parois. Celle-ci est désormais inhomogène. Lors du coulage, lorsqu'une hauteur H de matériau est déjà coulée, la partie supérieure du béton, de hauteur e, n'est pas au repos et il n'y a aucune reprise de poids du matériau par les parois dans cette zone. Dans la zone au repos, de hauteur H - e, le seuil augmente avec le temps de repos. Ce temps de repos est maximal à la base du coffrage et nul à l'interface entre la zone au repos et la zone cisaillée. Il vaut (H - e - z)/R à une distance z de la base. La contrainte seuil varie donc avec l'altitude et doit être intégrée pour calculer les contraintes latérales à la base du coffrage :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -\frac{K}{Le} \left(\rho g H Le - 2 \left(L - e \right) \int_{0}^{H_{-e}} \tau_{0}(z) dz \right)$$
(9)

Avec les Eq. (8) et H = R t, l'Eq. (9) devient (si L >> e):

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -K \left(\rho g H - \frac{\left(H - e\right)^2 A_{thix}}{eR} \right)$$
(10)

Si H >> e, le rapport σ' entre contrainte latérale et contrainte hydrostatique prend une forme très simple:

$$\sigma' = -\frac{\sigma_{xx}}{\rho g H} = K \left(1 - \frac{H A_{thix}}{\rho g e R} \right)$$
(11)

Cette équation permet de comprendre plusieurs résultats de la littérature :

- σ' est plus faible lorsque *e* est faible,
- σ' est plus faible lorsque *H* est grand,

- il y a deux régimes de coulage (Fig. 3b) : la vitesse de coulage peut avoir un effet (basses vitesses [3]) ou non (hautes vitesses [4]) sur la valeur de σ' .



Fig. 3. a) Zone cisaillée (en noir) et au repos (en gris) lors du coulage d'un fluide à seuil depuis le haut d'un coffrage (simulation). Dans la zone en noir, le taux de cisaillement est plus grand que 0,1 s⁻¹; b) Contraintes latérales

mesurées en fonction de la vitesse de coulage :

comparaison entre les résultats obtenus dans la littérature et les prédictions du modèle.

Une étude des résultats expérimentaux tirés de la littérature montre un très bon accord avec les prédictions du modèle (Fig. 3b), avec un seul paramètre d'ajustement qui est A_{thix} , qui vaut 0,6 Pa/s pour les BAP testés par Billberg [3] et 0,2 Pa/s pour les BAP testés par Khayat et al. [4]. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs que nous avons mesurées, ce qui confirme la validité quantitative de notre approche.

4. Conclusion

Nous avons mis en évidence l'influence forte d'une caractéristique rhéologique des bétons autoplaçants, la thixotropie, sur leur mise en forme à travers l'évolution des contraintes latérales pendant et après le coulage.

Le modèle simple que nous avons proposé considère que le BAP au repos est un matériau élastique et s'appuie sur les parois par effet de Poisson. Une partie du poids du BAP est reprise par les parois, grâce à une contrainte de cisaillement au plus égale au seuil de contrainte du matériau, qui augmente au cours du temps de repos.

On obtient ainsi des contraintes inférieures à l'hydrostatique si le béton est coulé par le haut du coffrage à vitesse suffisamment faible par rapport à la vitesse de restructuration du matériau car, dans ce cas, le matériau est en partie au repos et une partie du poids du matériau, de plus en plus importante au cours du temps de coulage, peut être reprise par le cisaillement aux parois. La décroissance des contraintes au cours du temps après le coulage est également caractéristique de la thixotropie.

Ce modèle est capable de décrire l'ensemble des phénomènes observés dans la littérature et de prédire quantitativement l'évolution des contraintes latérales avec la vitesse de coulage et le temps de repos. La prédiction de la contrainte latérale maximale exercée à la base du coffrage en fonction de la vitesse de coulage et de la vitesse de restructuration du matériau est particulièrement d'importance pour le dimensionnement des coffrages.

5. Références

[1] Roussel, N. Steady and transient flow behavior of fresh cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 35, 1656-1664 (2005).

[2] Andriamanantsilavo, N.R., Amziane, S. Maturation of fresh cement pastes within 1- to 10-m-large formworks. *Cem. Concr. Res.*, 34, 2141-2152 (2004).

[3] Billberg, P. Form pressure generated by selfcompacting concrete. Proceedings of the 3rd international RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, RILEM PRO33 Reykjavik, Iceland, 271-280 (2003).

[4] Khayat, K.H., Assad, J., Mesbah, H., Lessard, M. Effect of section width and casting rate on variations of formwork pressure of self-consolidating concrete. *RILEM Materials and Structures*, 38, 73-78 (2005).

[5] Saak, A.W., Jennings, H.M., Shah, S.P. The influence of wall slip on yield stress and visco-elastic measurements of cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 31, 205-212 (2001).

[6] François, D., Pineau, A., Zaoui, A. *Mechanical Behavior of Materials*. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998).

[7] Ovarlez, G., Roussel, N. A physical model for the prediction of lateral stress exerted by self-compacting concrete on formwork. Accepté par *RILEM Materials and Structures* (2005).

[8] Ovarlez, G., Fond, C., Clément, E. Overshoot effect in the Janssen granular column: A crucial test for granular mechanics. *Phys. Rev. E* 67, 060302(R) (2003).

[9] Ovarlez, G., Clément, E. Elastic medium confined in a column versus the Janssen experiment. *Eur. Phys. J. E*, 16, 421-438 (2005).

[10] De Larrard, F., Hu, C. The rheology of fresh highperformance concrete. *Cem. Concr. Res.*, 26, 283-294 (1996).

[11] De Larrard, F., Hu, C., Sedran, T., Szitkar, J.C., Joly, M., Claux, F., Derkx, F. *ACI Materials Journal*, 96, 126-131(1999).

[12] Toutou, Z., Cador, M., Roussel, N., D'Aloia Schwartzentruber, L., Vilbé, E., Le Roy, R. Rhéologie des bétons autoplaçants : évaluation de la thixotropie, *Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées*, à paraître (2005).

[13] PN BAP-groupe 3.2, Pression sur les coffrages : réalisation d'une série de capteurs et essais en vraie grandeur, Rapport du Projet National sur les Bétons AutoPlaçants (2004).

[14] Roussel, N., Coussot, P. "Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements : from slump to spreading flow. *J. Rheol.*, 49, 705-718 (2005).

[15] Banfill, P.F.G., Saunders, D.C. On the viscometric examination of cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, 11, 363-370 (1981).

Mise en évidence et rôle de la consolidation dans l'extrusion des matériaux à base cimentaire

A. Perrot, C. Lanos, Y. Mélinge et P. Estellé

LGCGM, Equipe Matériaux et Thermique de l'Habitat, INSA-IUT de Rennes

Résumé : Un nouveau modèle est développé pour prédire l'effort nécessaire à la mise en forme d'un matériau plastique frottant, tel qu'un matériau à base cimentaire, à l'aide d'une extrudeuse à piston. L'extrusion de tels matériaux a déjà été étudiée, mais les interactions entre effort de mise en forme et comportement de la pâte ne sont pas encore bien comprises (au contraire des matériaux plastiques). Notre modèle est basé sur le comportement plastique frottant des matériaux à base cimentaire et intègre les mécanismes qui gouvernent l'écoulement d'extrusion et l'augmentation de l'effort. Quand le procédé d'extrusion commence, un gradient de pression est créé dans l'extrudeuse par le frottement pariétal de la pâte qui s'écoule en bouchon. Ce gradient de pression induit une consolidation de la pâte. Ceci à pour effet d'augmenter significativement l'effort d'extrusion. Une loi de Coulomb est utilisée pour modéliser le comportement de la pâte qui peut être vue comme un matériau granulaire consolidant. Un tel modèle est confronté à des résultats expérimentaux. Des tests sont menés sur une pâte de ciment adjuvantée extrudable. Les résultats du modèle et les essais sont en bon accord.

Mots-clé : Matériaux plastiques frottants, Pâtes cimentaires, Extrusion, Ecoulement bi-phasique

1. Introduction

L'extrusion est un procédé de mise en forme couramment utilisé dans la mise en forme de matériaux plastiques et viscoplastiques, tels que les céramiques, les polymères et les produits de l'agroalimentaire. L'extrusion des matériaux à base cimentaire est un procédé prometteur de production d'éléments préfabriqués hautes performances [1-3]. Cependant, des progrès considérables restent à faire dans la maîtrise et la compréhension de ce procédé. La typologie de l'écoulement et les mécanismes conduisant au blocage de l'extrusion ne sont pas encore maîtrisés. Notre étude se limite au cas de l'extrusion axisymétrique imposée par le mouvement d'un piston. Dans un tel procédé de mise en forme, il convient de lier les phénomènes occurants (essorage, raidissement, friction) aux comportements rhéologique et tribologique des pâtes cimentaires soumises à des taux de déformation faibles durant des temps éventuellement très longs. Dans de telles conditions, des travaux récents [4-5] indiquent le caractère plastique frottant prédominant de ce type de suspensions concentrées. Ce caractère rend les pâtes cimentaires très sensibles à la consolidation et à la filtration du liquide à travers le squelette granulaire. On se propose dans cette étude de modéliser l'effort d'extrusion d'un matériau plastique frottant en tenant compte des effets "mémoire" liés à la consolidation du matériau. Un gradient de pression lié au frottement pariétal provoque une migration du fluide interstitiel, qui conduit à un changement local des propriétés d'écoulement du matériau. Le modèle prend en compte la réactualisation des caractéristiques de frottement et d'écoulement du matériau avec

l'avancée du piston. Un comportement plastique de type Coulomb et une loi de frottements aux parois de même nature sont utilisés. Une première étape de visualisation de la typologie de l'écoulement est effectuée en utilisant un matériau constitué d'une superposition de couches colorées. La validation du modèle est réalisée en confrontant les résultats obtenus à ceux de tests expérimentaux d'extrusion réalisés avec des pâtes de ciment adjuvantées (le seuil de cisaillement non drainé mesuré au vane-test est de 20 kPa).

2. Présentation du matériau à base cimentaire

2.1 Composition

En construisant une équivalence test de compression-extrusion (par la théorie et confirmée expérimentalement), Toutou et al. [4-5] ont établi empiriquement une formulation optimale de pâte de ciment adjuvantée, répondant au mieux à tous les critères d'extrudabilité (rendement, capacité de l'extrudeuse. qualité de l'extrudât...) pour l'extrudeuse utilisée. Cette pâte de ciment est obtenue en fabriquant un liant à base de ciment Portland CEM II 32.5R (70 % en masse) à d'autres fines ayant des granulométries et des qualités hydrophiles différentes : la finite (20 %), le milisil (5 %) et de la fumée de silice (5 %). Ces fines siliceuses permettent une meilleure qualité plastique, une meilleure homogénéité du mélange et donnent au matériau durci, de part leurs propriétés pouzzolaniques, de meilleures résistances à l'état durci. La phase fluide du mélange optimum utilisé contient (en rapport masse / masse liant) : de l'eau

(0,22 de la masse solide) et un plastifiant réducteur d'eau, le plastiment 22S de chez SIKA (0,01 de la masse solide). Le mélange obtenu permet d'avoir un matériau avec un comportement ayant un caractère essentiellement plastique, maniable, ayant un seuil de plasticité juste suffisant pour assurer le maintien de la forme. Cependant, cette pâte de ciment présente une fraction volumique solide très élevée, 63 %, ce qui lui confère des propriétés d'écoulement particulières.

2.2 Comportement rhéologique et tribologique

D'après Ancey et Coussot [6], le régime d'écoulement d'une telle suspension soumise à des taux de déformation assez faibles est frictionnel, ce qui rend le matériau très sensible à la pression. Récemment, les travaux de Toutou et al. [4,5] montrent le caractère plastique frottant des matériaux à base cimentaire (suspensions hautement concentrées), soumis à des taux de déformation faibles. Ce caractère frottant rend les pâtes cimentaires sensibles à la consolidation et à la filtration du fluide à travers le squelette granulaire. Ce comportement est loin d'être surprenant, le comportement d'autres géo-suspensions concentrées, telles que les sols, est souvent modélisé par un modèle plastique dépendant de la pression (Cam Clay, Drucker Prager, Coulomb). Dans ce cas, le seuil de cisaillement K du matériau est une fonction de la pression P régnant à l'intérieur de l'extrudeuse. Nous choisissons alors le modèle de Coulomb pour modéliser le comportement du matériau.

$$K = K_0 + \beta P \tag{1}$$

avec K_0 seuil d'écoulement du matériau non confiné et β coefficient adimensionné. Il faut aussi tenir compte de l'effet mémoire lié à la consolidation du matériau. Le matériau garde les caractéristiques acquises sous la pression maximale P_{max} connue par lui, le seuil d'écoulement du matériau devient alors :

$$K = K_0 + bP_{max} \tag{2}$$

Cette équation se base sur l'hypothèse d'une consolidation quasi-instantanée du matériau. Cette hypothèse est valable car le temps d'extrusion est élevé devant celui de migration de l'eau.

Afin de modéliser le comportement tribologique du matériau, on se base sur le comportement rhéologique et on adapte la modélisation de Coulomb du matériau au frottement paroi/matériau :

$$K_w = K_{w0} + aP_{max} \tag{3}$$

avec K_{w0} seuil de frottement pariétal du matériau non confiné et *a* coefficient adimensionné. Pour des écoulements d'extrusion, avec une distribution des

contraintes de type Janssen utilisée par Ovarlez et al. [7] dans le cas de colonne granulaire, on lie les seuils de plasticité et de frottement à la contrainte axiale moyenne :

$$K = K_0 + \beta \sigma_{max} \tag{4}$$

$$K_w = K_{w0} + \alpha \sigma_{max} \tag{5}$$

où α et β sont des coefficients adimensionnés.

3. Typologie de l'écoulement d'extrusion

3.1 Fluide plastique pur

Afin de connaître la structure de l'écoulement, dans le but de prévoir et de quantifier les déformations subies par la pâte dans l'extrudeuse, nombre de techniques de visualisations expérimentales (RMN, parois transparentes, ...) et de simulation [8] ont été réalisées. Une étude de la littérature montre que les différents auteurs s'accordent pour décomposition en trois zones de l'écoulement d'extrusion des matériaux à comportement plastique prédominant (Fig. 1) : un écoulement central plastique, essentiellement élongationnel, où la vitesse (le long de l'axe central de l'extrudeuse) est la plus grande. Il peut exister une couche fortement cisaillée le long des parois de l'extrudeuse (couche très fine), un écoulement très cisaillant au niveau du rétrécissement à l'entrée de la filière, une zone où le matériau reste immobile autour du rétrécissement brutal. Cette partie de l'écoulement est qualifiée de zone morte.



Fig. 1 : typologie d'écoulement [8].

Le caractère biphasique des matériaux étudiés et le possible changement local de la composition peuvent être très préjudiciables au procédé d'extrusion (défauts de surface, hausse de l'effort d'extrusion) et changer la typologie de l'écoulement.

3.2 Pâte cimentaire extrudable

La sensibilité du mélange formulé au drainage peut entraîner une modification de la typologie de l'écoulement, avec notamment la création de zone d'écoulement privilégié où le matériau nécessite moins d'énergie pour s'écouler et se déformer. Des essais ont été effectués pour vérifier que la typologie d'écoulement d'extrusion d'un fluide plastique frottant, soumis à un drainage de l'eau interstitielle et à la consolidation. Pour ce faire, nous avons mis en oeuvre l'extrusion d'un matériau constitué de couches alternées de couleurs différentes (Fig. 2). Pour obtenir une coloration, une petite quantité de poudre de carbone (1 % de la masse de ciment) est ajoutée à la pâte, sans modifier de manière sensible son comportement. L'épaisseur d'une couche est de 25 mm. L'observation de la forme des frontières entre couches confirme la typologie d'écoulement observée dans le cas de fluides plastiques purs (zones mortes, écoulement bouchon puis écoulement fortement cisaillé prés de la filière).



Fig. 2 : typologie de l'écoulement (de gauche à droite) d'une pâte cimentaire (d/D = 0.35; V = 0.9 mm/s avec ddiamètre de la filière, D celui du corps de l'extrudeuse et V la vitesse d'avance du piston).

Une technique de mesure de la "dureté" de surface a été développée dans le but de déterminer et de localiser la consolidation de la pâte au sein de l'extrudeuse. Après un temps d'écoulement donné (ici 50 s), la pâte est retirée de l'extrudeuse, puis coupée en deux dans le sens de l'écoulement. Le demi-cylindre est alors placé sous une presse et l'effort nécessaire à 5 mm d'enfoncement d'une aiguille cylindrique de 1,5 mm est mesuré en plusieurs points de la surface coupée. Cet effort est un indicateur de l'état de consolidation de la pâte et montre les régions en déficit et en excès d'eau (Fig. 3).



Fig. 3 : localisation de la consolidation de la pâte. Mesure de dureté de surface. Extrusion réalisée à V = 0.9 mm/s ; d/D = 0.35 et stoppée 50 s après son commencement.

Cette cartographie de notre indicateur de dureté de surface nous montre comment s'effectue la

migration de l'eau à travers le squelette granulaire. Avant extrusion, la pâte présente un effort de pénétration de 2 N. La cartographie montre une migration de l'eau du piston vers la filière avec un matériau, dans la zone cisaillée, plus malléable. L'apparition de la consolidation du matériau près du piston se fait avec formation d'une voûte s'opposant à l'écoulement granulaire. Un effet de consolidation par tranche peut être jugé globalement acceptable.

4. Modélisation de l'effort d'extrusion

4.1 Présentation de l'écoulement

Le calcul de l'effort d'extrusion et les expressions mathématiques sont écrits en utilisant les notations présentées en Figure 4. Le calcul de l'effort d'extrusion se fait à partir des observations faites sur la typologie de l'écoulement et de la consolidation de la pâte. L'effort d'extrusion est divisée en deux composantes couplées : l'effort de mise en forme plastique en z = 0 et l'effort de frottement pariétal sur la partie en écoulement bouchon.



Fig. 4 : géométrie d'extrusion et notations.

4.2 Fluide plastique frottant

Le modèle développé passe par la détermination du profil initial des contraintes axiales $\sigma(z)$ dans l'extrudeuse. Le gradient de contraintes, moteur de la consolidation, permet d'estimer le changement de comportement local dans l'extrudeuse. En effectuant l'équilibre d'un cylindre élémentaire de la colonne extrudée, on obtient :

$$\frac{d\sigma(z)}{dz} = \frac{4\tau_w(z)}{D} \tag{6}$$

En utilisant l'expression de la contrainte pariétale (Eq. (5)) dans la géométrie d'extrusion et pour un matériau plastique frottant, on obtient :

$$\frac{d\sigma(z)}{dz} - \frac{4\alpha}{D}\sigma(z) - \frac{4K_{w0}}{D} = 0$$
(7)

Cette équation est intégrée le long de la zone en consolidation soumise à l'écoulement bouchon et permet d'obtenir le profil des contraintes axiales initiales :

$$\sigma(z) = \frac{K_{w0}}{\alpha} \left[\exp\left(\frac{4\alpha z}{D}\right) - 1 \right] + \sigma(0)$$
(8)

où $\sigma(0)$ est la contrainte nécessaire à la mise en forme du matériau. On prend la formule de Hill [9] afin de modéliser cet effort :

$$\sigma(0) = K_0 \left(\pi + 2\right) \left(1 - \frac{d}{D}\right) = \gamma K_0 \tag{9}$$

L'existence d'un gradient de contrainte axiale va induire une migration de l'eau interstitielle et un changement du comportement local du matériau. Les seuils d'écoulement et de frottement deviennent donc des fonctions de leur position dans l'extrudeuse mais aussi de la position du piston, symbolisée par la longueur *L*. L'avancée du piston provoque une consolidation du matériau et l'arrivée d'un matériau de plus en plus consolidé vers la filière, le profil de seuil de cisaillement se décale donc vers la filière, ce qui peut s'écrire :

$$\frac{\partial K(0,L)}{\partial L} = \frac{4\beta K_{w0}}{D} \cdot \exp(\frac{4\alpha}{D}L)$$
(10)

Ceci provoque une variation de la contrainte de mise en forme en z = 0:

$$\frac{\partial \sigma(0,L)}{\partial L} = \frac{4\beta\gamma K_{w0}}{D} . \exp(\frac{4\alpha}{D}L)$$
(11)

L'intégration de cette variation entre deux positions du piston donne la valeur de la contrainte de mise en forme pour une position donnée du piston L:

$$\sigma(0,L) = \gamma \left[K_0 + \frac{\beta K_{w0}}{\alpha} \left(\exp\left(\frac{4\alpha}{D}(L_0 - L)\right) - 1 \right) \right] (12)$$

Le même raisonnement est appliqué pour la réactualisation de l'effort de frottement pariétal et permet d'obtenir la contrainte totale d'extrusion d'un matériau plastique frottant :

$$\sigma(L,L) = \gamma \left[K_0 + \frac{\beta K_w}{\alpha} \left[\exp\left(\frac{4\alpha}{D} L_0\right) \left(\exp\left(\frac{4\alpha}{D} (L_0 - L)\right) - 1 \right) \right] \right]$$
(13)

5. Validation expérimentale

Le matériau utilisé est la pâte de ciment définie au paragraphe 2.1.



Fig. 5 : comparaison entre résultats expérimentaux et modélisation pour trois longueurs de matériau dans l'extrudeuse (41 mm, 59 mm et 80 mm).

On procède à trois extrusions différentes en ne faisant varier que la longueur initiale du matériau dans l'extrudeuse. La vitesse du piston (0,9 mm/s) et les diamètres caractéristiques de l'extrudeuse (d = 15 mm et D = 44,3 mm) sont gardés constants. Afin d'assurer la reproductibilité des essais, les essais sont effectués 30 minutes après la confection de la pâte pour éviter les effets de vieillissement et une pré-compression est effectuée afin d'assurer la même mise en place du matériau dans l'extrudeuse.

Trois paramètres du modèle sont déterminés avant essai et rentrés dans le modèle. K_0 est mesuré au Vane Test et a pour valeur 20 kPa. K_{w0} est mesuré au tribomètre et est égal à 15 kPa. Le coefficient β , égal à 0,53, est obtenu à partir d'un essai de compression simple. Seuls le coefficient α égal à 1 et la longueur consolidée égale à 40 mm sont estimées pour ajuster au mieux les résultats expérimentaux (Fig. 5).

6. Conclusion

Cette étude a permis de développer une méthode de modélisation de l'effort d'extrusion des matériaux plastiques frottant soumis à un phénomène de filtration de l'eau interstitielle, en se basant sur l'observation de la typologie de l'écoulement biphasique à l'intérieur de l'extrudeuse. L'importance de la consolidation dans le procédé d'extrusion des matériaux à base cimentaire a été mise en évidence. Le modèle a été confronté aux résultats d'extrusion réalisés sur une pâte de ciment adjuvantée très concentrée. Le modèle et les résultats expérimentaux s'ajustent manière satisfaisante. de Des améliorations aux modèles restent à être effectuées dans le domaine de la quantification du débit du liquide interstitiel. Un couplage hydro-mécanique serait le plus à même de traduire le phénomène de filtration interstitielle et de mieux prendre en compte l'importance de la vitesse relative fluide/solide. Ce travail constitue cependant un premier pas dans la

modélisation de l'effort d'extrusion des fluides plastiques frottant drainant.

Références

[1] Mori, A., Baba, A., Proc. Int. Symp., Brittle Matrix Composites 4", Warsaw (1994).

[2] Qian, X., Zhou, X., Mu, B., Li, Z., *Cement Concrete Research*, 33, 1575-1581 (2003).

[3] Stang, H., Pedersen, C., *Materials for the new Millennium*, Ken P. Chong, Vol. 2, pp. 261-270 (1996).

[4] Toutou, Z., Roussel, N., Lanos, C., *Cement Concrete Research*, à paraître (2004).

[5] Toutou, Z., Lanos, C., Mélinge, Y., *Proc. XIVth Int. Congr. Rheology*, Seoul, Korea, MP23 (2004).

[6] Ancey, C. Coussot, P., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 327, 515-522 (1999).

[7] Ovarlez, G., Fond, C., Clément, E., *Phys. Rev. Lett*, E67 (2002).

[8] Zienkiewicz, O.C., Godbole, P.N., *Int. J. Num. Meth. Eng.*, 8, 3-16 (1976).

[9] Hill, R. J. Iron Steel Inst., 1 58, 177-185 (1948).

Comportement rhéologique linéaire et non linéaire de composites ciment/polymère sous écoulement de cisaillement

A. Chougnet, A. Audibert, M. Moan et B. Guichard

Institut Français du Pétrole, Université de Bretagne Occidentale, Eliokem

Résumé : Les composites ciment/polymère, contenant du polymère sous forme de latex, sont utilisés dans le domaine de la construction, en raison des bonnes propriétés mécaniques et de durabilité de ce type de matériaux. Des applications dans le domaine pétrolier sont envisageables, mais cela nécessite de maîtriser le comportement rhéologique des coulis car ceux-ci doivent être pompés lors de la cimentation des puits de pétrole. L'objet de cette étude porte donc sur l'influence de l'ajout de poudres de polymère, obtenues par séchage de latex, sur le comportement rhéologique linéaire et non-linéaire de coulis de ciment pétrolier, en relation avec leur structuration. Pour faciliter la compréhension des relations "propriétés rhéologiques-structure" mises en évidence, nous avons étudié conjointement des suspensions "modèles" de silice cristalline dans de l'eau saturée en chaux qui, contrairement aux coulis de ciment, n'évoluent pas chimiquement au cours du temps. Les coulis de ciment et les suspensions de silice présentent les mêmes comportements rhéologiques, en cisaillement oscillatoire et permanent. Les comportements rhéologiques des coulis de ciment ou des suspensions de silice ne sont pas modifiés qualitativement par l'ajout de polymère. Par contre, les valeurs des paramètres rhéologiques caractéristiques des états gel et liquide sont très sensibles à la quantité de polymère ajoutée. Par exemple, à fraction volumique en solide identique, les systèmes contenant du polymère ont un seuil apparent et des viscosités plus faibles que ceux observés en absence de polymère. Cette diminution de viscosité peut s'expliquer par le fait que la présence de polymère diminue la quantité d'eau piégée dans les agrégats formés sous écoulement.

Mots-clé : Rhéologie, Ciment, Polymère

1. Introduction

L'ajout de polymères, généralement sous forme de latex, à des matériaux cimentaires, améliore leurs propriétés d'adhésion, de durabilité et de résistance mécanique en flexion [1]. Cela explique l'utilisation de matériaux composites ciment/polymère dans le domaine de la construction pour obtenir, par exemple, des matériaux de réparation, des dépôts anticorrosifs ou des ciments-colle. Dans l'industrie pétrolière, les matériaux cimentaires sont utilisés pour chemiser les tubages afin d'en assurer la tenue et l'étanchéité ou bien, lors de l'abandon d'un puits, pour obturer celui-ci. Pour ces applications, des matériaux cimentaires ayant de bonnes propriétés de durabilité et capables de résister à un environnement agressif sont requis, aussi des matériaux composites ciment/polymère sont de bons candidats. De nombreuses études portant sur les propriétés mécaniques ou de durabilité peuvent être trouvées dans la littérature [1-4]. Cependant, seuls quelques auteurs ont étudié la rhéologie des coulis composites [5,6], et une telle étude est nécessaire pour les applications dans le domaine pétrolier, car les pâtes sont introduites dans les puits par pompage.

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement rhéologique de coulis composites polymère/ciment pétrolier. Les polymères choisis, obtenus par séchage de latex, sont sous forme de poudre : cela présente l'avantage de pouvoir les mélanger à la poudre de ciment, de façon à obtenir des formulations prêtes à l'emploi.

De plus, comme les pâtes de ciment sont des systèmes complexes, constitués de différentes phases qui évoluent chimiquement au cours du temps, nous avons étudié par ailleurs des suspensions de silice cristalline dans de l'eau saturée en chaux, comme suspensions modèles.

En complément de l'étude rhéologique, des observations en microscopie électronique à balayage des coulis de ciment avant et après la prise ont été réalisées.

2. Matériaux et méthodes expérimentales

2.1 Suspensions de ciment et de silice

La poudre de ciment utilisée est un ciment Portland "classe G" d'après la classification de l'American Petroleum Institute. L'étude de cette poudre a été réalisée par granulométrie laser (Malvern Instruments) : les particules de cette poudre sont polydisperses en taille, avec un diamètre moyen de 23 μ m en volume (et de 0,7 μ m en nombre). Les suspensions de ciment sont obtenues en ajoutant la poudre à de l'eau distillée dans un mixer "Waring blender", en mélangeant 3 min à 4000 tr/mn puis 35 s à 12000 tr/mn.

Des suspensions de silice cristalline dans de l'eau saturée en chaux, préparées avec un protocole de mélange analogue à celui donné ci-dessus, ont été choisies pour modéliser les coulis de ciment. Pour avoir des systèmes comparables, nous avons utilisé de la poudre de silice SIFRACO C10, qui est constituée de particules de quartz broyé de diamètre moyen de 28 µm en volume (et de 0,7 µm en nombre), comme les particules de ciment. D'après Bénézet et al. [7], une telle poudre de silice a, à 20°C, une réactivité pouzzolanique négligeable à l'échelle de temps d'une expérience rhéométrique (quelques heures). Donc, contrairement aux coulis de ciment, les suspensions modèles choisies n'évoluent chimiquement du fait de pas l'hydratation.

La poudre de polymère est ajoutée à des suspensions de différents rapports massiques eau/ciment ou eau/silice. Ces rapports sont exprimés ici par les rapports volumiques :

$$f_{ce} = V_c / (V_e + V_c) \tag{1}$$

$$f_{se} = V_{s}/(V_{e}+V_{s}) \tag{2}$$

avec V_c le volume de ciment, V_e le volume d'eau et V_s le volume de silice ; f_{ce} (ou f_{se}) correspondent à la fraction volumique en ciment (ou en silice) de ces suspensions sans polymère : les rapports massiques eau/ciment qui leur correspondent sont donnés dans le Tableau 1.

f_{ce} ou f_{se}	0.39	0.44	0.47	0.51
E/C	0.50	0.40	0.36	0.30

Tableau 1 : Rapports massiques Eau/Ciment correspondant aux rapports volumiques f_{ce} ou f_{se} des suspensions de ciment ou de silice

2.2 Polymères utilisés

Le polymère utilisé a été obtenu par séchage d'un latex de polystyrène acrylate. La poudre ainsi obtenue est constituée de particules polydisperses en taille, de diamètre moyen de 84 μ m en volume (0.6 μ m en nombre).

2.3 Suspensions composites

Les poudres de polymère et de ciment (resp. silice) sont tout d'abord mélangées dans un agitateur planétaire pendant 10 minutes. Puis les poudres sont ajoutées à l'eau (resp. l'eau saturée en chaux) dans un "Waring blender", avec le même protocole de mélange que les suspensions de ciment (resp. de silice).

Différentes quantités de latex séché, correspondant à des rapports massiques polymère/ciment compris entre 5 et 25 %, sont ajoutées à des suspensions de

ciment ou de silice, de f_{ce} ou f_{se} donné. Notons que, comme le polymère est sous forme de poudre, il est constitué de particules solides et l'ajouter augmente la fraction volumique totale en solide de la suspension.

2.4 Protocoles de rhéométrie

La rhéométrie a été effectuée avec un rhéomètre Haake RS150, à 20°C, avec une géométrie vane à quatre pales de 40 mm de diamètre, et un stator rainuré de 41,4 mm de diamètre. Les suspensions sont pré-cisaillées à 1350 s⁻¹ pendant quelques minutes puis laissées au repos jusqu'à ce que plus aucune sédimentation ne soit observée (30 min pour les suspensions de ciment et 40 min pour celles de silice). La modification de fraction volumique due à la sédimentation est négligeable dans la gamme de fractions volumiques étudiées.

Après ces deux premières étapes, les expériences en cisaillement permanent consistent à appliquer des paliers de moins d'une minute de contraintes ou taux de cisaillement. En cisaillement oscillatoire, des amplitudes de contraintes croissantes à une fréquence fixée à 1 Hz ou des fréquences croissantes à une amplitude de contrainte fixée sont appliquées.

2.5 Microscopie électronique à balayage

Les coulis de ciment ont été observés avant la prise par cryomicroscopie. Les suspensions sont refroidies brutalement dans de l'azote pâteux ; puis, sous vide à -175°C, les échantillons sont fracturés et métallisés, avant d'être introduits dans le microscope (modèle JEOL JSM6300F) où la température est également de -175°C, dans un vide poussé.

D'autre part des sections polies des pâtes de ciment durcies ont été observés en microscopie électronique à balayage, à température ambiante.

3. Résultats et discussion

3.1 Suspensions de ciment et de silice

En cisaillement oscillatoire, les suspensions de silice présentent le même comportement que celles de ciment, celui-ci étant illustré Figure 1 pour une expérience de balayage en amplitude de contrainte. Aux faibles amplitudes de contrainte, dans la zone linéaire, elles présentent un comportement de type gel, puis, aux fortes amplitudes de contrainte, un comportement de type liquide [8]. Le passage d'un comportement à l'autre est très brutal et il est possible de définir une amplitude de contrainte critique à laquelle il se produit; cette grandeur augmente avec la fraction volumique en solide. Il est également possible de définir une amplitude de déformation critique, qui, elle, ne dépend pas de la fraction volumique ; cette amplitude est de très petite valeur (0,0015 pour les suspensions de ciment et 0,00075 pour celles de silice), ce qui montre que le gel formé est un gel physique, qui n'implique pas de liaisons covalentes entre particules. Dans l'état gel, les suspensions peuvent être caractérisées par la valeur de leur module élastique G'_0 , qui augmente avec la fraction volumique. Dans l'état liquide, elles peuvent être caractérisées par leur module de viscosité complexe η_{l}^* .



Fig. 1.: En cisaillement oscillatoire à une fréquence fixée à 1 Hz, module élastique (G') et module visqueux (G'') mesurés lors d'un balayage en amplitude de contrainte pour une suspension de silice de fraction volumique 0,44.

En cisaillement permanent, les suspensions ont un comportement rhéofluidifiant avec un seuil apparent, ce qui traduit la désagrégation progressive des amas de particules jusqu'à ce que la viscosité atteigne une valeur minimale notée dans la suite η_{min} . Pour de plus forts taux de cisaillement, nous avons observé une augmentation de la viscosité qui traduit soit un rhéo-épaississement explicable par l'agrégation sous cisaillement des particules, soit le fait que l'écoulement devient turbulent.



Fig. 2 : Pour des suspensions de ciment, comparaison du module de viscosité complexe dans l'état liquide, mesuré en cisaillement oscillatoire, et de la viscosité minimum, mesurée en cisaillement permanent, en fonction de la fraction volumique en solide

La viscosité η_{min} augmente avec la fraction volumique, de façon tout à fait similaire à celle du

module de viscosité complexe η_{l}^{*} , comme le montre la Figure 2 pour des suspensions de ciment (ce résultat est similaire avec celles de silice). Ces variations peuvent être expliquées par une approche phénoménologique [9], en supposant qu'il se forme sous cisaillement des agrégats fractals, avec de l'eau piégée à l'intérieur de ces agrégats qui ne participe pas à l'écoulement. En définissant ϕ_{agr} la fraction volumique en solide dans les agrégats, la viscosité relative η/η_s peut alors s'écrire en fonction de la fraction volumique ϕ avec une expression de Brinkman-Roscoe [10,11] modifiée :

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{agr}}\right)^{-2.5} \tag{3}$$

Cette relation permet, à partir des valeurs expérimentales de viscosités obtenues pour différentes fractions volumiques, de déterminer la variation de ϕ_{agr} en fonction de ϕ : nous avons observé que ϕ_{agr} augmente avec la fraction volumique, pour les suspensions de ciment ou silice.

L'hypothèse de la formation d'agrégats piégeant de l'eau semble confirmée par l'étude de suspensions de ciment à l'état gel en cryomicroscopie (Fig. 3) : nous avons en effet observé que toutes les particules de ciment (en gris clair sur l'image) sont entourées d'eau (en gris foncé sur l'image) ; elles le restent a priori dans les agrégats.



Fig. 3 : Image d'un coulis de ciment avant la prise obtenue en cryomicroscopie.

3.2 Effet de l'ajout de poudre de polymère

L'ajout de polymère ne modifie pas qualitativement les comportements en cisaillement oscillatoire ou permanent, que ce soit pour des suspensions de ciment ou de silice.

A l'état gel, nous avons observé qu'à une fraction volumique en solide totale fixée, remplacer une partie des particules de ciment ou de silice par des particules de polymère a pour effet de diminuer le module élastique de la suspension, vraisemblablement car l'interaction entre particules minérales et particules de polymère est plus faible que celle entre particules minérales. De plus, en supposant que le module élastique mesuré d'une suspension composite s'écrit simplement comme la somme d'une contribution des particules minérales G'_0^{mnr} et d'une contribution des particules de polymère G'_0^{pol} , il est possible de déterminer cette dernière grandeur : on fait pour cela l'hypothèse que G'_0^{mnr} est égal au module élastique mesuré pour une suspension sans polymère, de même fraction volumique en particules minérales.

Comme le montre la Figure 4, que ce soit pour des suspensions de silice ou de ciment, la contribution du polymère G'_0^{pol} est proportionnelle à la fraction volumique en polymère. En effet, comme l'ont montré les observations en section polie d'une pâte de ciment durcie, les particules de polymère sont réparties de façon homogène dans la matrice cimentaire et ne peuvent interagir qu'avec des particules minérales, et non avec d'autres particules de polymère.





Par ailleurs, la Figure 4 montre également que, quelle que soit la valeur de f_{ce} (ou f_{se}) des suspensions considérées, la contribution du polymère reste la même. Enfin, il apparaît que le renforcement du réseau lié à l'ajout de particules de polymère est plus important dans les suspensions de ciment que dans celles de silice : il semble donc que les interactions entre particules de ciment et de polymère soient plus fortes que celles entre particules de silice et de polymère.

Dans l'état liquide, les viscosités au minimum mesurées pour des suspensions de ciment avec ou sans polymère sont montrées Figure 5 ; l'allure du graphe obtenu est la même pour des suspensions de silice. A une fraction volumique en solide donnée, remplacer des particules de ciment ou de silice par des particules de polymère a pour effet de diminuer la viscosité. En reprenant l'approche phénoménologique exposée ci-dessus pour des suspensions sans polymère, cela peut s'expliquer par le fait que l'ajout de polymère a pour effet d'augmenter, proportionnellement à la fraction volumique de polymère, la fraction volumique en solide dans les agrégats ϕ_{agr} : il y a alors moins d'eau piégée dans des agrégats, ce qui a pour effet de diminuer la fraction volumique effective, et donc la viscosité. Ceci est lié au caractère hydrophobe des particules de polymères.



Fig. 5 : Viscosité minimum mesurée en cisaillement permanent pour des suspensions de ciment avec ou sans poudre de polymère. Pour les suspensions contenant du polymère, le paramètre f_{ce} est donné.

4. Conclusion

En cisaillement oscillatoire ou permanent, les comportements rhéologiques observés sont qualitativement les mêmes pour les suspensions de ciment et de silice, avec ou sans polymère.

A une fraction volumique en solide fixée, remplacer une partie des particules minérales par du polymère a pour effet de diminuer le module élastique dans l'état gel et la viscosité dans l'état liquide.

Dans l'état gel, la contribution du polymère au module élastique est proportionnelle à la quantité de polymère ajouté, vraisemblablement en raison de la bonne dispersion du polymère. Dans l'état liquide, c'est l'augmentation de la fraction volumique en solide des agrégats qui est proportionnelle à la quantité de polymère.

5. Références

[1] Ohama, Y. Polymer-based admixtures. *Cement Concrete Comp.*, 20, 189-212 (1998).

[2] Pascal, S., *Comportement mécanique de composites mortier-polymère*. Thèse de doctorat. Ecole Centrale des Arts et Manufactures (2002).

[3] Riley, V.R., Razl, I., Polymer additives for cement composites : a review. *Composites*, 27-33 (1974).

[4] Schulze, J., Influence of water-cement ratio and cement content on the properties of polymer-modified mortars. *Cement Concrete Res.*, 25, 127-135 (1995).

[5] Gregory, T., O'Keefe, S. J. Rheological measurements on fresh polymer-modified cement pastes. *Proceedings of the International Conference organized by the British Society of Rheology*, 69-79 (1990)

[6] Nicoleau, L., Garrault, S., Nonat, A., Pourchet, S. Etude par rhéométrie dynamique des interactions physicochimiques entre les latex et les phases minérales constituant le ciment. *Congrès du GFR*, Brest, CD Rom (2003). [7] Bénézet, J.C., Benhassaine, Contribution of the grainsize distribution of powder contents during the pozzolanic reaction with a lime phase. *BLPC* 2002/235 (2002).

[8] Heymann, L., Peukert, S., Aksel, N. Investigation of the solid-liquid transition of highly concentrated suspensions in oscillatory amplitude sweeps. *J. Rheol.*, 46, 93-112 (2002).

[9] Tsenoglou, C. Scaling concepts in suspension rheology. J. Rheol., 34, 15-23 (1990).

[10] Brinkman, H.C., J. Chem. Phys., 20, 571 (1952).

[11] Roscoe, R., Brit. J. Appl. Phys., 3, 267 (1952).

Analyse des écoulements d'affaissement et d'étalement : application au Génie Civil

N. Roussel et P. Coussot

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées et Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil

Résumé : L'objectif de cet article est de faire le point sur l'ensemble des questions pratiques qui se posent vis à vis de la caractérisation des bétons frais à l'aide d'essais empiriques du type affaissement au cône d'Abrams, étalement... Deux solutions analytiques de l'écoulement sont proposées dans deux cas asymptotiques (faible affaissement et fort étalement). Ces solutions sont comparées à des résultats expérimentaux et à des simulations numériques dans le cas de pâtes de ciment.

Mots-clé : Seuil d'écoulement, Etalement, Affaissement.

1. Introduction

La maniabilité ou l'ouvrabilité d'un béton frais représente sa capacité à se mettre en œuvre sous son propre poids. En France, l'essai le plus répandu pour la quantifier est l'essai d'affaissement au cône d'Abrams, encore appelé slump-test. La méthode d'essai est définie par la norme NF P 18-451. Il existe dans le monde plus de 120 essais de ce type, plus ou moins empiriques [1], pour quantifier ou au moins qualifier la maniabilité d'un béton à l'état frais.

Une première remarque fondamentale s'impose : pour passer de l'essai à la mise en œuvre ou d'un essai à un autre, la seule façon d'établir un lien entre une topologie d'écoulement et une autre est de s'appuyer sur un paramètre physique, une grandeur intrinsèque caractéristique du matériau. Prenons comme exemple le remplissage d'un coffrage. Négligeons dans un premier temps la présence des armatures et considérons que la dimension caractéristique du coffrage est grande devant la taille des plus grosses particules du béton : le béton peut alors être considéré comme un fluide homogène. Un bilan des forces dans le cas d'un fluide à seuil nous fournit directement un critère d'écoulement simple, impliquant le seuil de contrainte du matériau τ_c , la dimension caractéristique du coffrage et le gradient de pression généré par la gravité (donc imposé) et permettant, via éventuellement l'introduction d'un coefficient de sécurité, de garantir le remplissage intégral du coffrage. Il est donc possible d'estimer le seuil de contrainte maximum en dessous duquel le béton est adapté au coulage de cet élément. Mais comment corréler cette valeur de seuil avec les méthodes utilisées pour caractériser la maniabilité d'un béton sur chantier ? Quel est l'affaissement minimum au cône d'Abrams permettant de garantir cette mise en œuvre ?

2. Mesure du seuil de contrainte d'un matériau à base cimentaire

2.1 L'essai au mini-cône sur pâte de ciment

Dans cette étude, nous focalisons nous expérimentalement sur un essai empirique, l'essai d'étalement au mini-cône développé pour caractériser la fluidité des pâtes de ciment, mais les notions présentées sont applicables à n'importe quelle géométrie conique voire, pour certaines, à un volume quelconque d'échantillon. Les dimensions du cône étudié ici sont données Figure 1.



Fig. 1. géométrie initiale du mini-cône. $H_0 = 50$ mm, $R_{min} = 35$ mm et $R_{max} = 50$ mm.

2.2 Arrêt de l'écoulement d'un fluide à seuil : essais aux cônes et régimes d'écoulement

Lorsque l'opérateur soulève le moule conique, le matériau est soumis à son propre poids et peut s'écouler sous l'effet des contraintes résultantes. Deux cas se présentent alors : la contrainte générée par la gravité n'est pas suffisante pour dépasser le seuil de contrainte et aucun affaissement n'est mesuré ou bien la contrainte générée est supérieure au seuil et l'écoulement peut démarrer. Ensuite, pendant l'affaissement du béton, si nous supposons

que l'inertie de l'écoulement est négligeable, l'épaisseur de matériau et donc la contrainte générée par la gravité diminuent. Les deux cas précédents réapparaissent, formulés cette fois sous la forme suivante : la contrainte générée par la gravité n'est plus suffisante pour dépasser le seuil de contrainte et l'écoulement s'arrête ou bien la contrainte générée reste supérieure au seuil et l'écoulement se poursuit.

Il est nécessaire ici de rentrer plus en détail dans cette notion de contrainte générée par la gravité. Celle-ci est liée à la hauteur de la colonne de matériau au dessus du point considéré. La contrainte utilisée dans le paragraphe précédent pour décrire le démarrage ou l'arrêt de l'écoulement est la contrainte la plus élevée au sein de l'échantillon déformé et est donc située au pied du cône. Elle décroît avec l'altitude du point considéré pour atteindre une valeur nulle à la surface supérieure du cône. Ainsi, au pied du cône, l'écoulement peut avoir lieu car la contrainte y est supérieure au seuil, mais il peut exister toute une zone dans la partie supérieure du cône, dans laquelle la contrainte générée, plus faible, reste inférieure au seuil du matériau, et qui n'est donc pas déformée. C'est sur cette décomposition que s'est basé Murata [2] pour relier l'affaissement S au seuil du matériau τ_c . Dans la partie cisaillée, l'écoulement se poursuit jusqu'à ce que la contrainte de cisaillement y soit égale au seuil, alors que la partie supérieure reste non déformée. Cette théorie a ensuite été corrigée par Schowalter et Christensen [3] et adaptée à une géométrie cylindrique par Pashias et al. [4]. Cependant, même si un accord expérimental assez grossier avait été obtenu par Schowalter et Christensen [3], les analyses plus fines et plus récentes de Clayton et al. [5] et Saak et al. [6].ont montré un fort désaccord entre la théorie et les résultats expérimentaux pour les géométries coniques testées. De plus, dans le cas d'affaissements particulièrement élevés, la zone non cisaillée est négligeable et quasiment tout le matériau est en mesure de s'écouler. Les théories précédentes ne sont pas adaptées à ce type d'écoulement où le diamètre de la "galette" formée par le matériau semble être plus représentatif du comportement que l'affaissement.

Les solutions existantes souffrent donc de la comparaison avec les résultats expérimentaux. De plus, elles ne sont pas adaptées à la description et à l'analyse des "nouveaux" essais sur matériaux fluides, lors desquels l'affaissement est si élevé (et du coup systématiquement proche de la hauteur initiale du cône) que l'on préfère mesurer l'étalement. Nous présentons ici une approche générale permettant d'interpréter les résultats de l'intégralité de cette famille d'essais empiriques et de leur éventuelle descendance, adaptée aux matériaux nouveaux et encore à venir.

Le fait que, dans la pratique, suivant les matériaux testés ou le cône utilisé, deux quantités géométriques soient mesurées (affaissement ou étalement) montre l'influence de la forme finale sur l'interprétation de l'essai. Deux régimes peuvent donc être dissociés lors de l'étude de la forme après l'arrêt de l'écoulement. Le premier régime correspond à celui où la hauteur de l'échantillon est grande devant son rayon. C'est typiquement le cas de l'essai d'affaissement au cône d'Abrams et nous l'appellerons le régime d'affaissement. Le deuxième régime correspond au cas où le rayon de la galette obtenue est grand devant l'épaisseur finale de l'échantillon. Nous l'appellerons le régime d'étalement. Ces deux régimes se distinguent, comme nous allons le voir, par des formes du tenseur des contraintes et du tenseur des taux de déformation totalement différentes et donc des traitements analytiques adaptés eux aussi différents. Nous allons par la suite utiliser l'affaissement adimensionnel S' et le seuil adimensionnel τ_c ' :

$$S' = \frac{S}{H_0}; \ \tau_c' = \frac{\tau_c}{\rho g H_0} \tag{1}$$

où ρ est la masse volumique du matériau testé et H_0 la hauteur initiale du cône. Ces grandeurs nous permettront de rassembler les résultats obtenus pour différents cônes sur un même graphique.

Nous allons décrire l'écoulement dans le repère cylindrique (O, r, θ, z) représenté Figure 1. La symétrie du problème impose une vitesse angulaire nulle et que l'ensemble des variables ne dépendent pas de θ .

Dans le cas du **régime d'affaissement**, considérons le cas extrême d'un cylindre dont le rayon *R* est faible devant sa hauteur *H*. Dans ce cas, les variations radiales de la contrainte sont négligeables devant les variations verticales. A une altitude *z* dans l'échantillon, la contrainte résultant du poids du matériau au-dessus du point considéré peut s'écrire $-\rho g (H - z) e_z$. Les autres contraintes sont nulles.

Si la déformation reste faible, l'hypothèse $H \gg R$ reste vraie, le champ de contrainte conserve cette forme et l'écoulement s'arrête lorsque la hauteur du cône $H = H_0$ - S est égale à une hauteur critique pour laquelle le critère de plasticité de Von Mises, basé sur la partie déviatorique du tenseur des contraintes, est rempli en z = 0:

$$\frac{\rho g(H_0 - S)}{\sqrt{3}} = \tau_c \tag{2}$$

soit, sous forme adimensionnelle :
$$\tau_c' = \frac{\left(1 - S'\right)}{\sqrt{3}} \tag{3}$$

Cette relation n'est valide que si l'affaissement est faible et que la forme initiale du cône remplit la condition H >> R. Il est à noter qu'un résultat analytique similaire aurait été obtenu en faisant l'hypothèse que l'écoulement est de type élongationnel.

Dans le cas du régime d'étalement, l'épaisseur de l'écoulement est en général faible devant le rayon de la "galette" formée par le matériau. La vitesse d'écoulement radiale est très supérieure à la vitesse d'écoulement verticale et les variations des caractéristiques de l'écoulement par rapport à z peuvent être négligées devant les variations par rapport à r $(\partial/\partial r \ll \partial/\partial z)$. L'écoulement a priori tridimensionnel tend vers un écoulement monodimensionnel. Dans ces conditions, une première analyse de l'écoulement a été réalisée par Liu et Mei [7], puis généralisée par Coussot et al. [8]. Les résultats obtenus ont été confirmés par Balmforth et al. [9], puis comparés à des étalements de pâtes de ciment par Roussel et al. [10].

On cherche ici à obtenir le profil du matériau à l'arrêt de l'écoulement, c'est-à-dire l'épaisseur du dépôt en fonction du rayon h(r). Suite aux observations du paragraphe précédent, seul le taux de déformation e_{rz} est non négligeable, ainsi que la contrainte de cisaillement associée τ_{rz} et les équations de conservation de la quantité de mouvement se simplifient :

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z}; \ 0 = -\rho g - \frac{\partial p}{\partial z}$$
(4)

En intégrant la deuxième équation entre 0 et z, et en prenant pour référence la pression atmosphérique p(h) = 0, on obtient :

$$p = \rho g \left(h(r) - z \right) \tag{5}$$

La première équation peut alors être intégrée entre 0 et h pour donner :

$$\rho g h \frac{dh}{dr} = -\tau_{r_z}(0) \tag{6}$$

A l'arrêt, $\tau_{r_z}(0) \rightarrow \tau_c$ et l'Eq. (7) peut être intégrée avec la condition à la limite h(R) = 0. La forme du matériau lorsqu'il arrête de s'écouler peut donc être décrite par :

$$h(r) = \left(\frac{2\tau_c(R-r)}{\rho g}\right)^{1/2} \tag{7}$$

La hauteur au centre est $H = h(0) = (2\tau_c R/\rho g)^{1/2}$. En intégrant l'expression du profil pour retrouver le volume testé, $\Omega = \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{R} h(r) r dr d\theta$, nous obtenons :

$$\tau_{c}' = \sqrt{\frac{2\pi}{15\Omega}} H_{0}^{3/2} (1 - S')^{5/2}$$
(8)

L'expression du seuil en fonction de l'étalement mesuré, la plus intéressante d'un point de vue pratique, est alors:

$$\tau_c = \frac{225\rho g \Omega^2}{128\pi^2 R^5} \tag{9}$$

Il est important de noter que, même si cette relation dépend du volume testé, elle ne dépend pas de la forme initiale du cône (H_0 par exemple). L'écoulement, dans le régime d'étalement, est tel que le matériau "oublie" sa forme initiale.

3. Comparaison des solutions analytiques avec des simulations numériques et des résultats expérimentaux

3.1. Cas du mini cône et des pâtes de ciment

La Figure 2 rassemble les résultats des solutions analytiques présentées ici, de simulations numériques et de mesures expérimentales dans le cas du mini cône et de pâtes de ciment publiées dans [11]. Le seuil de contrainte des pâtes de ciment est mesuré expérimentalement à l'aide d'un viscosimètre équipé d'une géométrie Vane (voir [11] pour plus de détails). Pour chaque essai, l'affaissement et l'étalement sont mesurés.

3.2. Simulations numériques

Les simulations numériques présentées ici ont été conduites en supposant que le comportement rhéologique du béton était de type élasto-viscoplastique (module élastique, viscosité plastique et seuil de contrainte). Une étude systématique [12] a montré que le module d'Young du matériau n'a pas d'influence sur le résultat du calcul, aussi longtemps que les déformations élastiques sont négligeables devant les déformations dues à l'écoulement une fois le seuil de contrainte atteint. Nous avons donc utilisé la valeur minimale de module permettant d'atteindre cette situation, toute valeur supérieure du module augmentant la durée des calculs. Dans les simulations, la vitesse de levée du cône est infinie : le cône disparaît à un instant initial. Pour éviter une éventuelle influence des effets d'inertie de l'écoulement et en gardant en tête que la forme finale du matériau ne dépend pas de la viscosité plastique, nous avons utilisé dans les simulations des

valeurs relativement élevées de viscosité plastique (50 Pa.s pour les bétons et 1 Pa.s pour les pâtes de ciment). Une étude ultérieure a montré la faible influence de ce paramètre sur le résultat des simulations. L'écoulement a été considéré comme adhérent le long de la surface solide.





3.3. Analyse

Le régime d'affaissement, valide en théorie uniquement lorsque l'affaissement est quasiment nul et le rapport H/R est grand, ne décrit qu'approximativement la plage d'affaissement très faible. On peut cependant noter que, même dans la configuration initiale de l'échantillon, l'hypothèse H >> R n'est pas vérifiée : $H/R \cong 1$. En revanche, la solution analytique obtenue dans le cas du régime d'étalement décrit de façon tout à fait satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus pour un seuil adimensionnel inférieur à 0,05. Ceci correspond à un rapport H/R expérimental de 0,1. Nous sommes bien ici dans le domaine de validité de l'hypothèse définissant le régime d'étalement. Les simulations numériques sont en accord avec les résultats expérimentaux sur toute la plage de seuil testée et confirment les hypothèses utilisées pour modéliser le problème (inertie négligeable, tension superficielle négligeable si l'étalement est inférieur à 30 cm, adhérence à la paroi, forme finale uniquement dépendante du seuil).

4. Conclusion

Nous disposons d'une corrélation quantitative très correcte entre forme finale du matériau et seuil de contrainte, soit en régime d'étalement (H/R faible), soit en régime d'affaissement (H/R fort). Nous ne disposons que d'une corrélation numérique qui dépend de la forme du cône dans le cas des régimes intermédiaires. L'intérêt du régime d'étalement est de ne pas dépendre de la forme initiale de l'échantillon testé. L'intérêt de l'utilisateur est donc de tester un volume d'échantillon lui permettant de se situer en régime d'étalement.

Références

[1] Bartos P.J.M., Sonebi M., Tamimi A.K., *Workability* and *Rheology of Fresh Concrete: Compendium of Tests*, State-of-the-Art Report of RILEM Technical Committee 145-WSM, RILEM Publications, France.

[2] Murata J., Flow and deformation of fresh concrete, *RILEM Materials and Structures*, 98, 117-129 (1984).

[3] Schowalter W.R., Christensen G., Toward a rationalization of the slump test for fresh concrete: comparisons of calculations and experiments, *J. Rheol.* 42, 865-870 (1998).

[4] Pashias, N., Boger, D.V., Summers, J., Glenister, D.J. A fifty cent rheometer for yield stress measurements, *J. Rheol.*, 40, 1179-1189 (1996),.

[5] Clayton, S., Grice, T.G., Boger, D.V. Analysis of the slump test for on-site yield stress measurement of mineral suspensions, *Int. J. Miner. Process.* 70 53-21 (2003).

[6] Saak, A.W., Jennings, H.M., Shah S.P. A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow, *Cement Concr. Res.*, 34, 363-371 (2004).

[7] Liu F.K., Mei C.C., Slow spreading of a Bingham fluid on an inclined plane, *J. Fluid Mech.*, 207, 505-529 (1989).

[8] Coussot P., Proust S., Ancey C., Rheological interpretation of deposits of yield stress fluids, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 66, 55-70 (1996).

[9] Balmforth N.J., Craster R.V., Sassi R., Shallow viscoplastic flow on an inclined plane, *J. Fluid Mech.*, 470, 1-29 (2002).

[10] Roussel N., Stefani C., Le Roy R., From mini cone test to Abrams cone test : measurement of cement based materials yield stress using slump tests, *Cement Concr. Res.*, 35, 817-822 (2005).

[11] Roussel N., Coussot P., "Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements : from slump to spreading flow, J. Rheol., 49, 705-718 (2005).

[12] Roussel N., Three dimensional numerical simulations of slump tests, *Annual Transactions of the Nordic Rheology Conference, vol 12*, The Nordic Rheology Conference, Reykjavik, Iceland, August 2004.

Rôle du fluidifiant sur la rhéologie de suspensions de particules de plâtre et de gypse

M. Neuville¹, G. Bossis¹, J. Persello², P. Boustingorry³, M.Mosquet⁴ et O. Volkova⁴

¹Laboratoire de Physique de la Matière Condensée UMR (6622) Université de Nice – Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2 ²Laboratoire de Chimie des Matériaux et Interfaces, UFR Sciences et Techniques Université de Franche-Comté, 16, route de Gray F – 25030 Besançon Cedex ³CHRYSO SAS – 7, rue de l'Europe – ZI 45300 Sermaises ⁴LAFARGE LCR – 95, rue du Montmurier 38070 St Ouentin Fallavier

Résumé : Nous étudions le rôle d'un fluidifiant sur l'écoulement d'une suspension dense de particules de gypse et de plâtre de différentes tailles. Dans un premier temps, nous montrons que, dans une suspension de plâtre, le fluidifiant supprime les phénomènes de rhéo-épaississement. Puis nous exposons le rôle du fluidifiant et l'influence de la taille des particules de gypse sur la contrainte seuil et l'écoulement. Une technique rhéo-optique de mesure de la taille des agrégats a été développée, afin de prédire l'état de cohésion des particules en fonction du taux de cisaillement et de la quantité de fluidifiant.

Abstract: We have studied the effect of plasticizer on the rheology of a dense suspension of gypsum and plaster particles of different sizes. First we show that the existence of a strong thickening effect is well suppressed in the presence of the plasticizer, then we show the effect of plasticizer and also particle size on the rheology. A rheo-optical technique allows to measure the size distribution of aggregates and to correlate these data with the shear rate and the quantity of plasticizer.

Mots-clé : Fluidifiant, Polynaphtalène sulfonate, Gypse, Plâtre, Adsorption, Contrainte seuil

1. Introduction

Lors de la fabrication des plaques de plâtre, la fluidité de la pâte de plâtre doit être contrôlée au cours de sa mise en œuvre. L'ajout d'adjuvants (fluidifiant, retardateurs, amidon,...) modifie la viscosité de ces pâtes. Le fluidifiant ajouté en faible quantité permet de diminuer la viscosité, sans rajouter d'eau superflue qui devra être éliminée par séchage en aval de la chaîne de production.

Notre travail a porté sur l'étude du PolyNaphtalène Sulfonate (PNS), qui appartient à la famille des oligomères polyaromatiques sulfonates. Le PNS fait partie des premiers dispersants utilisés dans les formulations de plâtre. Son effet dispersant provient des interactions répulsives de nature stérique qu'il engendre par adsorption à la surface des particules de gypse ou de plâtre. Néanmoins, les mécanismes impliqués sont encore mal connus.

2. Rhéologie du plâtre

2.1 Dispositif expérimental

Nos étudions le comportement rhéologique d'une suspension dense composée de particules de plâtre, synthétisées industriellement par l'usine de Lübbenaü, tamisées à 40 µm. Le fluide interstitiel est de l'eau déminéralisée. Les expériences de rhéomètrie sont effectuées sur un rhéomètre commercial (RheoStress RS-150). La géométrie mobile est un disque plan de diamètre 35 mm. Un couvercle en PVC permet de préserver un taux d'humidité constant, afin de lutter contre les phénomènes de séchage. Des mesures de vérification ont été menées afin de s'assurer de l'absence de glissement aux interfaces. Un film de polyuréthane a été déposé sur les deux faces en contact avec la suspension, afin d'empêcher tout contact entre le plâtre et le fer dont sont composées les géométries, car il est un catalyseur de la prise du plâtre.

Le protocole expérimental a pour but de lancer la mesure dès les premiers instants de gâchage. Pour ce faire, on forme une pastille de poudre à l'aide d'un adhésif évidé et centré sur la géométrie fixe. On ajoute de l'eau, adjuvantée ou non. par l'intermédiaire d'une seringue lors de la montée de l'ascenseur amenant la géométrie fixe inférieure au gap fixé. La suspension est alors pré-cisaillée s^{-1} $(\gamma = 200)$ pendant 10 secondes) pour l'homogénéiser avant de lancer la mesure.

Nous avons imposé le taux de cisaillement et mesuré la contrainte appliquée à la suspension au cours du temps. Cette expérience montre que la prise du plâtre, qui correspond à l'augmentation significative de la contrainte, est retardée par l'ajout de PNS à 0,5 % (masse de fluidifiant/masse de plâtre). On remarque également une diminution de viscosité par un facteur 2. On peut retarder la prise du plâtre en ajoutant une protéine (retardant P), qui retarde l'hydratation en s'adsorbant à la surface des particules, puis elle se dénature au cours du temps et la prise reprend (Fig. 1). Dans ces expériences, la masse d'eau sur plâtre est E/P = 0,65, soit une fraction volumique $\Phi = 37$ %.



Fig. 1 : Evolution temporelle de la contrainte à taux de cisaillement imposé (200 s⁻¹). La 1^{ère} courbe à gauche est celle d'une suspension de plâtre sans adjuvant, au milieu on a ajouté 0,5 % de PNS, et à droite du retardant en plus du PNS

2.2 Comportement rhéofluidifiant du PNS

En présence de retardant, il est possible d'obtenir la rhéologie du plâtre avec et sans PNS sur une grande gamme de taux de cisaillement.



Fig. 2 : Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Avant chaque expérience la suspension est pré-cisaillée (1000 s⁻¹) pendant 20 s. Les adjuvants ont été ajoutés pour des pourcentages de 0,5 % (masse d'adjuvant/masse de plâtre).

On voit sur la Figure 2 que, en l'absence de PNS, on a une transition de rhéo-épaississement aux environs de 4000 s⁻¹. Ce comportement ne peut être intégralement attribué à la prise, car notre expérience ne dure que 200 s alors que, en présence de retardant, aucune évolution n'est constatée avant 300 s (Fig. 1). Cependant, le rhéo-épaississement n'apparaît usuellement que pour $\Phi > 45 \%$ [1] et, de fait, pour des particules de gypse (plâtre hydraté), nous ne l'observons que pour $\Phi > 48$ %. Il est possible que le retardant, tout en bloquant la précipitation de gypse, n'empêche pas l'hydratation, d'où une augmentation de la fraction volumique réelle. Le rhéo-épaississement est dû à la formation d'agrégats de particules, allongés suivant l'axe de compression. En présence de PNS, la lubrification des zones de quasi-contact par le polymère empêche la construction à grande échelle de ces agrégats et donc fait disparaître cette transition.

3. Rhéologie du gypse

Pour éviter les difficultés d'interprétation liées à la présence du retardant, on a utilisé des particules de gypse (plâtre déjà hydraté et donc inerte). Nous avons étudié deux suspensions, une dont le diamètre moyen des particules est de 10 μ m et l'autre, broyée à l'aide d'un broyeur à ailette au Laboratoire Central de Recherche de Lafarge, de diamètre moyen 2 μ m. Les courbes contrainte-taux de cisaillement avec et sans PNS sont reportées sur la Figure 4 pour le gypse broyé et sur la Figure 5 pour le non broyé.

3.1 Influence du PNS sur la contrainte seuil

La contrainte seuil est reliée à la force nécessaire pour séparer deux particules. Zhou et al. [2] ont obtenu, à partir de nombreuses expériences sur des suspensions d'alumine [2] :

$$\tau_y \propto \frac{A}{r^2 h} \tag{1}$$

où A est la constante d'Hamaker, h la distance entre les surface des 2 particules, r le rayon des particules.



Fig. 3: Rampe de contrainte linéaire de 0 à 1000 Pa. La fraction volumique de la suspension est de 31 %. Le PNS est ajouté dans des proportions de 0,13 % (masse fluidifiant/masse gypse). La distribution de taille des particules est centrée sur 2 μm.

Pour les suspensions non adjuvantées, la contrainte seuil de la suspension non broyée ($\tau_{10\mu m} = 80$ Pa) est environ 5 fois plus faible; que celle de 2 µm ($\tau_{2\mu m} =$ 200 Pa), ce qui est en complet désaccord avec une loi en 1/r². Que ce soit pour la suspension de particules de 2 µm ou pour celle de 10 µm, la contrainte seuil est réduite lorsque l'on ajoute du fluidifiant (Figs. 3 et 4). Le PNS s'adsorbe donc également sur les particules de gypse et, par l'intermédiaire des forces stériques induites, augmente la séparation entre particules. Le rapport des contraintes seuils des suspensions adjuvantées est plus élevé ($\tau_{10\mu m} = 9$ Pa , $\tau_{2\mu m} = 80$ Pa), mais encore nettement inférieur à la prédiction de (1).



Fig. 4: Même condition que pour la Fig. 3, mais la distribution de taille des particules est centrée sur $10 \,\mu$ m.

3.2 Influence du PNS sur l'écoulement

L'ajout de PNS, outre un abaissement de la contrainte seuil, augmente très nettement la rhéofluidification. Cependant, l'abaissement relatif de contrainte pour un taux de cisaillement donné est du même ordre pour les grosses (Fig 5a) et les petites (Fig. 5b) particules. Ceci amène à penser que l'effet du polymère sur la viscosité plastique ne dépend pas de la taille des particules.



Fig. 5: a) Rampe de contrainte de 0 à 300 Pa sur une suspension de particules de $10 \,\mu$ m à 31 % en fraction volumique. b) Rampe de contrainte de 0 à 1000 Pa sur une suspension de particules de 2 μ m à 31 % en fraction volumique. Le PNS pour a) et b) est ajouté dans des

proportions de 0,13 % (masse fluidifiant/masse gypse).

4. Pression osmotique du PNS

La mesure de pression osmotique est utilisée pour obtenir, entre autres, le second coefficient du Viriel [3], qui est directement relié au paramètre χ de Flory-Huggins, qui détermine la qualité de l'interaction polymère-solvant.

Les molécules de PNS dispersées dans l'eau sont en contact avec un réservoir de poly(ethylène glycol) (PEG), à travers une membrane perméable uniquement au solvant. Le réservoir de PEG applique une pression à la solution de PNS. A l'équilibre, on mesure par "total organic carbon" (TOC) la concentration finale de PNS.



Fig. 6 : Pression osmotique du PNS en fonction de la densité pour deux rapports Ca/PNS (nombre de Ca^{2+} /nombre de monomères). Les ions Ca^{2+} proviennent de la dissolution de CaCl₂ dans l'eau Milli-Q. La pression osmotique varie de 100 à 2000 Pa.

L'équation d'état pour les systèmes dilués peut être écrite comme suit :

$$\frac{\pi}{\rho kT} = 1 + A_2 \rho \tag{2}$$

où π est la pression osmotique (Pa) du soluté, kT est l'énergie thermique (J), ρ la masse volumique de la solution de polyélectrolyte (g/L) et A_2 est le second coefficient du Viriel (dm⁻³), proportionnel à (1/2- χ). Les résultats présentés sur la Figure 6 montrent effectivement une partie linéaire, permettant de déterminer A_2 , mais surtout une cassure qui indique une transition liée à une interaction attractive entre polymères. Cette transition s'observe également en viscosimétrie capillaire. La densité où s'opère cette transition (de l'ordre de 6 g/L en présence de la concentration d'ions calcium correspondant à celle en équilibre avec le gypse) est beaucoup plus élevée que celle utilisée en pratique (inférieure à 0,5 g/L). Néanmoins, si l'on considère deux couches de PNS adsorbées sur les surfaces de deux particules arrivant au contact, la densité de PNS devient alors plus grande que cette densité critique et il peut en résulter une interaction attractive entre particules. Donc, d'une part, en séparant les particules, le PNS décroît la contrainte seuil provenant de la force de Van Der Waals, mais d'autre part, l'interaction entre polymères génère une force attractive entre particules. D'autres polymères, ne présentant pas cette interaction attractive, sont effectivement de meilleurs fluidifiants, mais souvent plus sensibles aux impuretés.

5. Etude morphologique des agrégats

Un appareillage spécifique nous a permis de réaliser des mesures de rhéologie en cisaillement alternatif et de visualiser simultanément le mouvement des particules à l'aide d'une caméra rapide (1000 images/s). Cette méthode constitue un moyen de détection de l'état d'agrégation des particules, en fonction du cisaillement appliqué et de la concentration en fluidifiant. Le montage est schématisé sur la Figure 7. Nous avons saisi deux clichés, qui correspondent à des suspensions de particules de gypse de 10 µm, l'une adjuvantée (0.13 %), l'autre non, cisaillées à 50 s⁻¹. Les deux clichés ont été analysés par le logiciel de traitement d'image ImageJ.



Fig. 7 Schéma du micro-rhéomètre, comportant un plan solidaire d'un pot vibrant qui fixe la fréquence et l'amplitude du cisaillement, et un plan fixe, solidaire d'une platine de déplacement micrométrique (cf. http://www.unice.fr/crheo). La suspension de gypse est placée entre les deux plans et la caméra rapide sous le plan fixe. L'eau est injectée par une seringue dès le début de l'expérience.



Fig. 8 : Distribution de la fraction surfacique des particules ou des agrégats (%) de deux clichés, en fonction de leur taille (μm).

Les résultats représentés sur la Figure 8 nous montrent que la suspension de PNS est totalement désagrégée (distribution centrée sur 10 μ m), alors que la suspension non-adjuvantée est constituée d'agrégats dont la taille moyenne est voisine de 50 μ m, malgré la présence du cisaillement à 50 s⁻¹

6. Conclusions et perspectives

Cette étude montre que le PNS en tant que fluidifiant agit aussi bien sur le plâtre que sur le gypse et qu'il supprime en particulier une transition de rhéoépaississement, qui est particulièrement à craindre dans un contexte industriel. Par ailleurs, son action sur la contrainte seuil du gypse (définie comme le rapport des contraintes seuil avec et sans PNS) est importante et croît avec la taille des particules (2,5 pour le gypse broyé et 9 pour le non broyé). Par contre, son effet sur la viscosité plastique est moindre et ne dépend pas de la taille des particules. Des mesures de pression osmotique montrent par ailleurs que les interactions entre molécules de PNS peuvent devenir attractives, ce qui nuit à son efficacité en tant que fluidifiant. Une première caractérisation des tailles d'agrégats, avec ou sans PNS, montre néanmoins une forte diminution de la taille moyenne en présence de PNS. Une étude systématique de ces tailles en fonction du taux de cisaillement permettrait de mieux comprendre l'effet rhéofluidifiant en corrélant la viscosité à la taille des agrégats.

7. Remerciements

Les auteurs remercient Lafarge LCR et Chryso SAS pour leur participation active et leur support financier à ces recherches.

8. Références

[1] Mewis J., Biebaut G., Shear thickening in steady and superposition flows effect of interparticle forces. *J. Rheol.*, 45, 799-813 (2001).

[2] Zhou Z., Solomon J.M., Scales J.P., Boger D.V. The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles; *J. Rheol.*, 43, 651 (1999).

[3] Boisvert J.P.; Persello .J.,Castaing J.C, Cabane B. Dispersion of alumina-coated TiO₂ particles by adsorption of sodium polyacrylate *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 178, 187-198 (2001).

Comportement aux bas gradients de vitesse d'une boue de forage. Caractérisation par vélocimétrie IRM.

A. Ragouilliaux^{1, 2}, B. Herzhaft¹, F. Bertrand² et P. Coussot²

1) Institut Français du Pétrole, 1 & 4 avenue de Bois Préau 92 852 Rueil Malmaison 2) Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civile, 2 Allée Kepler 77 420 Champs sur Marne

Résumé : Avec les nouveaux procédés de forage, et particulièrement les forages fortement déviés ou en offshore très profond, une meilleure connaissance de la rhéologie des boues de forage est nécessaire, particulièrement à faible cisaillement, pour éviter des problèmes comme la sédimentation dynamique des agents alourdissants ou la gélification de la boue sur les parois internes des "risers". Nous présentons ici des résultats de mesures rhéologiques sur une boue de forage à l'huile (émulsion inverse de saumure dans de l'huile), mesures couplées à de l'imagerie par résonance magnétique. A partir de caractérisations rhéologiques classiques, nous pouvons observer sur les rhéogrammes une rupture de pente associée à l'existence d'une contrainte critique apparente. Des expériences de fluage autour de cette valeur critique font apparaître une "bifurcation de viscosité", c'est-à-dire qu'en dessous de la valeur critique appliquée, le fluide tend à s'arrêter (sa viscosité tendant alors vers des valeurs infiniment grandes), alors qu'au dessus de cette valeur l'écoulement est continu (viscosité finie). Les expériences de vélocimétrie par I.R.M. montrent que cet effet est dû à une localisation progressive du profil de vitesse dans l'entrefer de la géométrie de Couette. A partir des profils de vitesse en régime transitoire, nous démontrons que le régime d'écoulement à bas gradient de vitesse provient d'une extrême localisation du cisaillement dans ce type de matériau.

Mots-clé : Boue de forage, Vélocimétrie, IRM, Localisation, Modélisation.

1. Introduction

Les fluides de forage (ou boues de forage) sont utilisés depuis plus d'un siècle pour le forage des puits pétroliers. La formulation de ces fluides a suivi l'évolution et la complexification des puits à forer. Dans le cas de forages en offshore profonds ou déviés, un problème de sédimentation des agents alourdissants (minéraux de densité supérieure à 2) peut apparaître, en particulier pour de faibles vitesses de circulation de la boue et donc pour de faibles gradients de vitesse [1-3]. Une première étude réalisée par Coussot et al. [4] et Herzhaft et al. [5] a montré qu'un gradient de vitesse critique ($\dot{\gamma}_c$) existe pour ces boues. Au dessus de celui-ci, le fluide a un comportement rhéofluidifiant, alors qu'en dessous le comportement rhéologique ne peut être identifié.

L'étude que nous présentons ici est issue d'une collaboration entre l'IFP et le LMSGC. Elle présente des résultats de rhéométrie conventionnelle obtenus autour de ce gradient critique $\dot{\gamma}_c$, ainsi que des mesures réalisées par vélocimétrie IRM afin de visualiser le champ de vitesse dans l'entrefer. Enfin, il est montré qu'il est possible de décrire ce type de comportement rhéologique avec un modèle simple, incluant un paramètre de structure dépendant du temps et de la sollicitation.

2. Matériau et systèmes de mesures

La boue de forage que nous avons étudiée est une boue de forage à l'huile issue d'une formulation industrielle. Sa composition est donnée dans le Tableau 1.

Produits	Concentration (g/L)		
Huile désaromatisée	470.7		
Réducteur de filtrat	6		
Emulsifiant	18		
Agent mouillant	2.94		
Chaux	20		
Argile organophile	15		
Viscosifiant	4.04		
Saumure	322.5		

Tableau 1 : composition de la boue utilisée

Cette boue de forage se compose donc d'une émulsion inverse à laquelle ont été ajoutés des solides comme l'argile organophile ou les agents alourdissant.

Pour les mesures conventionnelles, nous avons utilisé un rhéomètre Haake RS 150 à contrainte imposée, équipé de géométries de Couette rainurées ayant un entrefer de 1,7 mm. Pour toutes ces mesures, le fluide est fortement agité pendant 10 min à l'extérieur du rhéomètre, puis précisaillé à 1020 s⁻¹ pendant 2 min avant chaque mesure. Les mesures par vélocimétrie IRM ont été réalisées dans le dispositif expérimental décrit par Raynaud et al. [6]. Les géométries utilisées sont des géométries lisses à cylindres coaxiaux de type Couette, ayant un entrefer de 2 cm.

3. Résultats de rhéométrie

3.1 Rhéométrie conventionnelle

Notre objectif était de comprendre l'origine d'un phénomène particulier, observé à partir d'expériences de rhéométrie classique [4] (Fig. 1), i.e. l'existence d'une chute de contrainte aux faibles vitesses (avec des surfaces rugueuses).



Fig. 1 : Montée et descente en contraintes imposées. Temps d'application : 30 s.

Pour cela, nous avons réalisé des tests de fluage autour de la valeur de contrainte critique τ_c associée au gradient de vitesse critique (Fig. 2). Chaque contrainte est appliquée pendant 1 h après un précisaillement, suivi d'un repos de 10 s, et les différents niveaux sont appliqués dans le désordre.



Fig. 2 : Tests de fluage.

Nous observons une bifurcation de viscosité [7] (Fig. 2) qui montre qu'à la valeur critique τ_c un changement au sein du matériau se produit. On retrouve en effet un comportement rhéofluidifiant pour des valeurs de contrainte supérieures à τ_c et une brusque augmentation de la viscosité apparente pour des valeurs inférieures. De plus, on peut identifier un écoulement lent sous très faible cisaillement lorsque le fluide a atteint une viscosité apparente élevée. Cet écoulement peut être associé à la partie du rhéogramme en dessous de τ_c , que nous supposons alors dû à un phénomène de structuration lente de cette boue.

3.2 Vélocimétrie IRM

Ici, nous appliquons une vitesse de rotation au cylindre interne et mesurons le champ de vitesse ainsi généré avec une précision de 10^{-4} m.s⁻¹. La boue de forage est préalablement fortement agitée pendant 10 min, puis la cuve de mesure est rapidement mise en place dans l'IRM de façon à avoir un temps de repos minimal de 45 s. Chaque profil présenté correspond à une moyenne réalisée sur 8 profils successifs pendant un temps de 10 s.



Fig. 3 : Evolution des profils de vitesse dans l'entrefer du Couette pour une vitesse imposée de 20 tr/mn. a.Localisation progressive du cisaillement. b. Détail en log V du régime transitoire.

La Figure 3a montre l'intégralité de la série de profils. On peut tout d'abord observer qu'il n'y a pas de glissement apparent sur les parois de la géométrie de Couette puisque la vitesse du rotor est complètement transmise au fluide et que la vitesse du fluide est nulle sur la paroi du stator (Fig. 3b). Nous observons ensuite que le cisaillement est localisé dans l'entrefer et passe d'un régime transitoire à un régime permanent. Dans ce dernier, l'entrefer est séparé en deux zones distinctes : une zone cisaillée et une zone à l'arrêt. La transition entre ces deux parties est abrupte et définit un rayon critique r_c . On retrouve alors en partie le comportement observé de la bifurcation de viscosité,

en dessous de r_c le fluide est cisaillé et son comportement est alors rhéofluidifiant, alors qu'au dessus le fluide se restructure et s'arrête progressivement. En mesurant la pente de la tangente à la courbe en r_c , il est possible d'estimer la valeur de $\dot{\gamma}_c$ qui est de l'ordre de 0.2 s⁻¹. Cette valeur est comparable à celle relevée sur le rhéogramme et est donc intrinsèque au matériau.

D'autre part, l'analyse du régime transitoire montre des comportements originaux du matériau (Fig. 3b). Nous observons une inflexion au centre du profil. Cette inflexion est suivie d'un écoulement à vitesse quasi constante. La diminution de vitesse peut être associée à une augmentation de la viscosité apparente du fluide dans la partie où r est supérieur à $r_{c_{i}}$. Le matériau a alors tendance à se structurer préférentiellement au centre de l'entrefer et non sur le cylindre externe. Tout se passe comme si la viscosité des deux zones (près et loin du cylindre intérieur) évoluait de manière opposée, conformément au concept de bifurcation de viscosité.

4. Modélisation

4.1 Définition du modèle

Le modèle utilisé ici est de la forme suivante :

$$\eta(\lambda) = \eta_0 (1 + \lambda^n) \quad (1)$$
$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\theta} - \alpha \lambda \dot{\gamma} \quad (2)$$

L'objectif de ce modèle est de décrire le comportement des fluides à seuil thixotropes avec le moins de paramètres possibles [8]. Il fait intervenir trois paramètres libres : $\lambda(t)$, paramètre de structure dont l'évolution temporelle est décrite par l'équation (2) et pouvant représenter le degré d'agrégation des gouttelettes, θ , un temps caractéristique de structuration et α déterminant la prépondérance de la déstructuration sur la structuration. η_0 correspond à la viscosité apparente du fluide sous cisaillement (complètement déstructuré). Le modèle comme nous allons l'utiliser est adimensionné et adapté à la géométrie de mesure insérée dans l'IRM (voir Roussel et al. [8] et Jarny [9]). Ce modèle adimensionné fait alors apparaître un paramètre supplémentaire $\dot{\gamma}_c$ pour modéliser les profils de vitesses.

4.2 Détermination des paramètres

A partir de profils de vitesses dans le régime stationnaire, à différentes vitesses imposées, nous déterminons une courbe maîtresse exprimant la vitesse adimensionnelle $V/\dot{\gamma}_c r_c$ par rapport au rayon adimensionnel r/r_c (Fig. 5), nous déterminons alors les valeurs de *n* et $\dot{\gamma}_c$.



Fig. 4 : Lissage des résultats expérimentaux pour différentes vitesses de rotation (n = 1.043 et $\dot{\gamma}_c = 1.01$).

Dans le régime stationnaire, l'expression de $\dot{\gamma}_c$ est :

$$\dot{\gamma}_c = \frac{k}{\alpha\theta}$$
 (3)
où $k = (n-1)^{1/n}$

Nous obtenons alors la valeur du produit $\alpha \theta$ à partir de l'équation (3).

Il est possible de déterminer le temps caractéristique de structuration θ à partir du régime transitoire. Pour cela, on doit imposer un état structurel initial (λ_0) représentatif de notre matériau et faire évoluer $\lambda(t)$. La Figure 5 montre le résultat pour $\theta = 0.48$ s. On peut maintenant déterminer α à partir de l'équation (3) : $\alpha = 0.1$.



Fig. 5 : Modélisation du régime transitoire. Le temps de la modélisation est adimensionné : $t^* = t/\theta$, alors que le temps des mesures est dimensionnel.

Ce modèle phénoménologique ne représente évidemment pas toute la complexité du comportement d'un tel matériau, pouvant faire apparaître des phénomènes physico-chimiques complexes, mais il rend bien compte de la rupture de pente observée expérimentalement sur les profils de vitesses dans le régime transitoire. Des expériences avec des temps de repos de 300 s et 600 s ont également été réalisées et présentent elles aussi un régime transitoire. Elles peuvent être bien représentées en faisant évoluer le paramètre de structure à vitesse imposée nulle et en utilisant les paramètres déterminés sans temps de repos.

5. Discussion et conclusion

Les résultats présentés ici montrent le comportement atypique de cette boue classiquement utilisée pour des forages en offshore profond. Les expériences de rhéométrie conventionnelle ont montré l'existence d'un gradient et d'une contrainte critiques délimitant régimes d'écoulement différents. deux Les expériences de fluage autour de cette contrainte critique font apparaître une bifurcation de viscosité très nette, avec l'apparition d'un régime d'écoulement très lent à forte viscosité pour les faibles sollicitations. Les mesures par vélocimétrie IRM ont permis de déterminer une localisation progressive du cisaillement dans l'entrefer. Le régime transitoire démontre l'extrême localisation du cisaillement pour ce type de matériau puisque l'on peut observer une rupture de pente sur les profils. Ces résultats expérimentaux peuvent être bien décrits en première approche en utilisant un modèle thixotropique simple, ce qui permet une description plus réaliste des boues de forage. La compréhension plus complète de l'écoulement de ces boues sous faible cisaillement devra passer par une meilleure connaissance des interactions physico-chimiques entre les différents constituants et leurs relations avec les phénomènes physiques identifiés.

Références

[1] Skalle, P., Backe, K.R., Lyomov, S.K., Sveen, J., Barite segregation in inclined boreholes *J. Canadian Petrol. Techn., Vol 38, No.13.*

[2] Dye, W., Hemphill, T., Gusler, W., Mullen, G., Correlation of ultra-low shear rate viscosity and dynamic barite sag in invert emulsion drilling fluids *SPE 56636* (1999).

[3] Bern, P.A., C., Zamora, M., Slater, K., Hearn, P.J., The influence of drilling variables on barite sag, *SPE* 36670 (1996).

[4] Coussot, P., Bertrand, F., Herzhaft, B., Rheological behavior of drilling muds, characterization using MRI visualization, *Oil Gas Sci. Technol.* – Rev. IFP, 59, No. 1, pp. 23-29 (2004).

[5] Herzhaft, B., Rousseau, L., Néau, L., Moan, M., Bossard, F. Influence of temperature and clays/emulsion microstructure on oil-based mud low shear rate rheology *SPE Journal*, 211-217, vol.8, n°3 (2003).

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

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

[8] Roussel, N., Le Roy, R., Coussot, P., Thixotropy modelling at local and macroscopic scales, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 117, 85-95 (2004).

[9]Jarny S., Thixotropie des pâtes cimentaires, *Thèse de l'ENPC* (2004).

Baisse de viscosité apparente d'une suspension par électrorotation

E. Lemaire, L. Lobry et N. Pannacci

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS, Université de Nice, Parc Valrose, 06108 Nice cedex 2

Résumé : Au moyen d'un champ électrique continu, nous mettons en rotation les particules d'une suspension (rotation de Quincke). Nous étudions l'influence de cette mise en rotation sur le comportement rhéologique de la suspension, qui est caractérisé par l'intermédiaire de deux expériences : l'une en géométrie de Couette cylindrique, l'autre en écoulement capillaire. Dans les deux cas, nous notons une forte diminution de la viscosité apparente de la suspension, accompagnée d'une structuration en bandes.

Mots-clés : Electro-rhéologie, Suspension, Viscosité rotationnelle

1. Introduction

Lorsqu'une particule isolante, immergée dans un liquide légèrement conducteur, est soumise à un champ électrique continu suffisamment grand, elle se met spontanément en rotation sur elle même autour d'un axe perpendiculaire au champ appliqué. Cette brisure de symétrie est connue sous le nom de rotation de Quincke [1] et peut être expliquée qualitativement par l'action des charges libres du liquide : en migrant d'une électrode à l'autre, les ions rencontrent le corps isolant et s'accumulent à sa surface, induisant un dipôle P dans la direction opposée au champ électrique (Fig. 1a).



Fig. 1 : principe de la rotation de Quincke

Cet équilibre est instable et la particule va se mettre en rotation pour tenter d'orienter sa polarisation dans la direction du champ appliqué. Or, la polarisation peut se décomposer en une composante instantanée, qui suit immédiatement le champ, et une composante retardée. Ainsi, jamais la particule ne réussira à aligner son dipôle sur la direction du champ (Fig. 1b).

La rotation de Quincke constitue donc un moyen simple et, nous le verrons, efficace de mettre des particules en rotation. Dans des conditions expérimentales "normales", les particules tournent à une vitesse de l'ordre d'une centaine de radians par seconde. Cet ordre de grandeur est aussi celui de la vitesse de rotation de particules d'une suspension soumise à un taux de cisaillement dans une expérience de rhéologie typique. Cette constatation nous a incités à étudier l'influence de la rotation de Quincke sur la rhéologie d'une suspension. Il est en effet fort à parier que les particules en rotation sous l'action du champ électrique pourront jouer le rôle de micromoteurs et être capables d'entraîner le fluide qui les entoure, abaissant ainsi la viscosité apparente de la suspension. Ce sont ces résultats que nous présentons ici. La première partie de notre papier est dédiée à la modélisation de la rotation de Quincke et à la prédiction de la vitesse de rotation des particules en présence d'un cisaillement. Cette vitesse connue, nous présentons le modèle qui nous permet d'en déduire la baisse de viscosité apparente. Dans la section 3, nous présentons les expériences que nous avons réalisées, en géométrie de Couette cylindrique et en écoulement capillaire. Dans la partie suivante (section 4), nous confrontons les résultats expérimentaux à nos prédictions. Nous montrons également que, sous l'effet conjugué du champ électrique et du cisaillement, la suspension se structure en bandes perpendiculaires à la vorticité.

2. Modélisation de la baisse de viscosité induite par la rotation de Quincke

2.1 Rotation de Quincke en absence de cisaillement.

La particule, soumise au champ électrique continu E, subit un couple électrique moteur, $\Gamma^{E} = PXE$, qui trouve son origine dans l'inclinaison du dipôle par rapport au champ électrique, et un couple visqueux résistant, $\Gamma^{H} = -\alpha \Omega$, où Ω est la vitesse angulaire de la particule et $\alpha = 8\pi \eta a^{3}$ son coefficient de friction visqueuse. En régime stationnaire, ces deux couples s'équilibrent :

$$\Gamma^{\rm E} + \Gamma^{\rm H} = \mathbf{0} \tag{1}$$

La partie retardée du dipôle obéit à une équation de relaxation [2] :

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{\Omega} \wedge \mathbf{P} - \frac{1}{\tau_M} \left(\mathbf{P} - \left(\chi_0 - \chi_\infty \right) \mathbf{E} \right)$$
(2)

où τ_M est le temps de relaxation du dipôle (temps de Maxwell) :

$$\tau_M = \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2\gamma_1 + \gamma_2} \tag{3}$$

avec γ_1 et γ_2 les conductivités du liquide et de la particule, et ε_1 et ε_2 leur constante diélectrique. χ_0 et χ_{∞} sont les coefficients de polarisation de la particule à basses et hautes fréquences, respectivement :

$$\chi_0 = 4\pi\varepsilon_1 a^3 \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\gamma_2 + 2\gamma_1} \quad \text{et} \quad \chi_\infty = 4\pi\varepsilon_1 a^3 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \tag{4}$$

D'après l'Eq. (2), si $(\chi_0 - \chi_\infty) < 0$, le dipôle est en sens inverse du champ appliqué. Ceci est une condition nécessaire à l'apparition de la rotation de Quincke.

En résolvant les équations couplées (1) et (2), nous obtenons la vitesse angulaire de la particule :

$$\Omega = 0 \text{ pour } E < E_c$$

$$\Omega = \frac{1}{\tau_M} \sqrt{\left(\frac{E}{E_C}\right)^2 - 1} \text{ pour } E > E_c \tag{5}$$

où E_C est le champ seuil de rotation, défini par :

$$E_C = \sqrt{\frac{-\alpha}{\tau_M \left(\chi_0 - \chi_\infty\right)}} \tag{6}$$

Remarquons en premier lieu que la vitesse de rotation de la particule est indépendante de sa taille, puisque les deux couples électriques et visqueux varient comme le volume de la particule. Nous pourrons ainsi étudier la rotation de Quincke sur des objets microscopiques ou macroscopiques.

Par ailleurs, lorsque la particule se met en rotation, elle le fait autour de n'importe quel axe perpendiculaire à la direction du champ. Ainsi, si au lieu d'une particule isolée, nous considérons une assemblée de particules, elles tourneront toutes dans des directions différentes et la moyenne de leur vitesse de rotation sera nulle. Cependant, si conjointement à l'application du champ, un cisaillement est présent, la direction de la vorticité sera une direction privilégiée pour la rotation des particules. C'est ce que nous montrons dans la section suivante.

2.2 Rotation de Quincke en présence d'un cisaillement.

En présence d'un cisaillement, l'équation de relaxation du dipôle demeure inchangée et seule l'expression du couple hydrodynamique subi par une particule est modifiée. Elle devient :

$$\Gamma^{\rm H} = -\alpha (\Omega - \Omega_0) \tag{7}$$

où Ω_0 est la vorticité du fluide environnant la particule.

Les vitesses Ω et Ω_0 fixent le taux de cisaillement moyen dans la suspension qui contient une fraction volumique de particules ϕ :

$$\frac{\dot{\gamma}}{2} = \phi \Omega + (1 - \phi) \Omega_0 \tag{8}$$

Dans le cas stationnaire, la projection des Eqs. (1) et (2) sur les axes définis sur la Figure 2 donne le système d'équations suivant :

$$0 = -\Omega P_z P_y / \tau_M$$

$$0 = \Omega P_y - (P_z - (\chi_0 - \chi_\infty) E) / \tau_M$$

$$0 = -\alpha (\Omega - \Omega_0) + P_y E$$

(9)



Fig. 2 : particule en présence d'un cisaillement

Le système d'équations (9) conduit à une équation du troisième degré pour la vitesse angulaire normalisée d'une particule ($X = \Omega \tau_{M}, X_0 = \Omega_0 \tau_M$) :

$$X^{3} - X_{0}X^{2} + \left\{1 - \left(\frac{E}{E_{c}}\right)^{2}\right\}X - X_{0} = 0$$
 (10)

Cette équation donne trois solutions pour la vitesse angulaire de la particule : une correspondant à une rotation de la particule dans le sens de la vorticité, les deux autres à une rotation en sens inverse. Nous avons montré [3] que seule la première d'entre elles était stable. Par conséquent, nous considérerons dans toute la suite que l'ensemble des particules tournent dans le sens de la vorticité.

2.3 Prédiction de la viscosité de la suspension et calcul du débit à travers un capillaire rectangulaire

Pour relier la viscosité à la vitesse de rotation des particules, nous utilisons un modèle proposé par Brenner [4].

$$\eta = \eta_0(\phi) + \eta_r(\phi)$$
(11)
avec $\eta_0(\phi) = \eta_l \frac{1 + \frac{3}{2}\phi}{1 - \phi} ; \quad \eta_r(\phi) = \eta_l \frac{\frac{3}{2}\phi}{1 - \phi} \frac{\frac{\dot{\gamma}_2 - \Omega}{\dot{\gamma}_2}}{\frac{\dot{\gamma}_2}{1 - \phi}}$

Le calcul du débit en fonction de la perte de charge à travers le capillaire sera fait en négligeant l'influence

des parois transversales (écoulement 2D) :

$$v = v \mathbf{e}_{\mathbf{y}}; \nabla v_{y} = \frac{\partial v_{y}}{\partial z} \mathbf{e}_{\mathbf{z}}$$
 (12)

3. Mesures rhéologiques

3.1 La suspension.

Les suspensions que nous étudions sont constituées de particules de PMMA dispersées dans un liquide diélectrique. La taille des particules est centrée sur 70 μ m; nous n'avons pas étudié la polydispersité puisque, a priori, la rotation de Quincke est indépendante de la taille des particules utilisées. La constante diélectrique des particules est égale à 2,6 ϵ_0 . Leur conductivité est beaucoup plus petite que celle du liquide suspendant ; par conséquent, nous les considérerons isolantes dans la suite. Dans les expériences que nous présentons ici, la fraction volumique de particules est égale à 10 %.

Pour que le liquide suspendant ait la même densité que les particules, nous réalisons un mélange d'une huile de transformateur, le Dielec, et d'une huile chlorée, l'Ugilec (Elf Atochem). La viscosité du mélange a été mesurée égale à 12 cP. La conductivité du liquide est contrôlée par addition d'AOT (di-éthylhexyl-sulfosuccinate de sodium). Dans les expériences que nous présentons ici, la conductivité varie de 1,8 10^{-8} S/m à 8 10^{-8} S/m. L'introduction d'AOT ne modifie que très faiblement la constante diélectrique qui, dans les deux cas, est égale à 3.7 ε_0 .

3.2 Cisaillement simple

Nos premières expériences ont consisté à étudier l'effet de l'électrorotation sur le comportement rhéologique d'une suspension soumise à un cisaillement simple, en géométrie de Couette cylindrique. Nous avons utilisé un rhéomètre Carrimed CSL 100. Le cylindre externe est immobile tandis qu'un couple est appliqué sur le cylindre interne et sa vitesse mesurée. Les cylindres séparés d'un millimètre servent aussi d'électrodes ; ils sont en verre recouvert d'ITO, afin de les rendre conducteurs tout en permettant d'observer la suspension contenue dans le gap. Le cylindre externe, isolé du reste du rhéomètre, est porté à un potentiel élevé, tandis que le cylindre interne est relié à la masse par l'intermédiaire d'une électrode baignant dans une cuve de mercure placée au sommet de son axe de rotation.

La Figure 3 présente les résultats que nous obtenus avec une suspension dont le liquide avait une conductivité de $1,8 \ 10^{-8}$ S/m et montre clairement

une baisse tout à fait importante de la viscosité apparente de la suspension.



Fig. 3 : Viscosité apparente d'une suspension de particules de PMMA (10 %) dans un mélange huile de transformateur/Ugilec (σ = 1,8 10⁻⁸ S/m) pour E = 0 (\blacktriangle), E = 1570 V/mm (\blacktriangledown ,--), E = 1960 V/mm (\blacksquare ,-..-,), E = 2350 V/mm (\diamondsuit ,)

3.3 Le montage capillaire



Fig. 4 : Montage de rhéométrie capillaire

Le comportement rhéologique de la suspension a aussi été caractérisé en écoulement capillaire. Le capillaire est constitué de deux électrodes semitransparentes (verre recouvert d'ITO), séparées par un film polymère d'un millimètre d'épaisseur dans lequel a été gravé un canal de 15 mm de large. Les pertes de charge sont mesurées au moyen d'un capteur différentiel de pression, placé loin des zones d'entrée et de sortie du capillaire.



Figure 5 : Variation du débit par unité de largeur en fonction de la perte de charge dans le capillaire

Le débit est obtenu grâce à une balance électronique reliée à un ordinateur (Fig. 4). La Figure 5 montre l'augmentation de débit causée par l'application du champ sur une suspension de particules de PMMA ($\phi = 10$ %), dispersées dans un mélange dont la conductivité est 8 10⁻⁸ S/m.

4. Discussion des résultats

Les expériences menées en cisaillement simple, comme celles réalisées à l'aide du capillaire, démontrent la possibilité de réduire de façon très importante la viscosité apparente d'une suspension en la soumettant à un champ électrique qui met en rotation ses particules. La baisse de viscosité mesurée expérimentalement peut atteindre, dans les conditions optimales, un ordre de grandeur. Ces résultats sont extrêmement encourageants, d'autant plus que nous n'avons, pour l'instant, mené aucune étude pour optimiser l'effet. Il est raisonnable de penser qu'un choix judicieux de la fraction volumique ou l'utilisation d'autres matériaux pourra encore accroître l'effet.

Cependant il faut aussi noter que la baisse de viscosité enregistrée expérimentalement est bien inférieure à celle que nous prédisons théoriquement. Nous avons également remarqué, même si ça ne figure pas ici, que le désaccord entre l'expérience et la théorie était d'autant plus grand que la fraction volumique de particules était élevée. Cette observation nous conduit à penser que les interactions entre particules, complètement absentes de notre modèle, contrarient la rotation. On peut se interactions demander si ce sont les hydrodynamiques ou électrostatiques qui jouent un rôle prépondérant. Une réponse partielle à cette question peut être donnée en analysant les résultats que nous avons obtenus en soumettant la suspension à un taux de cisaillement homogène. Il apparaît en effet clairement que c'est à faible taux de cisaillement (où par conséquent les interactions hydrodynamiques sont les moins importantes) que la différence entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux est la plus marquée. On est alors tenté d'attribuer la "remontée" de viscosité à faible taux de cisaillement à l'interaction dipolaire entre particules. Cette interaction est attractive dans la direction des dipôles et peut conduire à une structuration de la suspension et donc à une augmentation de la viscosité (effet électrorhéologique classique).

L'utilisation d'électrodes semitransparentes nous a également permis d'observer que le changement de comportement rhéologique induit par le champ s'accompagnait d'une structuration de la suspension. Il apparaît en effet clairement sur la figure 6 que la suspension se structure en une alternance de feuillets riches et pauvres, en particules dans le plan $V.\nabla V$. Cette photographie a été prise lors des mesures de rhéométrie en géométrie de Couette cylindrique, pour un champ électrique de 1000 V/mm et un taux de cisaillement égal à 105 s⁻¹.



Fig. 6 : Structuration de la suspension en géométrie de Couette cylindrique, E = 1kV/mm, $\dot{\gamma} = 105s^{-1}$

Cette structure est observable pour une plage importante de valeurs de taux de cisaillement, comme en témoigne la Figure 7, où est représentée la variation de la période des bandes avec le taux de cisaillement, pour différentes valeurs de champs appliquées.



Fig. 7 : Période des bandes en fonction du taux de cisaillement

3. Conclusion

Nous avons montré que la rotation de Quincke était un moyen simple et efficace de baisser la viscosité apparente d'une suspension. Nous disposons ainsi d'un fluide adaptatif dont la viscosité peut être contrôlée par application d'un champ électrique. Nos travaux futurs porteront sur la recherche d'un système optimisant l'effet observé et sur la compréhension des structures apparaissant sous l'action conjointe du cisaillement et du champ.

[1] Quincke, G. Ueber Rotationen im constanten electrischen Felde, *Ann. Phys. Chem.*, 59, 417 (1896).

[2] Cebers, A. Some peculiarities of the transfer phenomena in suspensions with internal rotations, *Prikladnaja Matematika i Mechanica*, 42, 673-678 (1978).

[3] Lobry, L., Lemaire, E. Viscosity decrease induced by a DC electric field in a suspension *J. Electrostat.* 47, 61-69 (1999).

[4] Brenner, J. Rheology of two-phase system Ann. Rev. Pluid Mech. 2, 137-176 (1970).

Couplage surfactant-polymère dans une suspension argileuse

A. Benchabane et K. Bekkour

Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, UMR CNRS-ULP 7507 2, rue Boussingaul, 67000 Strasbourg (France)

Résumé : La présente étude fait suite à des travaux antérieurs traitant de la rhéologie de mélanges bentonite-polymèresurfactant [1, 2]. On s'intéresse à l'effet produit par l'addition simultanée d'un surfactant [DodécylSulfate de Sodium (SDS)] et d'un polymère [Caboxy-MéthylCellulose de sodium (CMC)]. Des tests rhéologiques ont montré que le surfactant seul n'intervient qu'au niveau des petites déformations alors que le polymère permet de doper à la fois la viscosité et la viscoélasticité de la suspension de bentonite. Une étude granulométrique a mis en évidence des liaisons ponts assurées par la co-présence de SDS et CMC, en augmentant drastiquement la viscosité, la contrainte seuil et la viscoélasticité de la suspension argileuse.

Mots-clé : Bentonite, DodécylSulfate de Sodium, CaboxyMéthylCellulose de sodium, Couplage surfactant-polymère

1. Introduction

L'ajout d'additifs organiques à des suspensions argileuses présente un grand intérêt industriel en raison de leur capacité à modifier les propriétés colloïdales et rhéologiques de ces suspensions [3]. Par exemple, dans les boues de forage, les interactions entre les additifs organiques et la surface des particules argileuses, ainsi que l'influence de la présence des électrolytes, sur le comportement rhéologique sont des éléments d'importance capitale pour le choix d'un fluide de composition adaptée aux formations forées pour une efficacité optimale, donc des coûts maîtrisés [2].

Ce travail est la continuation de travaux antérieurs traitant de la caractérisation rhéologique de mélanges bentonite-(polymère ou surfactant anioniques) [1,2]. Dans la présente étude, on s'intéresse à l'effet produit sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite par l'addition d'un surfactant [DodécylSulfate de Sodium (SDS)], d'un polymère [Carboxy- MéthylCellulose de sodium (CMC)] ou des deux simultanément. Nous présenterons les résultats d'une étude portant sur les propriétés rhéologiques des mélanges en régimes stationnaire (courbes d'écoulement) et de fluage). transitoire (tests Des mesures granulométriques ont été effectuées afin de tenter d'interpréter les comportements macroscopiques observés.

2. Matériaux et appareillages

L'argile utilisée est une bentonite commerciale. Le polymère est le CMC. C'est un polymère flexible et hydrosoluble de masse molaire 700 kDa. Il est employé, en général, pour stabiliser des particules d'argile. Le surfactant (SDS) est de masse molaire 288,38 g/mol. Il est souvent utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce qui explique sa présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampooings et les dentifrices, ainsi que dans la plupart des détergents. Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été mesurées, à une température maintenue constante à 20°C, à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Carrimed CSL 100), avec une géométrie de mesure de type cône-plan (4 cm, 2°). Afin d'éviter les problèmes d'évaporation au cours des manipulations, le dispositif de mesure a été placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau. Afin de minimiser les effets de glissement aux parois, les surfaces du cône et du plan ont été enduites d'une fine couche de colle en aérosol, puis une fine couche de poudre de bentonite y a été pulvérisée [1,2]. Les mesures granulométriques ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre (MALVERN Mastersizer 2000) pouvant mesurer des diamètres de particules compris entre 0,02 et 2000 µm.

3. Mode opératoire

Pour étudier l'effet de l'ajout du couple SDS-CMC sur le comportement rhéologique d'une suspension d'argile, une suspension de bentonite (sans additif) et des mélanges bentonite-(SDS, CMC et SDS-CMC) à différentes concentrations ont été préparés. La suspension de bentonite sans additif (suspension de bentonite de base) est préparée en dispersant la poudre de bentonite dans de l'eau distillée avec une concentration de 5%. L'homogénéisation est obtenue par agitation magnétique pendant 24 heures. La suspension de base servira de référence pour la comparaison avec les mélanges argile-additifs. Pour préparer les mélanges, on ajoute à la suspension de bentonite de base le surfactant ou le polymère à la concentration voulue et on agite en continu pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Le mélange bentonite-SDS-CMC est obtenu en ajoutant le CMC au mélange bentonite-SDS déià homogénéisé avec une agitation de 24 heures supplémentaires. Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats expérimentaux, toutes les mesures ont été faites sur des échantillons ayant atteint un état d'équilibre structurel. On considère que l'équilibre est atteint lorsque deux courbes d'écoulement

successives (mesurées à 24 heures d'intervalle après 1 heure d'agitation) se superposent. L'état d'équilibre pour toutes les suspensions est obtenu au bout d'une dizaine de jours. Ainsi, toutes les mesures présentées dans cet article sont réalisées sur des mélanges âgés de 15 jours avec une histoire mécanique d'une heure d'agitation quotidienne, après homogénéisation. Avant d'effectuer les mesures (rhéologie et chaque granulométrie), suspension est systématiquement agitée magnétiquement pendant une heure et, pour les mesures rhéologiques, l'échantillon laissé au repos pendant 1 heure, puis 10 minutes sous la géométrie de mesure. Le pH de toutes les suspensions varie entre 9,3 et 10,5.

4. Caractérisation rhéologique

La Figure 1 montre les courbes d'écoulement de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-SDS, -CMC et -SDS-CMC. Les rhéogrammes sont tracés en suivant la même rampe montante de contrainte (0,033 Pa/s). On observe que le surfactant (SDS) ne change pas considérablement le comportement rhéologique de la suspension de base dans la gamme des vitesses de cisaillement étudiées [2].



Fig. 1 : Rhéogrammes de la suspension de base et des mélanges bentonite-(SDS, CMC et SDS-CMC).

L'allure des courbes d'écoulement des mélanges bentonite-CMC est proche de celle des solutions de CMC (qu'on ne présente pas ici), avec un comportement à loi de puissance. La viscosité apparente des mélanges est supérieure à celle de la suspension de base. Elle augmente avec la concentration du polymère. On note que le comportement rhéologique du CMC en solution prime sur celui de l'argile en suspension : c'est le polymère qui gouverne le comportement macroscopique de la suspension, quel que soit le mode préparatoire suivi (poudre de bentonite ajoutée à une solution de polymère préalablement préparée [1] ou polymère ajouté à une suspension de bentonite déjà dispersée [2]).

Le troisième mélange présenté sur la Figure 1 est composé comme suit : bentonite + SDS (0,05 %) +

CMC (0,2; 0,5 et 1 %). On remarque que la présence d'une faible quantité de SDS permet d'augmenter la viscosité et la contrainte seuil des mélanges bentonite-CMC d'une manière drastique. Cette augmentation reste stable après une certaine concentration de surfactant. Ceci est confirmé par les courbes de la Figure 2, montrant le comportement viscosimétrique des mélanges bentonite + CMC + SDS à des concentrations de 0,05; 0,2 et 1%.



Fig. 2 : Rhéogrammes des mélanges bentonite-(SDS, CMC) à différentes concentrations.

La rhéométrie en fluage est un outil de choix pour mieux comprendre la structure responsable des comportements rhéologiques et caractériser l'état des interactions argile-surfactant et/ou -polymère, en accédant aux propriétés des dispersions dans des conditions proches de l'état de repos, sans destruction de la structure interne. Pour cela, la mesure de l'effet produit par des forces très faibles, donc non destructives, est indispensable. Les essais de fluage ont été réalisés en appliquant une contrainte constante $\tau = 0.08$ Pa (suffisamment faible pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire) pendant un temps T = 60 s et en enregistrant l'évolution au cours du temps de la complaisance élastique, ou déformation par unité de contrainte, $J(t) = \gamma(t)/\tau$. A t = T, la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la recouvrance.

La Figure 3a montre l'effet du SDS sur les propriétés viscoélastiques de la suspension de bentonite de base. La complaisance J(t) diminue lorsque les concentrations de surfactant sont supérieures à 0,2 %, de même que le temps nécessaire pour le retour à une déformation constante. Ceci est caractéristique de fortes interactions présentes dans 1a microstructure, comparativement la à forte déformation subie par la suspension de bentonite de base et le mélange bentonite-SDS 0,05 % (faibles liaisons inter-particulaires). Donc, à partir d'une concentration critique (entre 0,05 et 0,2 %), l'ajout du surfactant renforce le caractère viscoélastique de la suspension de bentonite, cet effet étant d'autant plus marqué que la concentration en SDS augmente. Cet effet peut être quantifié en calculant le taux de recouvrance ΔJ atteint par la suspension après l'annulation de la contrainte :

$$\Delta J = 100 \frac{J(60) - J(120)}{J(60)} \tag{1}$$



Fig. 3 : Fluage de la suspension de base et des mélanges bentonite-(SDS, CMC et SDS-CMC).

On trouve pour la suspension de base et le mélange bentonite-SDS 0,.05 %, respectivement, $\Delta J \approx 50$ % et $\Delta J \approx 20$ %, caractéristique d'un comportement visqueux, et pour le mélange bentonite-SDS 1 %, près de 90 %, caractéristique d'un solide élastique. Ceci s'explique par la modification de la structure interne du matériau qui devient de plus en plus (formation d'agrégats) en raison rigide de l'augmentation de l'énergie d'interaction [4]. Les courbes de fluage représentées sur la Figure 3b montrent la réponse des mélanges bentonite-CMC. On trouve respectivement $\Delta J \approx 60$ % et $\Delta J \approx 50$ % pour les mélanges à 0,2 et 1 % de CMC. Donc, le polymère ne permet pas d'augmenter le caractère viscoélastique de la suspension de bentonite de base comme le surfactant. Dans ce système, la forte présence de l'énergie dissipée par frottement entre chaînes polyméres fait que les mélanges n'arrivent pas à retrouver la structure initiale durant la période de la recouvrance. Les courbes de fluage bentonite-SDS-CMC sont représentées sur la Figure 3c. A partir d'une faible concentration de surfactant (0.5 %), les mélanges présentent un comportement élastique ($\Delta J \approx 85$ %).

Ce comportement est en parfait accord avec les résultats obtenus en écoulement (Figs. 1 et 2) par l'apparition claire de la contrainte seuil et la forte résistance à l'écoulement en ajoutant le SDS aux mélanges argile-polymère.

5. Mesures granulométriques

tenter d'interpréter les comportements Pour macroscopiques décrits ci-dessus en relation avec la microsctucture, des mesures granulométriques sur tous les mélanges ont été effectuées. Les suspensions argileuses sont composées de particules en interaction, qui ont tendance à former des structures dont la taille varie avec le temps de vieillissement et le cisaillement appliqué. Leurs propriétés rhéologiques dépendent fortement de la structure, de la taille et de la forme des particules de la phase dispersée. Dans un travail antérieur [2], des mesures de diffraction par rayons X ont révélé que la distance interlamellaire d_{001} mesurée sur la suspension de base et les mélanges bentonite-(SDS ou CMC) reste constante, d'environ 13 Å, ce qui signifie que les molécules de surfactant et les chaînes polyméres ne pénètrent pas entre les feuillets d'argile, n'intervenant donc qu'à la surface des particules. Les mesures de granulométrie ont montré que l'addition du surfactant (SDS) ne modifie pas la distribution granulométrique de la suspension de base, alors que les tailles de particules diminuent avec l'ajout de CMC [2]. La Figure 4, représentant les courbes granulométriques de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-(SDS 0,05 et 1 %) et bentonite-(CMC 0,2 et 1 %) confirment bien les résultats précédents.



Fig. 4 : Distribution de tailles des particules pour la suspension de base et les mélanges bentonite-CMC et bentonite-SDS.

La Figure 5 montre l'effet de l'addition simultanée du surfactant et du polymère sur la distribution granulométrique de la suspension de bentonite de base. Les mélanges sont préparés avec une concentration constante de SDS (0,05 %) et des concentrations de CMC de 0; 0,2; 0,5 et 1 %. On remarque que l'ajout du CMC au mélange bentonite-SDS provoque l'apparition d'une nouvelle gamme de particules, de tailles supérieures à celles de la suspension de base. On remarque également que le pourcentage volumique de ces nouvelles grandes particules augmente avec la concentration du polymère. Ceci est aussi vérifié sur les mélanges bentonite + SDS + CMC (0,2 et 1 %). Il s'agit donc des mêmes particules (bentonite-SDS) interconnectées par les chaînes polyméres du CMC. Plus le pourcentage du polymère augmente, plus les réseaux formés par les particules interconnectées sont denses, ce qui pourrait expliquer la distribution granulométrique observée sur la Figure 5 et la forte résistance au cisaillement observée lors des tests d'écoulement (Figs. 1 et 2) et des tests de fluage (Fig. 3c).



Fig. 5 : Distribution de tailles des particules pour la suspension benntonite-SDS 0,05 et leurs mélanges avec 0,2 ; 0,5 et 1 % de CMC.

Ce type de réseaux de particules interconnectées par le couple polymère-surfactant a été l'objet d'études essentiellement physico-chimiques qu'on trouve dans la littérature scientifique. Les travaux déjà publiés portent surtout sur des polymères généralement non ioniques (mélanges kaolinite-SDS-PolyVinylPyrrolidone et kaolinite-SDS-HydroxyPropylCellulose [5]), ou anioniques (étude de la floculation et l'asséchage des suspensions de kaolin par le polyacrylamide en présence de SDS [6]). Dans notre cas, les mesures granulométriques ont mis en évidence l'existence de réseaux de floculats formés par les particules gonflées de montmorillonite, interconnectées par le polymère (CMC) et le surfactant (SDS).

Le pH des mélanges étudiés étant autour de 10, les bords et les faces des particules de bentonite sont tous deux chargés négativement [7]. En raison de la nature anionique du surfactant et du polymère, les interactions responsables du réseau décrit précédemment peuvent être dues à des échanges de protons entre parties anioniques, à des liaisons hydrogène ou à des ponts électrostatiques établis par les cations existant au début dans la bentonite.

6. Conclusion

Dans la présente étude, nous avons étudié l'effet de l'addition simultanée d'un surfactant (SDS) et d'un polymère flexible (CMC), tous deux anioniques, sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite. Des mesures rhéologiques en écoulement et en fluage ont permis d'établir que le surfactant seul n'intervenait qu'au niveau des petites déformations, comme un agent rigidifiant, alors que le polymère seul permet de doper à la fois la viscosité et la viscoélasticité de la suspension de base. Lorsque l'on ajoute simultanément les deux additifs dans la suspension argileuse, on remarque que la viscosité, la contrainte seuil et la viscoélasticité augmentent considérablement. Ceci à partir d'une concentration très faible de SDS (0,05 %). Au-delà de cette concentration, le comportement rhéologique des mélanges bentonite-SDS-CMC demeure stable pour une concentration de polymère constante.

L'étude granulométrique a mis en évidence des liaisons ponts (formant des floculats) assurées par la co-présence de SDS et de CMC, ce qui explique le changement drastique du comportement rhéologique observé sur la suspension argileuse. Nous avons expliqué la formation de ce réseau (particules solides -chaînes polyméres-surfactant) par les inter-actions, favorisées par la nature structurelle des additifs organiques et les surfaces des particules de bentonite, sous forme de liaisons hydrogène, d'échanges de proton ou de ponts cationiques.

Références

[1] A. Benchabane, K. Bekkour. Etude de l'effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspension de bentonite. *39ème Colloque Annuel du GFR*, Mulhouse, 201-205 (2004).

[2] A. Benchabane, K. Bekkour. Effets de la nature structurelle des additifs anioniques sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. *17ème Congrès Français de Mécanique*, Troyes, (2005).

[3] P.F. Luckham, S. Rossi. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 82, 43-92 (1999).

[4] T. Yalçin, A. Alemdar, Ö. I. Ece, N. Güngör. The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants. *Mater. Lett.*, 57, 420-424 (2002).

[5] S. Shimabayashi, T. Uno, M. Nakagaki. Formation of a surface complex between polymer and surfactant and its effect on the dispersion of solid particles. *Colloids Surf. A*, 123-124, 283-295 (1997).

[6] L. Besra, D. K. Sengupta, S. K. Roy, P. Ay. Studies on flocculation and dewatering of kaolin suspensions by anionic polyacrylamide flocculant in the presence of some surfactants. *Int. J. Miner. Process.*, 66, 1-28 (2002).

[7] E. Tombácz, M. Szekeres. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay Sci.*, 27, 75-94 (2004).

Analyse du comportement rhéologique du polyamide 12 en vue d'une modélisation thermomécanique du procédé d'extrusion de tubes

A. Carin¹, A. Guyomard¹, J.-M. Haudin¹, M. Vincent¹, C. Peiti¹ et G. Bellet²

¹ Ecole des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635, BP 207, 06940 Sophia Antipolis, France

² Arkema, Cerdato, 27470 Serquigny, France

Résumé : Lors de l'extrusion de tubes en polyamide 12 (PA12), le polymère subit une série de sollicitations mécaniques (étirage, frottement), combinées à un refroidissement plus ou moins violent dans l'épaisseur. Ce chargement thermomécanique, défini par les conditions d'extrusion, est de première importance pour la détermination de la structure finale des tubes, car il influence particulièrement la formation des contraintes résiduelles, ainsi que le niveau d'orientation macromoléculaire au sein du tube. Dans le but de prédire et de modéliser au mieux le développement de structure du polymère au cours du procédé et d'en expliquer les propriétés finales, une modélisation thermomécanique a été entreprise. Celle-ci prend en compte le caractère viscoélastique du polymère selon un modèle de Maxwell multimode. Une caractérisation rhéologique approfondie a donc été effectuée dans le but d'apporter des données d'entrée au modèle. Le PA12 n'étant rhéologiquement simple que dans le domaine fluide, les coefficients de glissements horizontaux du fluide et du solide, ainsi que le coefficient de glissement vertical du solide ont été déterminés. Puis, les valeurs de chacun des éléments de Maxwell (couples module / temps de relaxation) ont été calculés pour les domaines fluide et solide.

Mots-clé : PA12, Viscoélasticité, Eléments de Maxwell, Modèle thermomécanique

1. Introduction

La mise en forme de tubes en PA12 nécessite une phase de calibration pour donner au produit les dimensions souhaitées. Cette phase combine un refroidissement violent et un étirage, qui génèrent un chargement thermomécanique à l'origine d'une orientation moléculaire importante et de contraintes résiduelles [1,2]. Ces deux aspects structuraux influencent largement les propriétés mécaniques des tubes [3]. La modélisation du développement de structure lors de la calibration est donc de première importance.

Plusieurs études ont trait à la modélisation thermique ou thermomécanique du procédé d'extrusion de tubes. L'aspect thermique s'appuie généralement sur une résolution de l'équation de la chaleur par différences finies [4] et la composante mécanique prend en compte le caractère viscoélastique du polymère selon un modèle de Maxwell multimode [2]. Ce dernier point nécessite une connaissance complète de la rhéologie du polymère, dans le fluide et le solide.

Notre étude est la première étape d'un travail de modélisation du procédé d'extrusion de tubes qui s'appuiera sur les travaux de Parant [2]. Dans un premier temps, nous présenterons plus en détail son modèle afin d'identifier les caractéristiques du produit nécessaires à la modélisation. Puis, nous chercherons à apporter les données d'entrée rhéologiques du PA12 qui seront utilisées par la suite. Nous nous attacherons à déterminer les coefficients de glissement et les éléments de Maxwell propres au PA12, dans les domaines fluide et solide.

2. Modèle thermomécanique

Le modèle utilisé s'appuie sur une méthode de tranches utilisant les différences finies explicites.

2.1 Aspect thermique

L'aspect thermique est traité selon un modèle 1D newtonien non isotherme (THERM[®]) : ce modèle décrit le champ de température dans le plan (r, z), par résolution de l'équation de la chaleur. Les principales hypothèses du modèle sont les suivantes :

- le régime thermique est stationnaire, d'où $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$;

- les variations de température sont négligées dans la circonférence du tube, ce qui entraîne $\partial T = \partial^2 T$

$$\frac{\partial I}{\partial \theta} = \frac{\partial I}{\partial \theta^2} = 0;$$

- l'écoulement se faisant suivant la direction z, la convection selon r et θ est négligée ;

- la dissipation visqueuse est négligée.

2.2 Aspect mécanique

Les hypothèses cinématiques sont telles que le champ de vitesse s'exprime par $v(r, \theta, z) = (u(r), 0, z)$ w(r, z)). A chaque pas de calcul, un incrément de contrainte $\Delta \sigma$, fonction des forces extérieures (étirage, frottement) et du refroidissement (variation de volume spécifique), est évalué. Pour prendre en compte le caractère viscoélastique du polymère, un incrément $\Delta \sigma_R$ correspondant aux contraintes relaxées à la température considérée est déduit de l'incrément précédent. La somme de l'ensemble des incréments calculés à chaque pas de calcul permet de remonter aux contraintes résiduelles et à l'orientation. Le calcul de $\Delta \sigma_R$ nécessite la connaissance des coefficients de glissements a_{TF} du fluide, a_{TS} et c_{TS} du solide, et des éléments de relaxation de Maxwell.

2.3 Modèle de Maxwell

2.3.1 Etat fluide

Dans le modèle de Maxwell, le comportement du polymère à l'état fluide est représenté par une distribution de temps de relaxation. Le modèle monomode met en série un ressort avec un amortisseur : le ressort représente la partie élastique du module (loi de Hooke : $\sigma = \varepsilon E$) et l'amortisseur la partie visqueuse du module (loi de Newton : $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$). Le modèle multimode rajoute des temps de relaxations en scindant l'élément de Maxwell initial en une distribution parallèle d'éléments (Fig. 1).



Fig. 1 : Modèle et équations de Maxwell multimode

Le module de relaxation G(t) s'écrit alors, en fonction des couples module/temps de relaxation (G_i, τ_i) :

$$G(t) = \sum_{1}^{N} G_i \exp(\frac{-t}{\tau_i})$$
(1)

2.3.2 Etat solide

A l'état solide, le modèle monomode est celui de Zener : un ressort de module G_r est mis en parallèle avec l'élément du modèle de Maxwell monomode.

Le modèle multimode consiste à scinder cet élément en une distribution parallèle d'éléments de Maxwell (Fig. 2).



Fig. 2 : Modèles de Zener et de Maxwell multimodes pour l'état solide et équations correspondantes

Le module G(t) s'écrit alors :

$$G(t) = G_r + \sum G_i \exp(\frac{-t}{\tau_i})$$
(2)

Pour déterminer un spectre de relaxation discret de G(t) dans les domaines fluide et solide, il faut évaluer les couples (G_i, τ_i) en partant du temps le plus long jusqu'au temps le plus court. Il est important d'utiliser un nombre suffisant d'éléments de Maxwell, sinon le comportement présentera des oscillations.

3. Caractérisation rhéologique

3.1 Matériau

Les granulés de PA12 ($T_f = 178^{\circ}$ C, $T_g \approx 45^{\circ}$ C) utilisés sont fabriqués par Arkema. Le grade est spécifique à l'extrusion. Sa masse molaire est de 25700 g/mol en nombre et de 47700 g/mol en poids. Ce grade est stabilisé contre la chaleur et la lumière.

3.2 Domaine fluide

La caractérisation rhéologique a été effectuée en cisaillement par rhéométrie oscillatoire plan-plan (RMS Rheometrics). Le diamètre des plateaux est de 25 mm et l'entrefer de 1,5 mm. La déformation imposée est constante (10 %). L'échantillon a été changé à chaque température testée.

3.2.1 Stabilité thermique

Avant toute chose, il faut déterminer le domaine de stabilité thermique du PA12. A une température donnée et pour une fréquence de 1 rad/s, les modules sont mesurés en fonction du temps, à déformation constante. La durée de stabilité thermique (t_s) du polymère correspond au temps au bout duquel le module varie de plus de 10 % par rapport à sa valeur initiale. Ces expériences ont été menées à 190°C, 210°C et 230°C.

3.2.2 Identification des paramètres influents

Les propriétés des pastilles de PA12 utilisées en rhéométrie varient selon leurs conditions principaux Les d'élaboration. paramètres à considérer sont : le temps et le mode d'étuvage des granulés (avec ou sans vide), le temps et la température de presse, le mode de refroidissement à l'intérieur de la presse (lent en laissant refroidir naturellement la presse, ou rapide à l'aide d'un circuit de refroidissement d'eau). Les évolutions de t_S et du module G^* en fonction des conditions c'est d'élaboration nous ont montré que principalement le mode de refroidissement et le mode d'étuvage qui influent sur G^* et t_s . Un refroidissement rapide diminue t_S et un étuvage sous vide augmente G^* (déplacement de l'équilibre de polycondensation).

3.2.3 Mise en place d'un protocole

A la suite de ces essais, un protocole expérimental a été mis en place, compromis entre une stabilité thermique suffisante et des conditions d'élaboration se rapprochant des conditions du procédé. Nous avons choisi de préparer les pastilles à partir de granulés étuvés 3 jours sous vide à 60°C, avec un temps de séjour dans la presse de 15 min, une température de presse de 220°C, et un refroidissement rapide de la presse.

Toutefois, le PA12 n'est pas assez stable en température ($t_s < 300$ s) pour permettre les balayages en fréquence classiques qui nécessitent quelques heures. Nous avons donc travaillé en multifréquence, en nous appuyant sur le principe de superposition de Boltzmann. Chaque onde agit indépendamment et la déformation d'un point dans le matériau est la somme des déformations créées par chaque onde. La durée d'un essai en multifréquence est d'environ 60 s. Le module élastique G', le module visqueux G'' ont été mesurés tous les 5°C pour des températures comprises entre 190 et 230°C, à 1, 2, 4, 8 et 16 rad/s. Les mesures ont été effectuées deux fois.

3.3 Domaine solide

La caractérisation du solide se fait par analyse mécanique dynamique (TRITEC 2000 DAM - Bohlin Instruments). L'échantillon est testé par "flexion encastrée 3 points". La déformation imposée est constante (2 10^{-5}). Les échantillons de PA12 sont élaborés dans les conditions expérimentales décrites auparavant. L'échantillon (parallélépipède, L = 50mm, l = 4mm, e = 2mm) est soumis à une rampe de température de 2°C/min allant de 30 à 138°C. Les fréquences testées sont 1,99, 6,28, 19,85, 62,83 et 198,55 rad/s.

4. Résultats

4.1 Rhéologie du fluide

L'évolution du module en fonction de la température et de la fréquence est présentée en échelle log-log (Fig. 3).



Fig. 3 : Module complexe *G** en fonction de la fréquence aux différentes températures

La courbe maîtresse à la température de référence de 230°C (Fig. 4) s'obtient par glissement horizontal : $a_{TF} = \frac{G^*(T)}{G^*(T_{ref})}.$ Nous en déduisons l'évolution du

coefficient de glissement a_{TF} en fonction de la température. La relation ln a_{TF} vs. 1/T est linéaire (loi d'Arrhenius). L'équation de cette droite permettra d'apporter des données d'entrée au modèle thermomécanique.



Fig. 4 : Courbe-maîtresse du module G^* avec les points calculés à partir du modèle de Maxwell ($T_{ref} = 230^{\circ}$ C)

Les éléments du modèle de Maxwell sont présentés au Tableau 1, à une température de référence de 230°C. A l'aide des valeurs de ces couples, on reconstruit les modules G^* correspondant aux différentes fréquences testées à partir de :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{G_i \theta_i^2 \omega^2}{1 + \omega^2 \theta_i^2}, \quad G''(\omega) = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{G_i \theta_i \omega}{1 + \omega^2 \theta_i^2}$$
(3)

La modélisation est satisfaisante, les points du modèle de Maxwell se superposent à la courbemaîtresse obtenue (Fig. 4).

$\tau_i(s)$	G _i (Pa)
6,40 10 ⁻³	$2,53 \ 10^4$
8,21 10 ⁻³	$4,07\ 10^4$
1,08 10 ⁻²	$7,90\ 10^4$
5,44 10 ⁻²	$6,30\ 10^3$
7,31 10 ⁻²	$4,04\ 10^3$
1,48 10 ⁻¹	$2,17\ 10^3$
4,81 10 ⁻¹	$1,73 \ 10^3$

Tableau 1 : Couples (G_i , τ_i) décrivant le comportement à l'état fluide (T_{ref} = 230°C)

4.2 Rhéologie du solide

La Figure 5 donne l'évolution du module pour le domaine solide.



Fig. 5 : Module complexe *G** en fonction de la fréquence aux différentes températures

Le comportement du polymère n'est pas rhéologiquement simple à l'état solide, et il faut introduire, en plus du coefficient horizontal a_{TS} , un coefficient vertical c_{TS} . Toutefois, la gamme de température étudiée couvre la transition vitreuse (autour de 45°C), et l'évolution des coefficients a_{TS} et c_{TS} est difficilement modélisable : les polynômes de modélisation $a_{TS}(1/T)$ et $c_{TS}(1/T)$ sont de degré trop important (supérieur à 5) pour être intégrés au modèle. D'autre part, le modèle thermomécanique [2] n'a pas été prévu pour prendre en compte la transition vitreuse. En première approximation, nous avons donc réduit le domaine d'étude du solide aux températures comprises entre 90 et 138°C (Fig. 6).



Fig. 5 : Courbe-maîtresse du module G^* avec les points calculés à partit du modèle de Maxwell ($T_{ref} = 230^{\circ}$ C)

Les valeurs du module G^* calculées à partir du modèle de Maxwell et des formules (3) sont présentées (Tableau 2).

$\tau_\iota(S)$	G _i (Pa)		
1,95 10 ⁻³	$3,43 \ 10^7$		
2,12 10-3	$1,01 \ 10^8$		
5,29 10 ⁻³	$3,83 \ 10^8$		
3,42 10-2	$4,75 \ 10^7$		
4,15 10 ⁻¹	9,80 10 ⁷		
2,61	$1,71 \ 10^8$		
1,25 10	$2,38\ 10^8$		
6,81 10	$2,83 \ 10^8$		

Tableau 2 : Couples (G_i, τ_i) décrivant le comportement à l'état solide $(T_{ref} = 100^{\circ}\text{C})$

5. Conclusions et perspectives

La caractérisation rhéologique du PA12 dans les domaines fluide et solide a été réalisée. La connaissance des paramètres de Maxwell va permettre de décrire le comportement viscoélastique du polymère au cours du refroidissement. Deux perspectives majeures sont maintenant à envisager. Une caractérisation rhéologique complémentaire visera à raccorder les états fluide et solide par une loi de mélange dépendant de l'évolution de la cristallinité [2]. Par ailleurs, des simulations numériques seront menées à deux niveaux, afin d'expliquer la forte orientation observée à la surface des tubes [1,3]. Tout d'abord, nous déterminerons la carte de température dans l'épaisseur du tube au cours du procédé. Puis, nous nous servirons du thermomécanique pour expliquer modèle et quantifier la formation et le transfert de contraintes en peau lors de la calibration.

6. Références

1. Carin A., Haudin J.-M., Vincent M., Monasse B., Bellet G., Amouroux N., Calibration de tubes extrudés en Polyamide 12. Relations entre procédé, orientation moléculaire, état de surface et propriétés mécaniques, *Proceedings 40ème Congrès du GFR 40* (2005).

2. Parant, O. *Etude expérimentale et calcul des contraintes résiduelles dans des tubes extrudés en polyéthylène*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (2002).

3. Carin A., Haudin J.-M., Vincent M., Monasse B., Bellet G., Amouroux N., External calibration in PA12 tube extrusion – Part II, *Intern. Polym. Proc.*, 20, 3 (2005).

4. Cotto, D. *Etude de la fabrication de films de polypropylène par extrusion et refroidissement sur rouleau thermostaté*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (1984)

Relation structure/procédé/propriétés finales de matériaux élaborés par rotomoulage

E. Pérot^{1,2}, J.-D. Muller¹ et A. Maazouz¹

¹LRPP, ERT n°10, Site de plasturgie de l'INSA de Lyon, BP 807, 01108 Oyonnax – France <u>abderrahim.maazouz@insa-lyon.fr</u>

² Pôle Européen de Plasturgie, 2 rue Pierre et Marie Curie, 01100 Bellignat – France

Résumé : L'objectif de ce travail est d'établir des relations entre la structure du polymère, les paramètres du procédé et les propriétés finales. Tout d'abord, une caractérisation approfondie du matériau nous a permis de relier sa structure moléculaire avec ses propriétés rhéologiques. Ensuite, le phénomène de coalescence a été modélisé en utilisant une méthode originale pour mesurer l'énergie de surface du polymère à l'état fondu. Enfin, les défauts des pièces rotomoulées avec la machine de laboratoire ont été analysés (bulles, vagues, porosités) et mis en relation avec les propriétés du matériau.

Mots-clé : Rotomoulage, Propriétés rhéologiques, Coalescence, Energie de surface

1. Introduction

Le rotomoulage est un procédé de transformation qui permet principalement la réalisation de pièces creuses de grandes dimensions, sans reprise, ni lignes de soudure. Durant le processus de mise en œuvre, le matériau polymère subit différentes transformations physiques : la fusion, la coalescence des particules, la densification à l'état fondu et la solidification. La compréhension des mécanismes qui régissent les évolutions morphologiques et structurales du matériau pourrait expliquer les défauts qui apparaissent dans les pièces finales. Les recherches publiées dans la littérature au sujet de la coalescence [1], de la densification [2] et des propriétés finales des pièces rotomoulées [3] prennent rarement en compte toutes les étapes du procédé, du début à la fin, c'est à dire des propriétés du matériau initial à celles des pièces finales. C'est l'objectif du travail qui est présenté dans cet article.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux utilisés

Trois grades commerciaux de copolymère éthylènepropène (C1, C2 et C3) ont été utilisés sous forme de poudre et de microgranulés. Les matériaux ont été fournis par Borealis[®]. Pour le copolymère C2, nous disposons de trois poudres de granulométrie différente (poudre fine C2a; poudre de taille moyenne C2b; poudre grossière C2c) et d'un échantillon de microgranulés (C2d). C1 et C3 ont la même granulométrie que C2b.

2.2 Caractérisation des matériaux

La température et l'enthalpie de fusion, ainsi que le taux de cristallinité, ont été déterminés par analyse enthalpique différentielle (DSC). Les masses

moléculaires et les indices de polymolécularité ont été mesurés par chromatographie par exclusion stérique (SEC). La composition des matériaux et leur indice de "blockiness" ont été analysés par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (NMR).

2.3 Propriétés rhéologiques

Les expériences rhéologiques ont été menées en utilisant un rhéomètre scientifique ARES[®], contrôlé en déformation, avec une géométrie de plateaux plan-plan. La dégradation du polymère a été évitée en ayant un balayage continu d'azote dans le four. Les viscosités newtoniennes ont été obtenues en appliquant le modèle de Yasuda-Carreau qui décrit parfaitement le comportement rhéologique de nos matériaux.

2.4 Energie de surface

Dans la littérature, la méthode de la goutte pendante est habituellement utilisée pour mesurer l'énergie de surface d'un polymère à l'état fondu [4]. Dans notre cas, l'énergie de surface a été déterminée par la méthode de la goutte posée, avec l'appareil Digidrop[®] de chez GBX[®]. Les expériences ont été réalisées à différentes températures et sous différentes atmosphères (air et argon).

2.5 Coalescence

Les expériences pour l'étude de la coalescence ont été menées sur un système que nous avons conçu et qui est composé d'une platine chauffante régulée, d'un microscope optique et d'une caméra scientifique. Les mesures étaient réalisées sur deux particules posées sur une lame de verre, avec des conditions de température isothermes et anisothermes. A un intervalle de temps défini, des images des particules étaient prises pour obtenir l'évolution du rapport adimensionnel des rayons x/roù x est la demi-longueur de la jonction entre les deux particules et r est le rayon moyen des deux particules [5]. Ensuite, un programme fait sous Matlab[®] nous permet de comparer automatiquement les résultats expérimentaux avec les modèles de coalescence de Pokluda et al. [6].

2.6 Essais de rotomoulage

Une machine de rotomoulage de laboratoire va-etvient Rotoline[®] a été utilisée pour réaliser des pièces parallélépipédiques de dimensions 250 x 250 x 100 (en mm). Le système d'acquisition de températures en temps réel Datapaq[®] a été utilisé pour mesurer, pendant le cycle de mise en œuvre, les températures à différents endroits : intérieur du four, surface externe du moule, cœur de la matière, intérieur du moule.

2.7 Défauts des pièces rotomoulées

Les homogénéités d'épaisseur des pièces rotomoulées on été contrôlées sur une machine à mesurer tridimensionnelle. La rugosité intérieure et l'ondulation ont été déterminées grâce à un rugosimètre Perthen[®]. Les bulles ont été quantifiées par des mesures de densité. Les porosités sur la surface externe ont été observées avec un microscope optique.

3. Principaux résultats et discussion

3.1 Caractéristiques des matériaux

Toutes les caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le Tableau 1.

	C1	C2	C3
Mn (kg/mol)	53	48	35
Mw (kg/mol)	364	276	272
Indice de polymolécularité	6,9	5,8	7,8
% d'éthylène (% en masse)	10	10	11
Indice de "blockiness"	0,33	0,41	0,40
Température de fusion (°C)	169	168	169
Enthalpie de fusion (J/g)	84	84	85
Taux de cristallinité (%)	39	39	39
Viscosité newtonienne (Pa.s) à 230°C	2035	770	650
Temps de relaxation (s) à 230°C	3,1	0,2	0,4
Energie d'activation (kJ/mol)	38	36	41

Tableau 1 : Caractéristiques des matériaux

Les résultats de DSC montrent que les propriétés thermiques sont identiques pour les trois copolymères. La spectroscopie NMR fait apparaître que les trois matériaux sont des copolymères blocs et que leur composition est très proche. D'après les résultats de la SEC, les masses molaires en masse des trois copolymères diffèrent. Nous pouvons conclure de cette caractérisation physico-chimique que, pour nos matériaux, seules les masses moléculaires varient.

3.2 Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques (G', G'' et η^*) ont été mesurées en fonction de la pulsation de fréquence à différentes températures entre 180°C et 250°C pour les trois copolymères. L'évolution des viscosités dynamiques complexes en fonction de la pulsation de fréquence est représentée sur la Figure 1, pour les trois matériaux, à 230°C.



Fig. 1 : Evolution de la viscosité en fonction de la fréquence, à 230°C, sous azote, pour les 3 copolymères.

Ces données expérimentales rhéologiques nous ont permis de tracer les courbes maîtresses et d'obtenir les énergies d'activation et les viscosités newtoniennes, obtenues par le modèle de Yasuda-Carreau [7]. Les temps de relaxation ont été calculés par la méthode Cole-Cole (Tableau 1).



Fig. 2 : Evolution de la viscosité newtonienne en fonction de la température, pour les 3 copolymères.

L'évolution des viscosités newtoniennes est tracée en fonction de la température sur la Figure 2. Elles sont en accord avec les masses moléculaires. En effet, C1 a une viscosité plus élevée que C2 et C3, qui ont des viscosités très proches, comme le sont leurs masses moléculaires. Ce graphique (Fig. 2) nous a permis d'obtenir, pour chaque copolymère, les valeurs numériques de l'évolution de la viscosité newtonienne en fonction de la température. Nous avons donc pu inclure ces fonctions numériques dans le modèle de coalescence, quand les conditions ne sont pas isothermes, comme c'est le cas pendant le cycle de rotomoulage.

3.3 Energie de surface

Avant de déterminer l'énergie de surface des polymères à l'état fondu, les caractéristiques du support (dans notre cas, PTFE) ont été mesurées à température ambiante, puis extrapolées à des températures plus élevées. Les mesures d'énergie de surface des polymères ont été réalisées, selon la méthode de la goutte posée, entre 180°C et 210°C, car, à des températures plus hautes, la stabilité n'est jamais atteinte. La Figure 3 présente l'évolution de l'énergie de surface en fonction de la température, pour les trois copolymères.



Fig. 3 : Evolution de l'énergie de surface en fonction de la température, pour les 3 copolymères.

Ce graphique montre que l'énergie de surface des polymères varie de façon linéaire avec la température. Les coefficients de variation linéaire correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature pour des copolymères comparables, avec la méthode de la goutte pendante. La variation de la tension de surface des polymères fondus est donc peu importante, contrairement à la viscosité. Toutefois, nous avons pu inclure ces fonctions numériques dans le modèle de coalescence.

3.4 Etude de la coalescence

La Figure 4 présente des photos prises pendant la coalescence de deux particules de C2b, ainsi que le traitement de ces images, en fonction du temps. Nous pouvons souligner que le temps de coalescence est en accord avec les résultats expérimentaux exposés dans la littérature [8].

L'évolution du rapport des rayons en fonction du temps, pendant la coalescence, est représentée sur la Figure 5, pour les trois copolymères. Sur cette même figure, l'évolution prédite par le modèle de Bellehumeur est représentée.

La vitesse de coalescence a été calculée pour chaque polymère et nous avons constaté que, plus la viscosité est élevée, plus la vitesse de coalescence est faible. Nous pouvons remarquer sur la Figure 5 que le modèle de Bellehumeur surestime la vitesse

de coalescence, par rapport à nos données expérimentales. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette différence. En effet, la platine chauffante dans laquelle nous posons les deux particules chauffe les grains principalement par leur support. Il existe donc un gradient de température entre la base et le sommet de la particule. Par ailleurs, nous pouvons souligner qu'il en existe aussi dans le moule pendant le procédé de un rotomoulage. Mais les expériences qui ont validé le modèle de Bellehumeur ont été réalisées avec les deux particules placées entre deux lames de verres chauffées. Bien que, dans la littérature, l'influence de la deuxième lame de verre soit dite négligeable, nos résultats expérimentaux montrent le contraire.



Fig. 4 : Images et leur traitement, pour deux particules de C2b coalesçant.



Fig. 5 : Evolution du rapport des rayons en fonction du temps, pour les 3 copolymères.

3.5 Propriétés finales des pièces rotomoulées

La Figure 6 présente un exemple de courbes de température obtenues avec le système d'acquisition en temps réel Datapaq[®]. Pour toutes les expériences, le même cycle a été programmé : 12 minutes de chauffe, 12 minutes de stabilisation et 30 minutes de refroidissement, avec des vitesses de rotation de 4 tr/min pour l'axe secondaire et 5 tr/min pour l'axe principal. Ce cycle est long, mais il n'a pas encore été optimisé.



Fig. 6 : Températures enregistrées au cours d'un cycle de rotomoulage, pour C2d.

D'après les courbes de températures enregistrées, la température maximale atteinte par la matière n'a jamais dépassée les 240°C. Les pièces obtenues ont donc un très joli aspect. Avec nos matériaux, nous n'avons pas observé de défaut de porosités sur la surface externe des pièces.

L'influence de la forme des particules sur les défauts des pièces finales (bulles, rugosité et ondulation interne) a été étudiée. Des pièces réalisées avec des microgranulés ont été comparées avec des pièces faites à base de poudre. Nous avons pu constater que l'utilisation de microgranulés engendrait moins de bulles que la poudre, mais que ces bulles étaient plus grosses. De plus, la surface interne obtenue avec des microgranulés a une rugosité moyenne et une profondeur d'ondulation beaucoup plus faibles que dans le cas de la poudre.

L'effet de la viscosité sur les défauts des pièces a été analysé. En effet, plus la viscosité est élevée, plus les bulles sont nombreuses. Ceci peut être expliqué par le fait que la coalescence est plus lente pour les viscosités élevées, donc les bulles sont plus aptes à se former.

L'influence de la taille des particules sur les propriétés finales des pièces rotomoulées a été abordée. Les premiers essais ont montré que, plus les particules sont petites, plus il y a de bulles.

4. Conclusion

Apres une caractérisation détaillée des matériaux, la relation entre la structure et les propriétés rhéologiques a été établie. De plus, une méthode expérimentale originale a été utilisée pour déterminer l'énergie de surface des polymères à l'état fondu. Des paramètres tels que la viscosité, le temps de relaxation et l'énergie de surface ont été reliés au phénomène de coalescence. Nous avons pu conclure que l'énergie de surface n'est pas un facteur prépondérant lors de la coalescence, et que la viscosité semble être le paramètre le plus influent. La mesure expérimentale des propriétés des matériaux nous a permis d'obtenir des fonctions numériques qui ont pu être insérées dans les modèles numériques, notamment pour la coalescence. La comparaison de nos données expérimentales avec le modèle de Bellehumeur a montré que ce modèle ne corrélait pas nos résultats. Pour finir, nous avons vu compréhension du aue la phénomène de coalescence, mis en relation avec les propriétés du matériau (paramètres rhéologiques, énergie de surface), peut expliquer certains défauts observés sur les pièces rotomoulées.

Perspectives : étude de la densification, analyse de l'influence de la taille et de la forme des particules.

5. Références

[1] Bellehumeur, C. T., Kontopoulou, M., Vlachopoulos, J. The role of viscoelasticity in polymer sintering. *Rheol. Acta*, 37, 270-278 (1998).

[2] Gogos, C.G. Bubble removal in rotational molding. *Polym. Eng. Sci.*, 44, 388-394 (2004).

[3] Spence, A.G., Crawford R.J. The effect of processing variables on the formation and removal of bubbles in rotationally molded products. *Polym. Eng. Sci.*, 36, 993-1009 (1996).

[4] Tinson, A. A study of the surface tension of polymer melts and its role in particle coalescence for rotational molding. PhD Thesis, McMaster University, Canada (2004).

[5] Bellehumeur, C. T., Bisaria, M. K., Vlachopoulos, J. An experimental study and model assessment of polymer sintering. *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2198-2207 (1996).

[6] Pokluda, O., Bellehumeur, C. T., Vlachopoulos, J. A modification of Frenkel's model for sintering. *AIChE J.*, 43, 3253-3256 (1997).

[7] Carreau, P. J., De Kee, D., Chhabra, R. *Rheology of Polymeric System Principles and Applications*. (Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, 1997).

[8] Kontopoulou, M., Bisaria, M. K., Vlachopoulos, J. An experimental study of rotational molding of polypropylene/polyethylene copolymers. *Intern. Polym. Proc.*, 12, 165-173 (1997).

Etude de la modification des propriétés rhéologiques induite par l'écoulement : application à l'extrusion-couchage

S. Bourrigaud, A. Poitou* et G. Marin

Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau * Laboratoire de Mécanique et Matériaux, Ecole Centrale de Nantes, Nantes

Résumé : Lors de la transformation des matières plastiques, on observe pour certains polymères une évolution des propriétés rhéologiques au cours de la mise en oeuvre. Ce phénomène de modification des propriétés a fait l'objet d'une caractérisation expérimentale exhaustive dans le passé, mais la compréhension des mécanismes moléculaires qui en sont à l'origine reste une question ouverte. Nous présentons ici une étude expérimentale à l'échelle du procédé de mise en forme dans le cas de l'extrusion couchage de polyéthylènes basse densité. L'analyse de ce procédé permet de définir des courbes limites d'étirage, basées sur une approche adimensionnelle du procédé. Cette étude montre clairement l'effet que peut avoir le cisaillement sur les propriétés d'étirage. Nous avons développé par ailleurs un modèle basé sur les concepts les plus récents de dynamique moléculaire. Ce modèle associe le mécanisme de définir des lois d'échelle théoriques qui permettent de relier quantitativement la modification des temps de relaxation à l'intensité du cisaillement, sans introduire de paramètres ad hoc. Dans le contexte des procédés de mise en oeuvre des thermoplastiques, nous essayons de relier cette modification des propriétés rhéologiques aux paramètres d'extrusion et de l'intégrer dans la prédiction des performances à la mise en forme. Le modèle permet alors de prévoir de manière semi-quantitative les effets observés.

Mots-clé : Modification sous cisaillement, Désenchevêtrement, Polymère ramifié, PEBD, Extrusion-couchage, Etirage

1. Introduction

Dans les procédés de mise en forme comportant un étirage important, comme l'extrusion de film à plat (enduction-couchage, cast-film), le comportement élongationnel du film de polymère fondu devient un paramètre qui détermine complètement les conditions limites de mise en forme [1,2]. Ces dernières se matérialisent par des défauts géométriques du film produit, allant de variations importantes des dimensions du film jusqu'à sa rupture. Ces défauts sont pour la plupart des instabilités d'étirage, correspondant à un point de fonctionnement particulier entre les conditions de mise en forme et les propriétés rhéologiques du polymère fondu. Du point de vue théorique, il est intéressant de constater que ces instabilités d'écoulement peuvent se traduire mathématiquement par l'absence de solution réelle pour l'écoulement élongationnel d'un fluide viscoélastique. Silagy [1] a montré qu'un fluide viscoélastique de Maxwell avait une déformation élongationnelle limite, correspondant à un couple donné temps de relaxation - vitesse d'étirage. Ces courbes limites sont particulièrement intéressantes pour définir les paramètres de mise en forme optimaux. Toutefois, il s'avère que ces courbes dépendent dans une certaine mesure des conditions d'extrusion [3]. L'objectif de notre étude est de montrer comment on peut relier effets observés expérimentalement ces au phénomène de modification des propriétés rhéologiques induite sous cisaillement (shear

modification ou shear refinement). Ce phénomène semble pouvoir être décrit par un désenchevêtrement des macromolécules [4-8]. Nous montrons alors comment on peut utiliser les lois d'échelle dérivées de la modélisation des mécanismes moléculaires pour comprendre les décalages des courbes limite et en améliorer la définition.

2. Courbes limites d'étirage

2.1 Définitions des courbes théoriques

L'analyse dimensionnelle de l'étirage fait apparaître trois nombres adimensionnels. Ces nombres sont respectivement le rapport d'aspect *A*, rapport entre la hauteur d'étirage et la demi-largeur de la filière, le rapport d'étirage *Dr* (pour "Draw ratio"), rapport de la vitesse du rouleau sur la vitesse du fondu en sortie de filière, et le nombre de Deborah *De*. Ce dernier se définit par le rapport du temps de passage caractéristique h/u_0 dans l'air et du temps de relaxation. On obtient

$$A = \frac{L_0}{2h}, \quad Dr = \frac{u_F}{u_0}, \quad De = \frac{u_0\tau}{h} \tag{1}$$

Dr représente une déformation d'étirage (dilatation) et *De* représente en quelque sorte l'état de relaxation du fondu étiré. On montre qu'il existe des jeux de paramètres (τ , u_0 , u_F , h, L_0) pour lesquels il n'existe pas de solutions physiquement admissibles au problème. On regroupe ces paramètres dans les nombres adimensionnels (Dr, De, A). On peut alors déterminer, pour un nombre de Deborah donné, le taux d'étirage critique correspondant à une force de tirage infinie. La Figure 1 représente l'évolution du rapport d'étirage critique en fonction du nombre de Deborah pour A = I. L'équation de la courbe limite ainsi obtenue est De(Dr-1) = 1.Cette courbe délimite deux domaines du plan Dr-De: le domaine en bas à gauche correspond aux couples (Dr, De) pour lesquels le problème admet une solution réelle. Dans l'autre domaine, il n'existe pas de solution physique au système d'équations. Cette limite mathématique est peu dépendante du rapport d'aspect A et des conditions de contraintes en sortie de filière [1]. En revanche, Silagy a montré que la position de cette courbe était fortement dépendante du modèle rhéologique utilisé et des paramètres liés au matériau.



Fig. 1: courbe limite d'étirage théorique pour A = 1.

2.2 Définition des matériaux

Dans cette étude, nous avons travaillé avec des polyéthylènes basse densité fortement ramifiés, trouvés dans le commerce et spécialement procédé recommandés pour le d'enductioncouchage. Ils ont été caractérisés en spectroscopie mécanique à plusieurs températures, de manière à en déterminer les paramètres rhéologiques et leur variation avec la température. Nous avons défini le temps de relaxation que nous utilisons dans le nombre de Deborah comme le temps de la loi de Cross ajustée sur la courbe expérimentale de variation de la viscosité complexe avec la fréquence, en utilisant le principe de Cox-Merz (Fig. 2).



Fig. 2: loi de Cross ajustée (trait plein) sur les données expérimentales (points)

Cette définition s'est avérée être à la fois la plus simple et la plus pertinente. Les matériaux contiennent des additifs anti-oxydants dont l'efficacité a été démontrée par la stabilité de la réponse rhéologique en spectroscopie mécanique avant et après extrusion.

2.2 Courbes expérimentales

Dans une expérience où l'on augmente la vitesse de tirage, tous les autres paramètres restant constants, on peut mesurer une vitesse limite de tirage à laquelle le film se déchire sous l'effet de la déformation croissante. On détermine dans ce cas Dr, le rapport d'étirage critique pour un nombre de Deborah fixé. Pour faire varier le nombre de Deborah fixé. Pour faire varier le nombre de Deborah De, nous pouvons agir à la fois sur le débit d'extrusion u_0 , sur la distance d'étirage h ou sur le matériau à travers le temps de relaxation τ . On définit alors une courbe expérimentale qui définit le taux d'étirage maximal pour chaque condition d'extrusion (Fig. 3).



Fig. 3: courbes expérimentales décalées pour 2 vitesses de vis et courbe 30 tr/mn translatées horizontalement d'un coefficient *a*.

On peut constater que les courbes théoriques et expérimentales sont en accord qualitatif. Toutefois, on constate pour un matériau donné que les courbes obtenues pour 2 débits différents sont décalées horizontalement l'une par rapport à l'autre, celle obtenue pour le plus fort débit étant toujours décalée vers les De plus élevés. Ce décalage ne peut être attribué à une simple variation de température car cette dernière est déjà prise en compte dans la loi de variation du temps de relaxation moyen avec la température (variation arrhénienne). De plus, la dégradation thermo-oxydative de ces matériaux a été contrôlée et limitée par l'utilisation d'additifs antioxydants suffisamment efficaces. Selon notre approche, seule une modification physique du temps de relaxation moyen permet d'expliquer les décalages observés.

3. Modèle de désenchevêtrement des polymères ramifiés et lois d'échelle

Par ailleurs, en nous appuyant sur des expériences de rhéologie au laboratoire [8], nous avons dérivé un modèle de dynamique moléculaire qui permet de relier un niveau de désenchevêtrement avec l'intensité du cisaillement. Les modèles classiques de dynamique moléculaire décrivent le phénomène de désenchevêtrement comme un processus de rétraction de la chaîne sur elle-même, de manière à recouvrer une densité curviligne d'équilibre en monomères entre points d'enchevêtrement. Ce processus est décrit par Doi et Edwards comme un phénomène local et extrêmement rapide devant les autres processus de relaxation (Fig. 4). Notre présente approche consiste à revenir sur cette hypothèse qui n'est plus raisonnable dans le cas des polymères comportant des ramifications longues.



Fig. 4 : Mécansimes de relaxation d'une macromolécule linéaire

Nous considérons en effet que la rétraction de la chaîne interne ne peut se faire que lorsque les ramifications ont elles mêmes relaxé, de sorte que le temps de relaxation des segments internes d'une molécule ramifiée se fait sur une échelle de temps confondue avec celle de la reptation.

3.1 Dynamique de désenchevêtrement

Nous introduisons alors le désenchevêtrement comme un processus lent dont la dynamique est déterminée par l'équilibre des forces de tractions et de traînée s'exerçant sur la chaîne. En tenant compte de la déformation affine du réseau d'enchevêtrements, on aboutit à la relation :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{N}_{\mathrm{e}}(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\tau_{\mathrm{Reptation}}} \frac{\mathbf{N}_{\mathrm{e}}^{0}}{\mathbf{N}_{\mathrm{e}}(t)} \left| |\underline{\mathbf{u}}| \cdot \mathbf{N}_{\mathrm{e}}^{0} - \mathbf{N}_{\mathrm{e}}(t) \frac{|\underline{\mathbf{u}}|}{\left\langle |\underline{\mathbf{u}}|^{-1/2} \right\rangle} \right|$$
(2)

où $N_e(t)$ est le nombre de monomères entre enchevêtrement, N_e^0 sa valeur quand la chaîne est dans son état d'équilibre, $\tau_{terminal}$ le temps de relaxation terminal et <u>u</u>' le vecteur bout à bout correspondant au segment de chaîne considéré. Pour tenir compte de la déformation de la chaîne, nous utilisons le tenseur de conformation \underline{A} défini par Marrucci et Ianniruberto dans [9] :

$$\underline{\underline{A}}(t) = \left\langle \underline{\underline{u}}' \underline{\underline{u}}' \right\rangle \tag{3}$$

dont la dynamique est définie par l'équation :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\underline{\underline{A}}(t) = \underline{\underline{K}} \cdot \underline{\underline{A}} + \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{K}}^{\mathrm{T}} - \frac{1}{\tau_{\mathrm{terminal}}} \left(\underline{\underline{A}} - \frac{1}{3}\underline{\underline{I}}\right)$$
(4)

où \underline{K} est la matrice des taux de déformation et \underline{I} le tenseur identité.

3.2 Modification du temps de relaxation terminal

En première approximation nous faisons l'hypothèse selon laquelle le temps de relaxation terminal, correspondant à la relaxation globale de la chaîne, varie avec la masse entre enchevêtrements selon la relation

$$\tau_{\text{terminal}}(t) = \tau_0 \left(\frac{N_e^0}{N_e(t)}\right)^{\alpha}$$
(5)

où $\alpha = 1$. Cette hypothèse suit la définition du temps de relaxation par reptation proposée par de Gennes. Cependant, le temps terminal peut être modifié par la présence de chaînes courtes qui favorisent les effets de dilution dynamique. Nous préférons toutefois la simplicité de l'équation (4) en première approche.

3.3 Lois d'échelle

Il est maintenant intéressant d'étudier comment le modèle permet de rendre compte de l'effet d'un précisaillement sur les propriétés rhéologiques. En particulier, on peut considérer l'évolution de la densité d'enchevêtrement définie par le rapport $N_e^0/N_e(t)$ au cours d'une expérience de cisaillement. Le modèle prévoit alors que la densité d'enchevêtrement stationnaire suit une loi du type $N_e^0/N_e(\infty) \propto We^{-1/3}$. Ceci se traduit par une loi de variation du temps de relaxation avec le taux de cisaillement appliqué suivant la relation :

$$\tau_{\infty} = \tau_0 \left(\frac{1}{1+2\dot{\gamma}^2 \tau^2}\right)^{1/4} \tau_{\infty} \tag{6}$$

Pour les cisaillements élevés, $\dot{\gamma} \gg \tau_0^{-1}$, τ_{∞} suit ainsi une limite asymptotique d'équation

$$\tau_{\infty} \propto \dot{\gamma}^{-\frac{1}{3}} \tag{7}$$

4. Résultats expérimentaux et théoriques

Il est maintenant intéressant de confronter l'analyse théorique de l'effet de l'écoulement sur les temps de relaxation avec les décalages observés expérimentalement sur les courbes limites d'étirage. Nous nous intéressons ici à des essais réalisés à des vitesses de vis différentes (30 et 60 tours/min ou tpm) et par conséquent des taux de cisaillement variables. Pour superposer les deux courbes d'étirage obtenues, il est nécessaire d'appliquer un coefficient correcteur sur le nombre de Deborah (Fig. 3). On peut donc superposer les courbes Dr-De en multipliant le nombre de Deborah correspondant à la vitesse de rotation faible par un coefficient compris entre 1.4 et 1.6:

$$1,4 < \frac{De_{60tpm}}{De_{30tpm}} < 1,6$$

Ceci revient à considérer une diminution de temps de relaxation, induite par l'augmentation des taux de déformation dans la vis de:

$$0,71 > \frac{\tau_{60tpm}}{\tau_{30tpm}} > 0,63$$

Lorsqu'on double la vitesse de vis de 30 à 60 tr/min, on peut considérer, en première approximation, un doublement des taux de déformation dans le chenal de la zone de pompage. Ainsi, le modèle prévoit une diminution théorique des temps de relaxation de :

$$\frac{\tau_{\infty \ 60\text{tpm}}}{\tau_{\infty \ 30\text{tpm}}} = \left(\frac{\dot{\gamma}_{\ 60\text{tpm}}}{\dot{\gamma}_{\ 30\text{tpm}}}\right)^{-1/3} = 2^{-1/3} = 0,80$$

Cette diminution des temps de relaxation peut alors se traduire par un coefficient de glissement des courbes Dr-De de l'ordre de $0,8^{-1}$ soit 1,25. Cette valeur apparaît trop faible pour superposer convenablement les courbes d'étirabilité obtenues à des vitesses d'extrusion différentes (décalage>1,4). Toutefois on constate que le modèle contribue à améliorer la prédiction des résultats d'étirabilité. D'autres essais réalisés sur des vis de taille différente sont plus délicats à traiter mais montrent également que le modèle permet de rendre compte de manière semi-quantitative du décalage des courbes limites d'étirage.

5. Conclusions

Au travers d'une étude expérimentale à l'échelle du procédé d'extrusion couchage, nous avons mis en

évidence l'effet que peuvent avoir les conditions de cisaillement dans la vis sur les propriétés d'étirage. Des courbes décrivant les limites d'étirabilité ont été définies et se trouvent décalées lorsque le cisaillement s'intensifie. Un modèle rhéologique basé sur les mécanismes classiques de relaxation des chaînes de polymères fondus a été créé. Il s'appuie notamment sur des expériences à l'échelle du laboratoire dans des conditions expérimentales bien maîtrisées. De ce modèle rhéologique, on peut définir des lois d'échelle permettant de définir la modification de l'échelle des temps de relaxation en fonction du taux de cisaillement imposé. On constate alors que le modèle est en accord semi-quantitatif avec les décalages des courbes limites d'étirage pour des vitesses de vis différentes. Le modèle prévoit par exemple une diminution des temps de relaxation de l'ordre de 20 % lorsqu'on double la vitesse de la vis. Notre modèle constitue une première approche pour comprendre et décrire simplement le phénomène de modification des propriétés rhéologiques sous écoulement. Cette approche peut être améliorée et enrichie en prenant en compte par exemple les effets coopératifs des chaînes de masses différentes. Néanmoins nous apportons dès à présent des résultats qualitatifs voire quantitatifs qui permettent d'améliorer la prédiction des performances dans le procédé d'extrusion-couchage.

6. Références

[1] Silagy, D., Thèse de doctorat, CEMEF, Sophia Antipolis (1996).

[2] Bourrigaud, S., Marin, G., Dabas, V., Dupuy, C., Silagy, D., *Polym. Eng. and Sci.* Submitted in 2004

[3] Bourrigaud S., Elf-Atochem, Service DDA-PE, Usine de Mont, 2000.

[4] Hanson, D.E., Polym. Eng. Sci., 9, 405, (1969).

[5] Rudin, A. Polym. Eng. Sci., 23, 422, (1983).

[6] Prichard, J. H.; Wissbrun K.F., J. Appl. Polym. Sci., 13, 233, (1969).

[7] Leblans, P. J. R.; Bastiaansen, C., *Macromolecules*, 22, 3312, (1989).

[8] Bourrigaud S., Thèse de doctorat, Université de Pau, (2004).

[9] Marrucci, G. ; Ianniruberto, G., *J. Rheol.*, 47, 267-268 (2003).

Cristallisation après déformation du polyarylamide avec ou sans fibres de verre

S. Karpp-Pfordt et R. Fulchiron

LMPB, UMR 5627, Université Claude Bernard Lyon I

Résumé : La cinétique de cristallisation du polyarylamide MXD6 est mesurée pour différentes formulations (agents nucléants et fibres de verre), dans différentes conditions de température et de cisaillement. Les trois techniques expérimentales (DSC, platine de cisaillement et rhéomètre) montrent des résultats cohérents et complémentaires. Les agents nucléants accélèrent significativement la cristallisation en condition statique alors que les fibres de verre semblent inertes. Au contraire, en cristallisation sous cisaillement, les fibres de verre et leur quantité jouent un rôle primordial sur l'accélération de la cinétique observée. Un modèle cinétique basé sur la théorie d'Avrami permet de prédire la cinétique de cristallisation du MXD6 en condition statique, ainsi qu'après cisaillement, en fonction du taux de fibres, de la température de cristallisation et de la vitesse de cisaillement.

Mots-clés : Cristallisation sous cisaillement, MXD6, Modèle cinétique

1. Introduction

Les propriétés finales d'un matériau polymère semicristallin sont principalement gouvernées par sa morphologie cristalline, elle-même dépendante des conditions thermomécaniques appliquées pendant la mise en œuvre du matériau. Il est donc très intéressant de comprendre, puis prédire, la formation de cette microstructure cristalline. L'étude de la cristallisation du polyarylamide MXD6 en condition statique, ainsi qu'après cisaillement, en fonction de la composition du matériau (agents nucléants et fibres de verre) est effectuée à partir de mesures en DSC, platine de cisaillement et rhéomètre.

2. Partie expérimentale

La structure chimique du MXD6 est rappelée dans la Figure 1. Elle est proche de celle du PA 66.



Figure 1 : Structure chimique du MXD6

La composition en pourcentage massique des différents matériaux est donnée dans le Tableau 1 (ainsi que les valeurs numériques des paramètres a et b qui sont utiles dans le modèle cinétique).

Il est intéressant de noter que les matériaux PA2(8), PA2(15) et PA2(22) sont élaborés dans un mélangeur interne à 245°C à partir de granulés séchés de PA2 et PA2(30) introduits dans les quantités massiques requises.

Les expériences de cristallisation sont suivies en DSC (Diamond, Perkin Elmer), en platine de

Scientific cisaillement (CSS 450, Linkam Instruments) couplée à un microscope optique (Orthoplan, Leitz) et au rhéomètre (RMS 800, Rheometrics). Le même programme de température est appliqué quel que soit l'appareil de mesure : l'échantillon est maintenu à 280°C pendant 4-5 minutes pour effacer le passé thermomécanique, puis refroidi le plus rapidement possible jusqu'à la température de cristallisation désirée, tout en évitant son dépassement. Une fois la température de cristallisation atteinte, un pré-cisaillement d'une durée de 5 secondes à une vitesse de cisaillement Les cinétiques contrôlée est appliqué. de cristallisation sont décrites par l'avancement relatif de la cristallisation, noté $\alpha(t)$ compris entre 0 et 1, et caractérisées par le temps de demi-cristallisation noté $t_{1/2}$ qui correspond à $\alpha = 0.5$.

Matériau	MXD6	PA 66	Talc	Fibres verre	а	b
PA1	100	-	-	-	0,2633	26,82
PA2	90	9	1	-	0,2410	27,88
PA2(8)	82,8	8,28	0,92	8	0,2479	27,63
PA2(15)	76,5	7,65	0,85	15	0,0963	34,22
PA2(22)	70,2	7,02	0,78	22	0,1100	33,41
PA2(30)	63,0	6,30	0,7	30	0,0432	36,40

Tableau 1 : Composition des différents matériaux [wt %] et paramètres déterminant le nombre de germes N_0 en cristallisation statique

En calorimétrie, les courbes $\alpha(t)$ sont obtenues par le rapport entre l'aire sous le pic au temps t et l'aire totale sous le pic. Un exemple de thermogramme obtenu pour le PA2 en cristallisation à vitesse de refroidissement constante de 10°C/min, suivie d'une fusion toujours à 10°C/min, est présenté dans la Figure 2. Les pics de cristallisation et de fusion du MXD6 sont, respectivement, précédé et suivi de ceux du PA66. Les températures de cristallisation T_c , de transition vitreuse T_g et de fusion T_f du MXD6 sont estimées à 208,5°C, 85°C et 236°C, respectivement.



Fig. 2 : Thermogramme du PA2 à 10°C/min

Le suivi des expériences de cristallisation par le rhéomètre en mode dynamique avec option "pre shear" et géométrie cône-plan montrent l'évolution des modules G' et G" en fonction du temps de cristallisation, pour une fréquence d'oscillation de 1 rad/s. Le temps caractéristique de la cristallisation est choisi comme le point de croisement entre G' et G" quand cela est possible. Des résultats typiques pour le PA1 et le PA2 sont illustrés dans la Figure 3 pour une cristallisation isotherme à 226°C en statique et après un cisaillement de 5 secondes à 100 s⁻¹. L'augmentation progressive de la vitesse de cisaillement conduit à un décalage des courbes G' et G" vers les temps plus courts. La vitesse de cisaillement maximum est limitée à 100 s⁻¹ par les difficultés expérimentales.



Figure 3 : Evolution des modules G' et G" pendant une cristallisation statique (\circ) et après un cisaillement de 100 s⁻¹ à 226°C (\Box)

En platine de cisaillement, les courbes $\alpha(t)$ sont obtenues grâce à la variation de l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon au cours de la cristallisation. Les cinétiques de cristallisation sont décalées vers les temps plus courts en fonction de la vitesse de cisaillement, comme montré dans la Figure 4 pour le PA1 à 226°C. L'effet de fibres est illustré dans la Figure 5 par la diminution des $t_{1/2}$ en fonction de la vitesse de cisaillement et de la quantité de fibres pour une cristallisation à 230°C. Des résultats similaires ont été trouvés pour les autres températures de la gamme étudiée. La vitesse de cisaillement maximale est ici de 200 s⁻¹.



Fig. 4 : Effet de cisaillement sur la cinétique de cristallisation du PA1 à 226°C



Fig. 5 : Variation des $t_{1/2}$ en fonction de la vitesse de cisaillement et du taux de fibres à 230°C

3. Analyse des résultats

3.1. Cristallisation en condition statique

Le Tableau 2 récapitule les résultats obtenus en cristallisation statique isotherme. Il montre que la cristallisation est d'autant plus rapide que la température est basse. La comparaison entre PA1 et PA2 montre que la présence d'agents nucléants accélère significativement la cristallisation. Par contre, il semble que les fibres de verre ne contribuent pas à l'augmentation de la germination, vu les résultats similaires obtenus pour PA2 et PA2(30). Les matériaux élaborés par mélange thermomécanique présentent une cinétique de cristallisation plus rapide que les matériaux non mélangés. Manifestement, le traitement subi par le matériau dans le mélangeur ne s'efface pas totalement lors du maintien à 280°C. Il est intéressant de noter que les $t_{1/2}$ obtenus en DSC et

microscopie correspondent avec les temps de croisement entre G' et G'' obtenus par rhéométrie dans le cas de l'étude de la cristallisation avec ou sans cisaillement pour le PA1.

T[°C]	PA1	PA2	PA2(8)	PA2(15)	PA2(22)	PA2(30)
218	942	122	98	99	78	136
222	2012	359	220	215	197	283
226	4990	951	627	585	605	1038
230	13508	3772	2323	2585	1985	3369
234	-	8705	9830	9062	6690	7245

Tableau 2 : $t_{1/2}$ [s] en fonction de la température pour une cristallisation en condition statique

L'effet du PA 66 dépasse celui du simple agent nucléant. Sa présence modifie les propriétés rhéologiques du matériau. La Figure 3 montre en effet que, dans le cas du PA2, le module G' est presque immédiatement supérieur à G" à 226°C et ce quelles que soient les conditions de cristallisation et de contraintes. Des mesures à 250°C ont pu montrer le croisement des deux modules au bout de quelques minutes et donc mettre en évidence la formation d'un réseau [1]. Ces hautes températures correspondent exactement à la cristallisation du PA 66 dans le PA2, qui intervient avant celle du MXD6 pendant le refroidissement (Fig. 2). Le réseau de PA 66 se détruit pendant le pré cisaillement pour se reformer aussitôt après. Comme le point de croisement de G' et G" est relié à la cristallisation du PA 66, la cinétique de cristallisation du MXD6 n'a pas pu être quantifiée par mesure rhéométrique dans les matériaux comportant du PA 66.

L'étude approfondie de la cristallisation isotherme du PA1 a permis de déterminer les constantes nécessaires à l'établissement d'un modèle cinétique. L'enregistrement des fusions, suite aux différentes cristallisations isothermes, conduit par la méthode d'Hoffman-Weeks à une température de fusion thermodynamique T_f^0 de 261°C. Par ailleurs, le suivi des entités cristallines par microscopie a permis la détermination de la vitesse de croissance *G* et par conséquent la détermination des paramètres K_g et G_0 $(K_g = 1,77 \ 10^5 \text{ K}^2$ et $G_0 = 7,0 \ 10^{-3} \text{ m/s})$ du modèle d'Hoffman-Lauritzen (Eq. 1) [2]. Il est rappelé que U^* vaut 6270 J/mol et $T_{\infty} = T_g - 30 = 55°C$.

$$G = G_0 exp\left(-\frac{K_g}{T\Delta T}\right) exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_{\infty})}\right)$$
(1)

Le nombre d'entités N_0 n'ayant pas pu être évalué par comptage, il a été ajusté numériquement par rapport aux résultats de cinétique en utilisant une relation de type ln $N_0 = a \Delta T + b$, où ΔT représente la surfusion [3]. Le modèle d'Avrami [4] pour une croissance instantanée de sphérolites sphériques 3D (Eq. 2, avec n = 3) couplé à la théorie d'Hoffman-Lauritzen (Eq. 1) est utilisé pour prédire les temps de demi cristallisation des différents matériaux.

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K t^n) \operatorname{avec} K = (4/3) \pi N_0 G^3$$
(2)

Les valeurs des paramètres a et b apparaissent dans le Tableau 1. Un exemple de comparaison entre les cinétiques expérimentales et modélisées est proposé dans la Figure 6 pour le PA2. Le modèle, basé sur la détermination de 5 constantes (a, b, K_g , G_0 et n), est satisfaisant, quel que soit le matériau et la température de cristallisation.



Fig. 6 : Application du modèle (lignes) pour décrire les cinétiques de cristallisation en condition statique du PA2 obtenues par mesure en DSC (symboles)

3.2. Cristallisation après pré cisaillement

La variation du temps de cisaillement a montré que ce paramètre a nettement moins d'effet que la vitesse de cisaillement. En effet, les $t_{1/2}$ atteignent rapidement un plateau pour des temps de cisaillement longs. C'est pourquoi le temps de cisaillement a été fixé à 5 secondes. La Figure 4 montre combien l'effet accélérateur de la vitesse de cisaillement sur la cinétique de cristallisation du PA1 est important. Elle montre également l'existence d'une vitesse de cisaillement critique, à partir de laquelle le pré-cisaillement est efficace. La transition s'effectue aux alentours de 10-30 s⁻¹. Quelle que soit la température de cristallisation, les $t_{1/2}$ sont divisés par un facteur 4,5 entre les conditions statiques et l'application d'un pré cisaillement de 200 s⁻¹. Ces deux derniers points sont confirmés par les résultats de rhéométrie. Le cisaillement facilite la germination par orientation des chaînes dans le fondu, ce qui entraîne une cinétique globale de cristallisation plus rapide. Contrairement au PA1, le PA2 reste peu sensible au cisaillement avec un facteur d'accélération situé entre 1,5 et 2. Cette différence est due à la présence des agents nucléants qui augmentent considérablement le nombre de germes en condition statique. Le cisaillement, qui a pour conséquence de favoriser la nucléation, n'a pas d'effet sur un

matériau présentant une grande densité de nucléation au départ [5]. Pour observer l'effet accélérateur du cisaillement sur le PA2, il faudrait chercher de très grandes vitesses de cisaillement qui ne sont pas accessibles par les dispositifs expérimentaux actuels.

Cependant, l'effet combiné du cisaillement et des fibres de verre permet d'observer de grands facteurs d'accélération de la cinétique de cristallisation du PA2. La Figure 5 met bien en évidence la relation entre la vitesse de cisaillement et le taux de fibres φ . L'effet des fibres s'explique par le fait que la déformation de cisaillement réelle dans la matrice autour des fibres est bien plus grande que celle appliquée globalement car les fibres de verre sont indéformables. Autour des fibres de verre, le matériau subit donc de grandes vitesses de cisaillement, bien que la cinétique si de cristallisation est fortement accélérée. Les facteurs d'accélération sont de 21, 11, 4, 2,5 et 2 pour les matériaux contenant respectivement 30 %, 22 %, 15 %, 8 % et 0 % de fibres de verre.

Le modèle cinétique propose de tenir compte de l'augmentation du nombre de germes dus au cisaillement et à la présence de fibres de verre. En conservant les mêmes équations d'Avrami et d'Hoffman-Lauritzen, le nombre de germes total Nvaut N_0 additionné d'un nombre de germes supplémentaires dus au cisaillement noté N_s , relié à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et à la fraction volumique des fibres de verre φ (Eq. 3) :

$$N = N_0 + N_s = N_0 + c \left[exp\left(\left(d_0 + e \frac{\varphi}{1 - \varphi} \right) \dot{\gamma} \right) - 1 \right]$$
(3)

Le modèle prend en compte l'effet de cisaillement à partir du moment où le nombre de germes N_s est de l'ordre de grandeur de N_0 , c'est-à-dire que la cinétique est gouvernée par N_s aux grandes vitesses de cisaillement. Les paramètres pour le PA1 sont les suivants : $c = 9,14 \ 10^{13}$, $d_0 = 0,0215$ et e = 0.

La relation entre la vitesse de cisaillement et le taux de fibres est empirique mais respecte le fait que si le taux est nul, les valeurs retrouvées sont celles du PA2. Pour un taux de fibres égal à 1, l'effet de cisaillement serait infini, comme dans le cas d'un matériau indéformable. Les paramètres c et d_0 sont conservés pour les composites, seul le paramètre e est optimisé (e = 0,301). L'adéquation entre le modèle et les résultats expérimentaux est bonne comme le montre la Figure 7. Le modèle proposé permet donc la description de la cristallisation après cisaillement de tous les matériaux étudiés, quelle que soit la formulation.



Fig. 7 : Application du modèle (lignes) pour décrire les $t_{1/2}$ après cisaillement en fonction de la température pour le PA2(22) (symboles)

4. Conclusion

L'étude de l'effet de la formulation sur la cinétique de cristallisation du polyarylamide MXD6 en conditions statiques et après cisaillement a montré d'intéressants résultats. En condition statique, les agents nucléants et/ou le PA 66 jouent parfaitement leur rôle d'accélérateurs de la cristallisation et, de ce fait, masquent le pouvoir nucléant des fibres de verre. En cristallisation après cisaillement, les fibres de verre permettent d'obtenir de très grandes accélérations de la cinétique de cristallisation. L'effet de cisaillement est efficace dès lors qu'il permet de générer suffisamment de germes supplémentaires par rapport aux conditions statiques. Le modèle cinétique proposé présente l'avantage d'être basé sur la théorie simple d'Avrami et de relier le nombre de germes supplémentaires dus au cisaillement à la vitesse de cisaillement et au taux de fibres de verre.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les compagnies Moldflow, Legrand et Solvay pour leur soutien financier, ainsi que le Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (ENSAM-Paris) et le Laboratoire de Thermocinétique (Polytech-Nantes).

Références

[1] Horst, R., Winter, H. H. *Macromolecules*, 33, 130-136 (2000).

[2] Lauritzen, J.I., Hoffman, J. D. J. Appl. Phys., 44, 4340-4352 (1973).

[3] Koscher, E., Fulchiron, R. Polymer, 43, 6931-6942 (2002).

[4] Avrami, M. J. Chem. Phys., 9, 177-184 (1941).

[5] Lagasse, R. R., Maxwell, B. Polym. Eng. Sci , 16, 189-199 (1976).

Rhéocinétique lors de la polymérisation avec séparation de phase dans un système thermoplastique/thermodurcissable

L. Meynié*, L. Tribut*, F. Fenouillot *, J.P. Pascault* et C. Carrot**

*Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, UMR CNRS 5627 Ingénierie des Matériaux Polymères,

INSA de Lyon.

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

Résumé : Pour les matériaux polymères, la combinaison de l'écoulement et de la réaction chimique dans un outillage de transformation permet de générer in-situ des structures ou des morphologies particulières, à l'origine de nouvelles propriétés. Le contrôle du procédé requiert alors la connaissance de l'évolution de la rhéologie du système pendant la réaction chimique (rhéocinétique). Le travail exposé s'attache à décrire l'évolution des modules dynamiques d'un système complexe thermoplastique (TP)/thermodurcissable (TD) (polystyrène/époxy-amine) lors de la polymérisation du thermodurcissable. Les précurseurs du réseau sont initialement miscibles à haute température mais une séparation de phase sous forme de nodules sphériques intervient en cours de polymérisation. Des mesures microcalorimétriques de l'évolution de la transition vitreuse du thermoplastique et des observations en microscopie de la séparation de phase ont été réalisées. L'évolution des modules du système complexe au cours du temps a été suivie en rhéométrie dynamique. Sur cette base expérimentale, un modèle rhéocinétique prédictif des modules de perte et de conservation a été développé. Il intègre les phénomènes de séparation de phase, de variation de la température de transition vitreuse, de dilution des enchevêtrements de la phase TP dans le cadre d'un modèle d'émulsion généralisé à partir des modules dynamiques du TP et du TD en cours de polymérisation. La généralisation du modèle d'émulsion est réalisée en prenant en compte les interactions entre les particules de phase dispersée au-delà du seuil de percolation mécanique sous la forme d'une loi de mélange.

Mots-clé : Mélange thermoplastique/thermodurcissable, Modèle d'émulsion, Percolation mécanique, Démixtion, Rhéocinétique.

1. Introduction

Pour les matériaux polymères, la combinaison de l'écoulement et de la réaction chimique dans un outillage de transformation permet de générer insitu des structures ou des morphologies particulières à l'origine de nouvelles propriétés. Ces concepts ont été appliqués à des mélanges thermoplastiquethermodurcissable dans le cadre du travail de thèse de Laure Meynié au cours duquel de tels mélanges ont pu être générés à partir d'un mélange initial d'un polystyrène thermoplastique avec les monomères précurseurs d'un réseau thermodurcissable polyépoxyde [1-3]. Le mélange initial est homogène dans les conditions choisies et la séparation de phase a lieu lors de la polymérisation du thermodurcissable [4,5]. Dans des conditions de transformation, le contrôle du procédé requiert la connaissance de l'évolution de la rhéologie du système pendant la réaction chimique (rhéocinétique). C'est ce point particulier qui va être abordé dans le travail présenté ici pour un mélange à 60 % de polystyrène et présentant ainsi une morphologie nodulaire au cours de la polymérisation. L'objectif final est la prédiction de l'évolution, au cours du temps, lors de la réaction, des modules de perte et de conservation du mélange à partir des données de base ou empiriques et en particulier des comportements des polymères purs.

2. Matériaux et méthodes expérimentales

Le système choisi est composé d'un polystyrène commercial (Lacqrène, PS1450N, Arkema, $M_n =$ 160 kg/mol, $I_p = 2$) et d'un système thermodurcissable à base de diglycidyl éther du bisphénol A (Bakelite, $M_n = 382.6$ g/mol) de degré de polymérisation 1,15 et de 4, 4' méthylènebis (2,6 diéthylaniline) (MDEA, Lonza) en stoechiométrie. Le mélange initial non réagi est préparé avec une micro-extrudeuse DSM 15. Le monomère époxy est mélangé au polystyrène à 150°C, 20 tr/mn pendant 15 minutes, puis la MDEA est introduite et le mélange continue pendant 10 minutes à 50 tr/mn. Les échantillons pour l'analyse rhéologique sont moulés à 130°C pendant 10 minutes. Dans ces conditions, le taux de conversion, vérifié par microcalorimétrie, est négligeable. Une seule fraction massique en thermodurcissable a été considérée ($\phi_{\infty} = 0.4$). La température de réaction et des études rhéologiques est de 177°C.

L'évolution de la transition vitreuse du thermoplastique a été mesurée par microcalorimétrie différentielle Mettler TA3000

sous atmosphère d'argon de -100°C à 350°C, à 10°C/min. L'étude en microscopie électronique à balayage a permis de décrire l'évolution de la fraction de phase dispersée sous forme de nodules sphériques. Les mesures viscoélastiques en régime linéaire (1 % de déformation) sont réalisées avec un rhéomètre dynamique Rheometric Scientific RDAII, en utilisant une configuration plateaux parallèles (diamètre 40 mm).

3. Résultats

3.1 Morphologies

La Figure 1 visualise les morphologies obtenues à quatre instants lors de la réaction. Les nodules de thermodurcissable sont parfaitement identifiables et isolés, leur diamètre n'évolue que peu après le gel. L'analyse d'images a permis d'obtenir ainsi la Figure 2, représentant l'évolution du taux volumique de phase dispersée au cours du temps $\phi(t)$.



Fig. 1: Evolution de la morphologie lors de la réaction.



Fig. 2: Evolution de la fraction volumique de phase dispersée (traits pleins: calcul à partir de T_g).

3.2 Transition vitreuse

La Figure 3 donne l'évolution de la température de transition vitreuse de la phase thermoplastique lors

de la réaction, $T_g(t)$. On observe la déplastification liée au transfert des monomères dans la phase thermodurcissable lors de la séparation de phase. Il faut noter que les Figures 2 et 3 peuvent être calculées l'une en fonction de l'autre, à partir de l'équation de Fox-Flory, en supposant que le polystyrène est plastifié par la fraction de monomères non réagis, ϕ_{∞} - $\phi(t)$, indiquant que la phase thermodurcissable contient peu de polystyrène et de monomères dissous :

$$\frac{1-\phi(t)}{T_g(t)} = \frac{\phi_{\infty} - \phi(t)}{T_{gEpoxy}} + \frac{1-\phi_{\infty}}{T_{gPS}}$$
(1)



Fig. 3: Evolution de la transition vitreuse de la phase thermoplastique (traits pleins : lissage par le modèle).

3.3 Modules dynamiques de la phase thermodurcissable

La Figure 4 montre l'évolution des modules de conservation et de perte du thermodurcissable non dilué au cours de la réaction à l'intérieur du rhéomètre, à 177°C et 10 rad/s.



Fig. 4: Evolution des modules de perte (O) et de conservation (\Box) de l'époxy non dilué à 177°C et 10rad/s.

Il faut noter que la cinétique de polymérisation de l'époxy dans le mélange est différente du fait de la dilution des réactifs. En particulier, avant le gel, la vitesse de réaction sera ϕ_{∞} fois plus faible compte
tenu de l'ordre de la cinétique. Après le point de gel, on n'observe pas de modification significative de cinétique due à la dilution.

3.4 Modules dynamiques du mélange

La Figure 5 montre l'évolution des modules de conservation et de perte du mélange au cours de la réaction à l'intérieur du rhéomètre, à 177°C et 10 rad/s.



Fig. 5: Evolution des modules de perte (O) et de conservation (\Box) du mélange à 177°C et 10 rad/s.

4. Modèle rhéocinétique

4.1 Les contributions au modèle

Le modèle rhéocinétique proposé prend en compte quatre phénomènes contribuant au comportement rhéologique observé :

-déplastification progressive de la matrice polystyrène, impliquant une modification de la transition vitreuse et donc du volume libre,

-dilution du réseau d'enchevêtrements par l'époxy non polymérisé,

-comportement d'émulsion après apparition de la phase thermodurcissable ségrégée,

-apparition d'interactions entre les particules dispersées à un volume critique, pouvant être assimilée à une percolation mécanique.

4.2 Déplastification

L'incorporation des monomères du thermodurcissable dans la phase dispersée lors de la polymérisation donne lieu à une déplastification progressive de la phase polystyrène (Fig. 3). Ce phénomène conduit à une modification du volume libre qui peut être prise en compte par une modification des temps de relaxation du polystyrène pur à $T^{\circ}C$, en utilisant un facteur de translation *a* sous la forme :

$$\log(a) = -\frac{C_1^{g}(T - T_g(t))}{C_2^{g} + T - T_g(t)} + \frac{C_1^{g}(T - T_{gPS})}{C_2^{g} + T - T_{gPS}} \quad (2)$$

où $T_g(t)$ est issu de l'expérience (Fig. 3), T_{gPS} est la transition vitreuse du polystyrène, C_1^g et C_2^g sont les coefficients de WLF à T_g pour le polystyrène.

4.3 Dilution

L'effet diluant des monomères vis à vis des enchevêtrements est pris en compte par un facteur de dilution en 1 - $\phi_{\infty} + \phi(t)$ pour les temps de relaxation et $(1 - \phi_{\infty} + \phi(t))^2$ pour les modules. $\phi(t)$ est obtenu à partir de l'expérience par la Figure 2. Notons que, conformément aux indications du paragraphe 3.2, les quantités $\phi(t)$ et $T_g(t)$ peuvent être déduites l'une de l'autre.

4.4 Modèle d'émulsion

Lorsque la phase thermodurcissable apparaît sous forme dispersée dans le mélange, le système peut être assimilé à une émulsion de deux fluides viscoélastiques. Les modules complexes du mélange sont calculés par le modèle de Palierne, avec les modules de la phase dispersée de la Figure 4. Pour tenir compte de la modification de cinétique par dilution avant le gel par rapport à l'époxy pur, une expansion de l'échelle des temps d'un facteur lié à la concentration $1/\phi_{\infty}$ est requis.

4.5 Modèle d'émulsion avec seuil

Cette partie du modèle est la plus originale au sens où elle permet de généraliser le modèle d'émulsion au-delà des fractions volumiques où il y a interaction entre les particules. En effet, on suppose que lorsque le taux de phase dispersée excède une fraction volumiquee $\phi_p = 1 - \phi_m$, pour laquelle il y a percolation mécanique, il y a création d'un chemin de percolation continu dont l'importance dans le module final est relative au volume concerné $\phi - 1 + \phi_m$ de phase percolée. ϕ_m est le volume de compactage maximum pour les sphères Les modules de l'ensemble sont alors exprimés comme :

$$G^* = G^*(Palierne) + (\phi(t) - 1 + \phi_m)G^*(Epoxy)$$
 (3)

4.6 Application

La Figure 6 donne le résultat de la modélisation incluant les quatre contributions mentionnées ciavant. La transition vitreuse du polystyrène a été mesurée expérimentalement à 99°C. Les coefficients de la loi WLF à T_g pour le polystyrène sont $C_1^g = 11,2, C_1^g = 50$. Les valeurs diffèrent quelque peu des valeurs couramment utilisées pour le PS à T_g , ceci est probablement lié à la présence des monomères de l'époxy.



Fig. 6: Evolution des modules de perte (O) et de conservation (\Box) du mélange et prédiction du modèle (\longrightarrow) à 177°C et 10 rad/s.

Le rapport tension interfaciale sur rayon des particules est pris à 500 N mais joue peu sur le résultat. Dès son apparition, la phase thermodurcissable est en effet fortement élastique et l'effet de seuil prime sur les autres contributions de mélange. Le volume de compactage, $\phi_m = 0.82$, indique des sphères polydispersées en taille.

5. Conclusion

Le travail présenté aborde la modélisation du comportement rhéologique en régime linéaire d'un mélange thermoplastique - thermodurcissable polystyrène-époxy en cours de polymérisation. Le comportement observé, lié aux phénomènes simultanés de polymérisation et de démixtion, est bien modélisé par un modèle rhéocinétique prenant en compte quatre contributions : déplastification progressive du polystyrène, dilution du réseau d'enchevêtrements, comportement d'émulsion, interactions entre particules. Le dernier phénomène est modélisé par un effet de seuil ajouté au

comportement de l'émulsion. Le calcul peut être réalisé à partir de la connaissance du comportement du polystyrène pur, de la variation de la température de transition vitreuse de la phase thermoplastique et du comportement du thermodurcissable seul en cours de polymérisation. Pour être complètement prédictif. l'ensemble devrait intégrer une modélisation de la variation de la température de transition vitreuse de l'époxy à partir de la cinétique chimique de polymérisation. Cette phase du travail est en cours de réalisation dans le cadre de la thèse de Laurent Tribut.

6. Références

[1] Riccardi, C.C., Borrajo, J., Meynié, L., Fenouillot, F., Pascault, J.P. Thermodynamic analysis of phase separation during the polymerization of a thermoset into a thermoplastic matrix. Part 1: Effect of composition on cloud point curves. *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, 42, 1351-1360 (2004).

[2] Riccardi, C.C., Borrajo, J., Meynié, L., Fenouillot, F., Pascault, J.P. Thermodynamic analysis of phase separation during the polymerization of a thermoset into a thermoplastic matrix. Part 2: Prediction of morphologies and thermal properties. J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics, 42, 1361-1368 (2004).

[3] Meynié, L., Fenouillot, F., Pascault, J.P. Polymerization of a thermoset system into a thermoplastic matrix. Effect of the shear. *Polymer*, 45, 1867-1877 (2004).

[4] Bonnet, A., Pascault, J.P., Sautereau, H., Taha, M., Camberlin, Y. Epoxy-amine thermoset/thermoplastic blends. 1. Rates of reaction before and after phase separation. *Macromolecules*, 32, 8517-8523 (1999).

[5] Girard-Reydet, E., Sautereau, H., Pascault, J.P., Keates, P., Navard, P., Thollet, G., Vigier, G. Reaction induced phase separation mechanisms in modified thermosets. *Polymer*, 39, 2269-2280 (1998).

Diffusion d'additifs dans les polymères fondus Approche rhéologique et moléculaire

R. Bella¹, F. Fenouillot¹ et P. Cassagnau²

1) Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, IMP : Ingénierie des Matériaux Polymères INSA Lyon, 17 Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

2) Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, IMP : Ingénierie des Matériaux Polymères Université Claude Bernard, Lyon 1, 15 Boulevard Latarjet, 69622 Villeurbanne cedex (France)

Résumé : L'objectif de ce travail est d'étudier le processus de diffusion de molécules organiques dans un polymère fondu en fonction de sa masse molaire. Cela a été réalisé par une méthode rhéologique, consistant à mesurer les variations du module de la viscosité complexe d'un échantillon bicouche liquide/polymère. D'autre part, une méthode de rhéologie inverse, basée sur la théorie du volume libre de la diffusion, a permis de déterminer le coefficient mutuel de diffusion D_{12} d'un composé amine et d'un composé époxy dans un copolymère d'éthylène et de vinyl acétate (EVA) de masses molaires différentes. On a montré alors que la diffusion du composé amine ne dépend pas de la masse molaire du polymère alors que la diffusion du composé époxy en dépend fortement. Il faut toutefois souligner que le composé amine est complètement miscible avec l'EVA alors qu'une solubilité partielle existe entre le composé époxy et l'EVA. La modélisation montre en fait que la diffusion du composé époxy dépend de la masse molaire de l'EVA par le fait que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins en dépend.

Mots-clé : Diffusion, Méthode inverse, Polymères

1. Introduction

La compréhension des processus de mélange et de diffusion est d'une grande importance dans les procédés réactifs des polymères à l'état fondu. Dans certains cas, la miscibilité à l'échelle moléculaire de réactifs de basse viscosité dans des polymères de haute viscosité peut contrôler l'architecture finale et, par conséquence, les propriétés finales. La compréhension des processus de diffusion de liquides réactifs dans des polymères fondus est nécessaire pour développer une approche globale sur les phénomènes de mélange dans des milieux de haute viscosité. Cependant, il est assez difficile de mesurer des coefficients de diffusion à l'état fondu et à de hautes températures. Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la diffusion dans un polymère fondu de deux molécules organiques, une mono-amine et un mono-époxy, par une méthode de rhéologie inverse. Plus précisément, le but de ce travail est d'étudier la dépendance du coefficient mutuel de diffusion D_{12} en fonction de la masse molaire du polymère et de son paramètre d'interaction avec le liquide diffusant.

2. Partie expérimentale

2.1. Diffusion

La diffusion d'un liquide dans un polymère fondu peut être mise en évidence à partir du schéma expérimental suivant (Fig. 1). L'échantillon sollicité en mode dynamique dans le domaine de la viscoélasticité linéaire est un bicouche formé d'une couche de polymère et d'une couche de liquide dont on veut étudier la diffusion. Avant le début du processus de diffusion, la viscosité initiale mesurée reflète la viscosité du liquide. Durant le processus de diffusion, le gradient de concentration qui est établi dans tout l'échantillon induit une augmentation de la viscosité apparente. Lorsque la concentration devient homogène dans tout l'échantillon, la viscosité tend alors vers une valeur constante. En conséquence, la variation de la viscosité en fonction du temps traduit la diffusion du liquide dans le polymère fondu (voir par exemple Fig. 2).



Fig.1 : Schéma expérimental pour la mesure du coefficient mutuel de diffusion

2.2. Matériaux

Des EVA (Arkema) de masses molaires différentes ont été utilisés dans cette étude. Le composé monoamine est la (N-ethylaniline) et le composé monoépoxy est le (2,3-epoxypropyl-phenylether) de chez Aldrich. Les caractéristiques de ces produits sont regroupées dans le Tableau 1.

Matériaux	Abreviat.	η ₀ à 110°C (Pa.s)	M_W (g.mol ⁻¹)
Ethyle vinyle	EVA2803	$5,1\ 10^4$	53500
acétate	EVA2840	$5,3\ 10^3$	27500
(avec 28 % d'acétate)	EVA28800	7,4 10 ¹	7900
N- éthylaniline	NEA	7 10 ⁻⁴	121
2,3- epoxypropyl- phenylether	PGE	1,5 10 ⁻³	150

Tableau 1. Données des EVA, NEA et PGE

2.3. Procédure expérimentale

Les expériences ont été conduites sur un rhéomètre RMS 800 utilisant une géométrie plan-plan de 50 mm, chauffée par convection sous un flux d'azote. La couche d'EVA est mise en contact avec le plateau inférieur. Une fois que l'échantillon d'EVA a atteint la température expérimentale, le liquide (amine ou époxy) est transféré entre l'échantillon d'EVA et le plateau supérieur. La variation de la viscosité complexe est alors suivie pendant la diffusion du liquide dans l'EVA, à la fréquence de ω = 10 rad/s.

3. Modèle de diffusion

Le processus de diffusion d'une petite molécule dans un polymère fondu est généralement de type Fickien. En conséquence, la deuxième loi de Fick peut être utilisée pour décrire les variations de la concentration avec le temps :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{dx} \left(D_{12} \left(C \right) \frac{dC}{dx} \right) \tag{1}$$

où D_{12} est le coefficient mutuel de diffusion. D_{12} est directement relié au coefficient de diffusion D_1 :

$$D_{12} = D_1 \phi^2 \left(1 - 2\chi \left(1 - \phi \right) \right)$$
 (2)

où χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins et ϕ la concentration du polymère.

Le coefficient D_1 s'exprime à partir de la théorie du volume libre selon l'équation suivante :

$$D_{\rm I} = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\omega_1 V_1^* + \xi \omega_2 V_2^*}{V_{FH}/\gamma}\right) \tag{3}$$

où D_0 est une constante, E est l'énergie critique qu'une molécule doit avoir pour surmonter les forces d'attractions (en général, E = 0), R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, V_1^* et V_2^* sont les volumes spécifiques de l'espèce diffusante et du polymère, respectivement, à T = 0 K, ω_1 et ω_2 sont les fractions massiques de l'espèce diffusante et du polymère et, finalement, ξ est le rapport des volumes molaires des unités saturantes du solvant et du polymère.

Cette équation nécessite de connaître les fractions de volume libre et donc la loi WLF de chaque espèce. Plus simplement, cette expression peut être décrite en terme d'énergie d'activation dans un domaine de température bien précis [2] :

$$D_{1} = D_{0} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\frac{\omega_{1}}{1+RT/E_{1}}V_{1}^{T} + \xi\frac{\omega_{2}}{1+RT/E_{2}}V_{2}^{T}}{\frac{\omega_{1}}{1+E_{1}/RT}V_{1}^{T} + \frac{\omega_{2}}{1+E_{2}/RT}V_{2}^{T}}\right)$$
(4)

où E_i et V_i^T sont respectivement l'énergie d'activation à l'écoulement et le volume spécifique (à la température T) de l'espèce *i*. Les détails concernant cette expression sont décrits dans la référence [3].

Pour prédire le coefficient de diffusion D_1 , il est donc nécessaire de déterminer les coefficients D_0 et ξ . Le coefficient D_{12} nécessite de déterminer en plus le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ . Ces paramètres sont déterminés par une méthode de rhéologie inverse, consistant à ajuster D_0 et ξ (voire χ) afin que le modèle rhéologique décrive au mieux la variation du module complexe de la viscosité en fonction du temps de diffusion.

4. Résultats et discussion

Durant la diffusion, le module de la viscosité complexe change de manière significative, allant de la viscosité du liquide (amine ou époxy), au début de l'expérience, à celle du mélange homogène EVA/liquide à la fin du processus de diffusion. Cette courbe rhéologique traduit le phénomène de diffusion du liquide dans le polymère.

Par exemple, l'influence de la température sur la diffusion de l'amine et de l'époxy dans l'EVA est montrée sur les Figures 2 et 3. Comme attendu, la diffusion est activée par une augmentation de la température. Toutefois, les courbes de diffusion de l'époxy dans l'EVA sont sensiblement différentes. En effet elles présentent des allures très différentes et montrent apparemment deux régimes de diffusion.

D'autre part, la Figure 4 montre que le processus de diffusion de l'amine ne dépend pas de la masse molaire des échantillons d'EVA, du moins dans la gamme des masses molaires étudiées ici (voir le Tableau 1). En effet, les courbes rhéologiques de diffusion se superposent parfaitement en début d'expérience. Au contraire, le processus de diffusion de l'époxy est dépendant de la masse molaire de l'échantillon d'EVA comme le montre clairement la Figure 5. D'autre part, on peut préciser qualitativement que le processus de diffusion de l'époxy est plus lent que celui de l'amine.



Fig. 2. Evolution du module de la viscosité complexe durant la diffusion de l'amine dans l'EVA 2840 à différentes températures



Fig. 3. Evolution du module de la viscosité complexe durant la diffusion de l'époxy dans l'EVA 2840 à différentes températures.



Fig. 4. Diffusion de la NEA dans les EVA de masses molaires différentes *Symbole vide*: expérience et *ligne continue*: simulation



Fig. 5. Diffusion de la PGE dans les EVA de masses molaires différentes *Symbole vide*: expérience et *ligne continue*: simulation

La théorie du volume libre prédit que le coefficient de diffusion D_1 ne dépend pas a priori de la masse molaire du polymère. Cela est uniquement vrai si la température de transition vitreuse T_g du polymère ne

dépend pas de sa masse molaire. Nous avons effectivement mesuré que la T_g de nos EVA était sensiblement constante ($T_g \approx -25^{\circ}$ C). D'autre part, leur énergie d'activation à l'écoulement aux environ de 110°C est également très proche. Le coefficient D_1 est alors indépendant de la masse molaire. Toutefois, rappelons que les courbes rhéologiques de diffusion traduisent les variations du coefficient mutuel de diffusion D_{12} . Nos résultats montrent alors que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins ne dépend pas de la masse molaire de l'EVA dans le cas de l'amine. Pour ce système là, χ a été calculé à partir de la théorie des groupes de Van Krevelen : $\chi_{EVA/amine} = 0,40$. Le calcul par rhéologie inverse (Fig. 4) donne pour l'ensemble des expériences à différentes températures de diffusion de l'amine dans l'EVA : $D_1 = 0.8 \text{ m}^2/\text{s}$ et $\xi = 2.5$.

La diffusion du composé époxy s'avère beaucoup plus délicate à étudier, compte tenu du fait que le composé époxy est partiellement miscible dans l'EVA. La diffusion du liquide n'est plus alors gouvernée par le gradient de concentration et les interactions polymère/liquide, mais également par la thermodynamique de la séparation de phase. Toutefois, le processus de diffusion est le processus dominant dans les premières étapes de l'expérience. A priori, on peut donc appliquer le modèle de diffusion et la méthode de rhéologie inverse sur la première partie des courbes des Figures 3 et 5. En effet, notre méthode [2] suppose qu'en début d'expérience la variation de viscosité est due à la diminution de la couche du liquide dont on étudie la diffusion. Cette hypothèse se justifie par des arguments de lois d'échelle sur la diffusion respective du liquide et du polymère. En fait, on montre aisément que la diffusion du liquide est beaucoup plus rapide que la diffusion des chaînes polymères par reptation.

Le calcul par rhéologie inverse montre bien que D_1 ne dépend pas de la masse molaire, comme attendu $(D_0 = 0,1 \text{ m}^2/\text{s}, \xi = 2)$. En revanche, le paramètre

d'interaction de Flory-Huggins $\chi_{EVA/époxy}$ dépend de la masse molaire (Tableau 2), ce qui explique la dépendance du coefficient mutuel de diffusion D_{12} en fonction de la masse molaire.

EVA	$M_w(g/mol)$	χ
2803	53500	0,582
2840	27500	0,55
28800	7900	0,34

Tableau 2. Variation du coefficient d'interaction $\chi_{EVA/époxy}$ de Flory-Huggins avec la masse molaire

5. Conclusion

Nous avons montré dans cette étude qu'une expérience de rhéologie pouvait être utilisée pour quantifier la diffusion d'un liquide dans un polymère fondu. De plus, une méthode inverse de calcul, basée sur la théorie du volume libre pour la diffusion, nous a permis de calculer le coefficient mutuel de diffusion D_{12} . Ce coefficient de diffusion ne dépend pas de la masse molaire du polymère pour un système parfaitement miscible (EVA/amine). En revanche, pour un système partiellement miscible (EVA/époxy), D_{12} dépend de la masse molaire à travers la variation du paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

Références

[1] Vrentas J.S., Duda J.L, Diffusion in polymer-solvent systems.I. Reexamination of the free volume theory, *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 15, 403-416 (1977).

[2] C. Joubert, P. Cassagnau, A. Michel, L. Choplin, Diffusion of plasticizer in elastomer probed by rheological analysis, *J. Rheol.*, 46, 629-650 (2002).

[3] M. Ponsard-Fillette, C. Barrès, P. Cassagnau, Viscoelastic study of oil diffusion in molten PP and EPDM copolymer, *Polymer*, sous presse

Caractérisation de la structure du NR avec des outils dynamiques

S. Cocard¹, B. Cantaloube¹, F. Bonfils², J. Sainte Beuve²

¹ MFP Michelin, Centre de Technologie de La Doux, 63040, Clermont Ferrand, Cedex 9

² CIRAD, BP 5035, 34032, Montpellier

Résumé : Dans ce travail, nous explorons de nouvelles voies de caractérisation du caoutchouc naturel. L'exploitation conjointe des mesures de Mooney basses vitesses pour en dégager un indice de rhéofluidification et des tan δ (angles de déphasages obtenus en propriétés dynamiques aux temps longs) permet de statuer sur le caractère plus ou moins branché des échantillons et sur leur teneur en gel. La corrélation des résultats alors obtenus à ceux de physico-chimie en solution donne une vue globale sur les échantillons et leur intérêt vis-à-vis de leur mise en œuvre future.

Mots-clé : Caoutchouc naturel, Pente rhéologique, Mesures dynamiques, Branchement

1. Introduction

Usuellement, on caractérise le caoutchouc naturel à partir de sa plasticité, obtenue avec un appareil simple et permettant l'obtention rapide de résultats (ISO 289). Le rhéomètre utilisé pour effectuer la mesure est un plastimètre Wallace, dans lequel un échantillon cylindrique ($\phi = 1$ cm et $e \in [3; 3, 3]$ mm) est d'abord préformé à une épaisseur de 1 mm et maintenu pendant 15 s à 100°C. Ensuite, il est écrasé à force constante de 100 N pendant 15 s, puis on relève l'entrefer final (exprimée en 1/100^{ème} de mm). L'autre mode d'analyse, accepté et en partie utilisé par tous les producteurs et utilisateurs de caoutchouc naturel (NR), est la mesure Mooney (ASTM D 1646). Dans ce cas, le critère rhéologique adopté est la consistance Mooney [1]. Cette analyse correspond à la mesure du couple résistif évalué sur un rotor crénelé tournant à la vitesse de 2 rpm, enrobé de NR. L'ensemble est confiné dans une chambre hermétiquement fermée et chauffée à 100°C. Dans la géométrie ainsi utilisée, l'écoulement est complexe et, dans le passé, plusieurs corrélations ont été tentées avec les résultats obtenus en rhéométrie plus classique [2-9]. En rhéométrie à capillaire, nous retenons entre autre que Bristow [7] montre les difficultés à établir un lien entre les deux techniques et trouve une très faible valeur pour l'exposant de la loi puissance qui ajuste la courbe d'écoulement à des vitesses modérées.

Or, récemment, il a été mis en évidence [10-11] que le NR montrait une très forte tendance à se rompre lorsqu'il est sollicité à des $\dot{\gamma}$ faibles et notamment du même ordre que ceux rencontrés dans les mesures de consistance Mooney. Ceci peut paraître surprenant pour un matériau réputé cohésif grâce à son fort pouvoir de "cicatrisation", mais explique les difficultés rencontrées par un certain nombre d'auteurs pour corréler leurs résultats de mesures Mooney aux résultats obtenus par d'autres techniques. Cela peut aussi expliquer l'engouement qu'il y a pour la caractérisation dynamique du NR depuis l'apparition sur le marché d'appareils de mesures dynamiques adaptés aux caoutchoucs [15-18]. Dick [18] a d'ailleurs montré qu'en appliquant la relation de Cox-Merz on observe les plus grandes différences entre les échantillons pour des mesures à basses fréquences.

Dans ce travail, nous avons sélectionné des échantillons issus de clones différents (distributions moléculaires différentes) et ayant ensuite subi des temps de maturation en tasse plus ou moins longs. Sur ces échantillons, nous avons effectué des analyses rhéologiques dans le but d'en déterminer la nature plus ou moins branchée. Pour cela, nous avons calculé des pentes rhéologiques (n - 1, traduisant le caractère non-newtonien) à partir des résultats de mesures de Mooney à basses vitesses et fait une analyse des résultats de mesures dynamiques réalisées dans une fenêtre adéquate (basse fréquence, haute température). Les résultats obtenus par ces deux techniques sont alors confrontés à ceux obtenus par des analyses physico-chimiques en solution.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériels et méthodes

Les valeurs des indices d'écoulement ont été calculées à partir des résultats de mesures de Mooney à vitesse variable, effectuées sur un Viscosimètre Mooney du type MVS de la société Alpha Technologies. Pour chaque échantillon, des mesures ont été effectuées pour un rotor tournant à 0,02 tr/min, 0,2 tr/min, 0,5 tr/min et 2 tr/min, à une température de 100°C. Le temps de mesure a été allongé à 5 minutes pour la vitesse de 0,02 tr/min, au lieu de 4 pour les autres vitesses. Cela nous a permis

de relever une valeur de couple pour un écoulement à l'état stationnaire pour chacune des vitesses testées. Par ailleurs, pour chaque mesure, une minute de préchauffage à 100°C a été appliquée avant le démarrage du rotor.

Les mesures de rhéométrie dynamique ont été effectuées sur un RPA 2000 (Alpha Technologies) dont le principe de fonctionnement repose sur une chambre oscillatoire biconique et hermétiquement fermée [22]. Chaque échantillon a été testé par un balayage en fréquence de 33 à 0,033 Hz à 130°C et 20 % de déformation. Les échantillons ont été préchauffés 1 min dans la chambre à 130°C avant le démarrage des oscillations. La durée totale de chaque analyse a été de 20 minutes. Pour pouvoir réaliser les mesures de physico-chimie en solution, les échantillons ont été solubilisés dans le cyclohexane, à raison de 60 mg pour 30 mL de suivant méthode solvant, la décrite dans Encyclopedia of Chromatography [23].

Les méthodes utilisées pour réaliser les mesures de macrogel, microgel et de la structure macromoléculaire par chromatographie d'exclusion stérique (CES) sont détaillées dans les références [19] et [23].

2.2 Matériaux analysés

Dans ce travail, nous avons utilisé des échantillons issus des clones GT1, PR107 et PB217. Pour chaque clone, nous avons réalisé 1 TSR5CV (une quantité de sulfate d'hydroxylamine est ajoutée au latex, puis l'ensemble est coagulé par ajout d'acide) et 3 TSR10 (la coagulation se fait naturellement dans la tasse où est récupéré le latex), de temps de maturation différents. Les échantillons ont ensuite été usinés en suivant le même protocole pour le crépage et le séchage. Le Tableau 1 résume les différences qui existent entre les échantillons.

Notre démarche a consisté à préparer douze échantillons de NR modèles (monoclonal) en utilisant le latex de trois clones dont la distribution des masses molaires natives (DMM_0), à la sortie de l'arbre, était connue (bimodale ou unimodale à épaulement). Cette distribution est conservée après usinage pour les échantillons de TSR5CV (Fig 1), mais pas pour ceux de TSR10, tous à DMM unimodale. Par ailleurs, la famille d'échantillons issus du clone GT1 présente des P0 moyens pour des PRI faibles, celle issue du PR107 des P0 moyens pour des PRI intermédiaires ; enfin, celle issue du PB217 montre des P0 élevés pour des PRI aussi intermédiaires.

Appellation	Coagulation	Maturation tasse	<i>ML</i> (1+4)	P0	PRI
GT1 CV	acide	/	68	39	82
GT1 1	naturelle	1	106	62	50
GT1 4	naturelle	4	109	62	38
GT1 21	naturelle	21	108	56	23
PR107 CV	acide	/	53	32	79
PR107 1	naturelle	1	98	60	44
PR107 4	naturelle	4	105	62	37
PR107 21	naturelle	21	107	63	43
PB217 CV	acide	/	87	54	80
PB217 1	naturelle	1	106	62	70
PB217 4	naturelle	4	104	59	56
PB217 21	naturelle	21	105	55	50

Tableau 1 : Descriptif des échantillons de NR



Fig. 1 : Chromatogrammes obtenus pour les échantillons CV issus des différents clones.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Résultats de physico-chimie en solution

Le Tableau 2 donne les résultats obtenus par les mesures CES et de taux de gel effectués sur les échantillons mis en solution dans le cyclohexane.

Les échantillons traités au sulfate d'hydroxylamine (CV) montrent des indices de polymolécularité (Ip) plus larges et des masses molaires (M_n) plus faibles que leurs homologues non traités, et leur taux de gel total est aussi plus faible.

Par contre, il n'y a pas de corrélation directe entre les résultats obtenus sur les échantillons mis en solution (Tableau 2) et ceux obtenus par les mesures avec le plastimètre Wallace (Tableau 1).

Echantillon	<i>Mp</i> (Kg/ mol)	<i>Mn</i> (Kg/ mol)	I	Macro gel (%)	Micro gel (%)	Gt (%)
GT1 CV	879	163	5,4	8,5	31,5	40,0
GT1 1	837	194	4,3	18,8	46,3	65,0
GT1 4	776	175	4,5	20,5	46,7	67,1
GT1 21	632	151	4,2	21,7	44,8	66,5
PR107 CV	832	147	5,7	9,5	30,0	39,5
PR107 1	940	215	4,4	7,8	56,9	64,7
PR107 4	855	197	4,3	20,7	48,4	69,1
PR107 21	902	197	4,6	20,8	49,6	70,4
PB217 CV	1091	289	3,8	5,4	38,2	43,5
PB217 1	915	263	3,5	8,5	49,2	57,7
PB217 4	902	254	3,5	7,8	51,0	58,8
PB217 21	834	235	3,5	7,0	54,4	61,4

Tableau 2 : Résultats des mesures de physicochimie des échantillons solubilisés dans le cyclohexane.

3.2 Résultats de rhéologie à l'état stationnaire

Comme nous le voyons dans le Tableau 1, et conformément à ce que nous avons déjà démontré par ailleurs, la mesure de Mooney standard (2 tr/mn) ne permet pas de mettre en évidence d'éventuelles différences entre les échantillons qui ne sont pas traités (CV). Sur la Figure 2, nous avons alors représenté les résultats de mesures de Mooney à basses vitesses qui sont obtenus pour les échantillons provenant des trois clones et maturés 21 j. On y voit clairement que les différences sont de plus en plus marquées lorsque la vitesse diminue.



Fig. 2 : Courbes rhéologiques obtenues à basses vitesses avec le MVS pour les échantillons maturés 21 j.

Etant donné que la représentation est effectuée en log-log, cela signifie que l'ajustement par une loi puissance des parties de courbe comprises entre 0,02 et 0,05 tr/mn va donner des exposants différents. Le tableau suivant donne les valeurs des exposants ainsi calculés.

GT1			PR107			PB217					
CV	1	4	21	C V	1	4	21	C V	1	4	21
0.2 8	0.2 1	0.2 2	0.2 2	0.3	0.2 2	0. 2	0.1 9	0.3	0.2 3	0.2 6	0.2 9

Tableau 3 : Exposants des lois puissance calculés à partir des résultats de mesure de Mooney à basses vitesses.

Les échantillons CV présentent les exposants les plus importants de chaque série, nous rappelons que ce sont aussi ceux qui possèdent la plus faible fraction en gel total. Par ailleurs, les exposants obtenus pour les échantillons obtenus à partir du PB217 évoluent différemment avec le temps de maturation que ceux obtenus de la même manière pour les autres clones.

Classiquement, dans le domaine d'écoulement pseudoplastique des polymères, une différence entre indices d'écoulement traduit une différence entre l'état de branchement des matériaux. Si l'on applique cette approche ici, alors les échantillons CV sont plus linéaires que les autres et ceux TSR10 issus du clone PB217 tendent à devenir moins branché avec le temps de maturation.

3.2 Résultats de rhéologie dynamique

Sur la Figure 3 sont tracés les modules dynamiques obtenus pour les échantillons CV, issus des trois clones, et testés dans les conditions données plus haut.



Fig. 3 : G', G'' = f(F) pour les trois échantillons CV sollicités à 20 % de déformation et 130°C.

Dans cette fenêtre de test, pour ces échantillons qui possèdent les plus faibles viscosités, il n'y a pas de croisement entre G' et G''.

Les écarts observés entre les G' pour les différents clones sont dans le même ordre que ceux obtenus avec les mesures de P0 ou les mesures de Mooney basses vitesses et ils tendent à augmenter lorsque la fréquence diminue. Par ailleurs, sur les courbes de G'', on remarque que les différences apparaissent lorsque la fréquence diminue et notamment que le clone PB217 (de distribution moléculaire unimodale) se démarque par une remontée importante du G''.

La lecture des valeurs de tan δ à faibles fréquences permet de compiler au mieux les informations obtenues par les deux grandeurs. Ainsi, pour les trois échantillons dont les courbes sont montrées Figure 3, les valeurs des tan δ à 0,033 Hz sont 0,65 pour le GT1, 0,7 pour le PR107 et 0,68 pour le PB217.

Ces valeurs, obtenues dans des conditions où l'on se rapproche le plus possible de la zone d'écoulement du matériau, sont principalement pondérées par des entités de grandes tailles. Sans vouloir statuer ici sur la nature du gel si fortement présent dans le NR, nous pensons que c'est lui qui pilote principalement la réponse des échantillons lorsqu'ils sont sollicités à basses fréquences et haute température (Fig. 4).



Fig. 4 : Relation entre tan δ et la fraction en poids totale de gel pour tous les échantillons analysés.

Sur la Figure 5, où sont corrélés les indices d'écoulement aux tan δ à 0,033 Hz, on remarque que les échantillons CV ont un comportement d'élastomère de nature assez linéaire, comparés aux autres NR.



Fig. 5 : Relation entre *n* déterminé à partir des mesures Mooney à 100°C et tan δ

Par la même approche, on trouve que les échantillons de la famille PB 217 sont globalement plus linéaires que les autres. Or, d'après la Figure 1, c'est aussi ce type de clone qui renferme initialement le moins de chaînes courtes (DMM₀ unimodale) et donne des échantillons contenant le moins de gel (Tableau 2). Ceci tend à confirmer

l'hypothèse concernant la participation des petites chaînes à la formation du gel [24].

Sur la base de ces résultats, on ne peut pas affirmer que le gel contient toutes les chaînes branchées de l'échantillon, cependant on pense qu'il en est exclusivement constitué. Cette hypothèse devient intéressante, car, lors du passage du NR au mélangeur interne, on sait qu'une partie de ce gel va être réduite. Si cela est fait correctement, on pourra alors intégrer facilement le reste de la formulation. Si ce n'est pas le cas, le mélange sera moins homogène et donnera donc des matériaux vulcanisés moins optimisés. Ainsi, pour un PRI donné, plus la teneur en gel de départ est importante, plus l'énergie à fournir pour le réduire sera importante. Par contre, lorsque l'étape de mélangeage est terminée, et si celui-ci est correctement fait, on a plus de chances de se retrouver avec un mélange constitué d'une matrice élastomère branchée, qui est plus favorable pour la tenue du mélange pendant le reste de sa transformation.[20]

4. Conclusions

Dans ce travail, nous montrons qu'avec des outils rhéométriques standard, nous sommes capables d'accéder à des informations sur la macrostructure d'échantillons de caoutchouc naturel. En effet, en sollicitant les échantillons dans une fenêtre proche de la zone d'écoulement des élastomères, nous avons vu qu'on pouvait évaluer approximativement la fraction en poids de gel le constituant. En corrélant ces résultats à ceux du Mooney à vitesse variable, on remarque que le branchement des échantillons est très fortement lié à la présence de gel. Par ailleurs, on a vu que chaque clone utilisé pour cette étude donnait des matrices élastomériques qui pouvait être classées par catégories, selon leur teneur en branchement. Cela signifie qu'on est donc en mesure de pouvoir effectuer une sélection variétale en fonction des besoins exprimés pour une mise en œuvre optimisée.

5. Références

- [1] Mooney, M. Ind. Eng. Chem. (Analyt.), 6, 147(1934).
- [2] White, J.L. J. Polym. Sci., 9, 1929. (1965).
- [3] Nakajima, N. Rubber Chem. Tech., 47, 333 (1974).
- [4] Nakajima, N. Rubber Chem. Tech., 52, 9 (1979).
- [5] Ong, E.L. J. Rubb. Res. Inst. Malaysia, 30, 91. (1982).
- [6] Bristow, G.M. Rubber Tech., 14, 69(1983)
- [7] Bristow, G. M. Rubber Tech., 16, 76. (1985).
- [8] Bristow, G.M Rubber Tech., 20, 17. (1989)

- [9] Popovic, R.S. Kautsch. Gummi Kunst., 44, 702 (1991).
- [10] Cocard, S. 37 Colloque du GFR, St Etienne, 115. (2002).
- [11] Cocard, S. Kautsch. Gummi Kunst., 57, 4, (2004).
- [12] Bristow, G.M. J. Nat. Rubb. Res., 2, 15 (1987).
- [13] Bristow, G.M. Rubber Develop., 44, 86. (1991).
- [14] Burhin, H.G. Kautsch. Gummi Kunst, 43, 431 (1990)
- [15] Leblanc, J.L. Kautsch. Gummi Kunst, 49, 258 (1996).
- [16] Dick, J.S., J. Polym. Test., 18, 327 (1999).
- [17] Stevens, C.A. Rubber World, January, 30 (2001).

- [18] Dick, J.S. Rubber World, January, 23 (2002).
- [19] Bonfils, F. J. Appl. Polym. Sci., 74, 3078 (1999).
- [20] Leblanc, J.L. *Rhéologie des élastomères* (Artel Editions), Belgium, p 242-250
- [21] Ehabe, E, J. Polym. Test., 24, 620 (2005).
- [22] Leblanc, J.L., Prog. Rub. Plast. Tech., 17, 162 (2001).
- [23] Bonfils, F. *Encyclopedia of Chromatography*, 1101 (Taylor & Francis 2005).
- [24] Ngolemasango, F., Polym. Int., 52, 1365 (2003).

Effet de la compatibilisation sur la coalescence dans les mélanges de polymères immiscibles

J. Huitric, M. Moan

Laboratoire de Rhéologie, Université de Brest, 29285 Brest Cedex

P. J. Carreau

CREPEC, Dép. de génie chimique, Ecole Polytechnique de Montréal, Montréal, QC H3C 3A7

Résumé : Nous avons étudié l'influence d'une compatibilisation réactive (addition de PE-g-MA) sur les phénomènes de coalescence des nodules dans un mélange concentré (30%) PE/PA soumis à de faibles taux de cisaillement. La coalescence est examinée en suivant l'évolution de la morphologie en fonction de la déformation totale pour différents taux de cisaillement. Les résultats montrent qu'une inhibition significative de la coalescence nécessite un taux de compatibilisation suffisamment grand (2%), correspondant à une couverture importante de l'interface par les chaînes de compatibilisant. Dans ces conditions, l'importance de l'inhibition est indépendante du taux de cisaillement appliqué. L'ensemble des résultats montre que les répulsions stériques jouent un rôle prépondérant.

Mots-clés : mélange de polymères, compatibilisaton réactive, coalescence

1. Introduction

Le mélange à l'état fondu de deux polymères immiscibles consiste souvent en une phase minoritaire dispersée sous forme de nodules dans une matrice continue constituée par le composant majoritaire. La distribution finale de la taille des nodules, obtenue lors d'un mélangeage mécanique, résulte de l'équilibre entre les effets de la division et de la coalescence des nodules induits par l'écoulement Cependant, l'obtention d'une dispersion fine peut nécessiter l'addition d'un copolymère bloc, appelé compatibilisant. Ce dernier est soit simplement ajouté avant le mélangeage (compatibilisation physique) soit créé pendant le mélangeage par une réaction de greffage (compatibilisation réactive ou chimique). Il est admis que le rôle du compatibilisant qui est actif à l'interface nodule-matrice consiste d'une part à diminuer la tension interfaciale et donc à faciliter la division, mais d'autre part à inhiber la coalescence de façon importante. De nombreux mécanismes sont susceptibles de jouer un rôle vis-à-vis de cette inhibition de la coalescence [1]. Cependant, les quelques études réalisées avec des mélanges semiconcentrés et compatibilisés physiquement ont surtout mis en évidence deux mécanismes qui peuvent se produire lorsque deux nodules se rapprochent : interactions stériques répulsives dues à la compression des couches de copolymères autour des nodules [2] et contraintes de Marangoni induites par un gradient de concentration aux interfaces produit par l'écoulement (drainage du film) entre deux nodules [3,4]. Dans ce dernier mécanisme, les copolymères sont en partie chassés de l'espace entre les nodules. Ces deux mécanismes peuvent être

présents en même temps et la concentration de copolymère à l'interface y joue un rôle déterminant.

Le but de cette étude est de montrer et de mieux comprendre l'influence d'une compatibilisation réactive sur la coalescence des nodules dans un mélange concentré, soumis pendant des temps relativement longs à des taux de cisaillement faibles et bien définis. Pour cela, deux taux de compatibilisation très différents ont été choisis, l'un correspondant à une faible couverture de l'interface par les chaînes de compatibilisant, l'autre à une quasi-saturation de celleci. Par ailleurs, la technique utilisée permet d'observer la morphologie générée *in situ* pour une déformation totale donnée.

2. Compatibilisation de mélanges de polymères immiscibles

Les mélanges sont composés d'un polyéthylène basse densité linéaire (PE) et d'un polyamide 12 (PA) complètement immiscibles. Tous les mélanges contiennent 30% en poids de polyamide en tant que phase dispersée et ont une morphologie nodulaire. Le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice est 0,23. Le compatibilisant utilisé est un polyéthylène greffé anhydride maléique (PE-g-MA) dont la proportion en poids, ϕ_c , varie de 0 à 2% du mélange, la phase dispersée étant maintenue à 30%. La compatibilisation s'effectue lors du mélangeage par la réaction entre le groupe amine du PA et l'anhydride maléique du PE-g-MA. Le diamètre moyen des nodules diminue très brutalement avec l'addition de très faibles quantités de compatibilisant et se stabilise pour des concentrations proches de 2%. L'analyse des modules dynamiques, sur la base du modèle simplifié de Palierne [5], permet de

déterminer la tension interfaciale σ à partir de la fréquence correspondant au mécanisme de relaxation de forme des nodules. Cependant, les mélanges compatibilisés montrent, pour des taux de compatibilisant suffisants, un second mécanisme de relaxation dont le temps caractéristique, plus long que le précédent, peut être relié à la dynamique de l'interphase nodule-matrice [6]. Le Tableau 1 montre un certain nombre de caractéristiques des mélanges, comme par exemple le diamètre moyen en nombre d_n , l'indice de polydispersité d_v/d_n , d_v étant le diamètre moyen en volume, la tension interfaciale σ . Nous avons également évalué la couverture interfaciale Σ représentant le nombre de chaînes de compatibilisant par unité de surface et cela pour les deux taux utilisés dans la suite de l'étude, $\phi_c = 0.2$ et 2 %. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 1; la valeur $\Sigma = 0,30$ chaîne/nm² pourrait correspondre à la saturation de l'interface, en relation avec la taille limite des nodules observée vers $\phi_c = 2\%$. L'estimation de la distance moyenne h entre nodules au repos (épaisseur de l'espace), donnée dans le Tableau 1, montre que, pour ces mélanges concentrés, h est relativement importante et, en particulier pour les mélanges compatibilisés, beaucoup plus grande que l'épaisseur de l'interphase qui est de l'ordre de la dizaine de nm [6].

ф _с	d _n	d _v /d	σ	Σ	h
(%)	(µm)	n	(mN.m)	(chaine/nm ²	(nm
))
0	4,4	1,5	10	0	900
0,2	2	1,31	3,2	0,06	400
2	1,2	1,26	2	0,30	245

Tableau 1. Caractéristiques des mélanges.

3. Observation de la morphologie des mélanges sous cisaillement

La technique utilisée pour suivre de façon indirecte l'évolution sous cisaillement de la morphologie des mélanges consiste à figer, par un refroidissement rapide (90°C/min.), le mélange placé entre les plaques parallèles d'un rhéomètre lorsque la déformation totale souhaitée est atteinte. Martin et al. [7] ont montré que, sous certaines conditions, les effets de relaxation étaient négligeables et que la morphologie générée par le cisaillement était conservée. Cette technique est donc particulièrement adaptée pour observer les changements de morphologie induits par le cisaillement dans les mélanges concentrés. Dans cette étude, nous avons effectué à la fois des expériences de fluage (rhéomètre Bohlin CSM) pour une contrainte imposée de 2000 Pa et des expériences de démarrage (rhéomètre Rheometrics RDA II) à des taux de

cisaillement imposés à la périphérie de l'échantillon de 0,07, 0,1 et 0,5 s⁻¹. Ces taux de déformation se situent pratiquement dans le régime newtonien, voire au début du régime non-newtonien des courbes d'écoulement. Les expériences réalisées au plus faible taux de cisaillement ne seront pas commentées ici, seuls quelques résultats très partiels seront présentés. Les expériences ont été réalisées pour des déformations totales γ allant jusqu'à 250 unités de déformation; la durée des expériences peut donc être relativement longue (supérieure à 1 h). La morphologie des mélanges est examinée à partir d'images obtenues par microscopie électronique à balayage sur des échantillons (disques) cryofracturés dans une direction perpendiculaire au rayon du disque. Pour éviter les effets de bords, la fracture est effectuée au 3/4 du rayon du disque et les taux de cisaillement sont corrigés pour les ramener à l'endroit du cliché. Ce sont ces valeurs corrigées qui seront utilisées par la suite. Le Tableau 2 montre les valeurs initiales (t = 0 ou $\gamma = 0$) du nombre capillaire pour différentes conditions de compatibilisation et de cisaillement. Ces valeurs pourront, par la suite, être comparées à la valeur du nombre capillaire critique $Ca_c = 0.5$ estimé pour notre mélange [8].

ϕ_{c} (%)	0,075 s ⁻¹	2000 Pa	0,52 s ⁻¹
0	0,17	$0,47 (0,2 \text{ s}^{-1})$	1,24
0,2	0,27	$0,65 (0,18 \text{ s}^{-1})$	1,88
2	0,20	$0,20 \ (0,075 \ s^{-1})$	1,44

Tableau 2. Valeurs initiales du nombre capillaire.

4. Mise en évidence de la coalescence sous cisaillement en l'absence de compatibilisant.

La Figure 1 présente le comportement transitoire de la viscosité déterminée à partir des données obtenues dans les expériences de démarrage et de fluage.



Dans les deux types d'expériences, la viscosité augmente d'abord rapidement, passe par un

maximum puis décroît pour atteindre éventuellement un plateau (régime permanent). Ces surdépassements de viscosité, d'autant plus importants que le taux de cisaillement est faible, sont probablement reliés, comme on le verra plus loin, à des changements dans la morphologie du mélange. A titre indicatif, il faut noter que le taux de cisaillement (corrigé) atteint dans ce régime permanent, pour l'expérience de fluage, est $0,20 \text{ s}^{-1}$. Par la suite nous ne ferons plus la distinction entre les deux types d'expérience et nous préciserons simplement le taux de cisaillement.



La Figure 2 montre la variation du rapport d_n/d_{n0} avec la déformation totale γ pour les différents taux de cisaillement, d_n et d_{n0} correspondant aux tailles des nodules, respectivement pour γ fixé et $\gamma = 0$. L'utilisation de ce rapport permettra, par la suite, de comparer les expériences réalisées avec différents taux de compatibilisation et donc avec des valeurs de d_{n0} très différentes. Il faut bien noter qu'il s'agit ici d'une observation de la morphologie pour des valeurs fixées de la déformation et non d'un suivi en continu de celle-ci en fonction de la déformation. Chaque valeur de la déformation est obtenue dans une expérience indépendante, avec un nouvel échantillon. Pour les deux taux de cisaillement les plus faibles, on peut noter que la taille, après un accroissement "initial" relativement rapide, se stabilise à une valeur limite $((d_n/d_{n0})_{lim})$, d'autant plus rapidement que le taux de cisaillement est élevé. Cette valeur limite est probablement le résultat d'un équilibre division-coalescence des nodules. En effet, il faut considérer que durant ces expériences et suite à l'augmentation "initiale" de la taille du nodule, le nombre capillaire augmente et devient éventuellement plus grand que le nombre capillaire critique, comme le montre le Tableau 3. Les nodules pourraient donc, lorsque la déformation est suffisamment importante, se déformer, se rompre et coalescer et ainsi de suite.

La Figure 2 montre également que pour le taux de cisaillement le plus élevé ($\dot{\gamma} = 0.52 \text{ s}^{-1}$) la taille du

nodule reste pratiquement constante avec la déformation accumulée. On peut de nouveau considérer que ceci résulte d'une compétition entre division et coalescence, le nombre capillaire initial étant ici déjà supérieur au nombre critique. Cette hypothèse est confortée par le fait que l'indice de polydispersité d_v/d_n diminue très sensiblement, de 1,5 à 1,3. Une diminution de cet indice, plus ou moins importante, est également observée dans toutes les expériences.

γ	$0,075s^{-1}$	$0,2s^{-1}$	$0,52s^{-1}$
0	0,17	0,47	1,24
50	0,35	0,79	1,06
100	0,44	0,75	1,12
200	0,52	0,83	1,48
250	0,56	0,82	1,30

Tableau 3. Variation du nombre capillaire avec la							
déformation totale.							

En conclusion de cette étude des mélanges non compatibilisés, nous considérerons, même si les phénomènes de déformation et de division sont bien présents, que la coalescence joue un rôle prédominant vis-à-vis de l'augmentation de taille des nodules avec la déformation accumulée, à condition que le taux de cisaillement ne soit pas trop élevé (*Ca* initial $< Ca_c$). Sous cette réserve, nous considérerons par la suite que la valeur limite $(d_n/d_{n0})_{lim}$ peut être utilisée pour quantifier, aux grandes déformations, l'intensité de la coalescence dans une expérience donnée. Le Tableau 4 montre que, dans le cas des mélanges non compatibilisés, l'intensité de la coalescence diminue lorsque le taux de cisaillement augmente.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	0,038	0,075	0,20	0,52
$(d_n/d_{n0})_{lim}$	7,6	3,2	1,75	1

Tableau 4. Variation de $(d_n/d_{n0})_{lim.}$ avec le taux de cisaillement, pour $\phi_c = 0$.

5. Effet de la compatibilisation sur la coalescence

Hormis le fait que la viscosité en régime permanent augmente lorsque le taux de compatibilisation augmente, le comportement qualitatif de la viscosité transitoire reste le même qu'en l'absence de compatibilisant, comme le montre, à titre d'exemple la Figure 3. A noter que dans les expériences de fluage, réalisées pour la même contrainte, le taux de cisaillement atteint en régime permanent varie avec le taux de compatibilisation. Compte-tenu de la diminution simultanée de la taille des nodules et de la tension interfaciale, les nombres capillaires initiaux varient peu et seuls ceux correspondants au taux de cisaillement le plus élevé sont, comme en l'absence de compatibilisant, supérieurs au nombre capillaire critique (Tableau 2).



expérience de fluage (2000 Pa)

Les Figures 4, 5 et 6 montrent, pour les différents taux de cisaillement utilisés, la variation de d_n/d_{n0} avec la déformation totale γ pour les différents taux de compatibilisation. Qualitativement, la même tendance est observée. L'addition de 0,2 % de compatibilisant provoque, par rapport à l'absence de compatibilisant, une augmentation très importante de la coalescence; cette augmentation est moins importante lorsque le taux de cisaillement augmente. Par contre, l'addition de 2 % de compatibilisant diminue fortement la coalescence par rapport à celle observée pour le taux de 0,2 %. Ce résultat montre qu'une quantité suffisamment importante de compatibilisant à l'interface est nécessaire pour inhiber de façon significative la coalescence sous cisaillement. Par ailleurs, une analyse plus quantitative de l'effet du taux de compatibilisation sur l'intensité de la coalescence doit prendre en compte le fait que la distance moyenne entre nodules h diminue fortement lorsque le taux de compatibilisation augmente (Tableau 1). En effet, cette diminution va dans le sens d'une augmentation de la probabilité de collisions entre nodules voisins sur des lignes de courant différentes et favorise donc la coalescence.



Figure 4 : diamètre moyen réduit en fonction de la déformation, pour un taux de cisaillement de 0.075s⁻¹



Figure 5 : diamètre moyen réduit en fonction de la déformation, expérience de fluage (2000 Pa)



Figure 6 : diamètre moyen réduit en fonction de la déformation, pour un taux de cisaillement de 0.52s⁻¹

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	0,038	0,075	0,18	0,52
$(d_n/d_{n0})_{lim}$	5	5	3	2,5

Tableau 5. Variation de $(d_n/d_{n0})_{lim.}$ avec le taux de cisaillement, pour $\phi_c = 0,2$ %.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	0,038	0,075	0,075 (2000 Pa)	0,52
$(d_n/d_{n0})_{lim}$	1,5	1,75	1,75	1,6

Tableau 6. Variation de $(d_n/d_{n0})_{lim.}$ avec le taux de cisaillement, pour $\phi_c = 2 \%$.

Nous avons montré qu'en l'absence de compatibilisant, la coalescence diminue lorsque le taux de cisaillement augmente (Tableau 4). Le Tableau 5 montre la même tendance pour le plus faible taux de compatibilisation, mais avec des intensités de la coalescence plus importantes. Ce dernier point peut sans doute s'expliquer par la remarque faite plus haut sur la diminution de la distance h avec le taux de compatibilisation. Par contre, le Tableau 6 montre que pour le taux de compatibilisation le plus élevé, pour lequel la coalescence est fortement inhibée, $(d_n/d_{n0})_{lim}$, est indépendant du taux de cisaillement. Ce résultat est confirmé par la valeur de $(d_n/d_{n0})_{lim}$ obtenue pour le taux de cisaillement de 0,05 s⁻¹ (valeur corrigée 0,0375 s⁻¹). Par ailleurs, le résultat obtenu pour ce même taux de cisaillement à $\phi_c = 0.2$ % (Tableau 5)

montre que l'intensité de la coalescence se stabilise lorsque le taux de cisaillement devient suffisamment faible.

Cette étude montre qu'une inhibition de la coalescence est seulement observée lorsque la couverture interfaciale est importante et sans doute proche de la saturation ($\Sigma = 0.30$ chaîne/nm²). Ce résultat n'est pas en faveur d'une contribution importante de l'effet Marangoni à cette inhibition de la coalescence. En effet, cette concentration importante de chaînes de compatibilisant aux interfaces ne facilite pas leur déplacement en dehors de l'espace entre deux nodules, d'autant plus que, dans une compatibilisation réactive, la mobilité des chaînes greffées aux interfaces est déjà réduite. En fait, en relation avec une faible concentration de chaînes de compatibilisant aux interfaces, l'effet aurait Marangoni pu se manifester préférentiellement pour le plus faible taux de compatibilisation utlisé, ce qui manifestement n'a pas été observé. On peut donc penser que les répulsions stériques, dues à la présence d'un nombre important de chaînes de compatibilisant aux interfaces, jouent un rôle prépondérant. Le fait que l'importance de l'inhibition de la coalescence reste constante avec le taux de cisaillement est également en faveur de cette barrière stérique. Dans le cadre de cette hypothèse, l'inefficacité de la répulsion stérique observée pour un taux de compatibilisation de 0,2% pourrait s'expliquer par la conformation des probablement "aplatie" chaînes de compatibilisant aux interfaces, facilitée par la faible concentration en chaînes qui, de plus, sont greffées individuellement à plusieurs chaînes de PA.

6. Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que les répulsions stériques jouent un rôle prédominant dans l'inhibition de la coalescence sous cisaillement, observée pour des mélanges avec une concentration importante de chaînes de compatibilisant aux interfaces. Il serait intéressant d'approfondir la relation entre cette inhibition de la coalescence et l'élasticité interfaciale en relation avec la dynamique de l'interphase nodule-matrice.

7. Références

[1] Ha W. J., Y. Yoon, L. G. Leal, The effect of compatibilizer on the coalescence of two drops in flow, *American Inst. Phys.*, **15**, 849-867 (2003).

[2] Lyu S. P., T. D. Jones, F. S. Bates, C. W. Macosko, Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence, *Macromolecules*, **35**, 7845-7855 (2002).

[3] Milner, S.T., H. W. Xi. How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers, *J. Rheol.*, **40**, 663-687 (1996).

[4] Hemelrijck E. V., P. V. Puuyvelde, S. Velankar, C. W. Macosko, P. Moldenaers Interfacial elasticity and coalescence suppression in compatibilized polymer blends, *J. Rheol.*, **48**, 143-158 (2004).

[5] Graebling, D., R. Muller, J.F. Palierne, Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids, *Macromolecules* **26**, 320-329 (1993).

[6] Moan, M., J. Huitric, P.Médéric, Rheological Properties and Reactive Compatibilization of Immiscible Polymer Blends, *J. Rheol.*, **44**, 1227-1245 (2000).

[7] Martin P., P. J. Carreau, B. D. Favis, Investigating the morphology/rheology inter relationships in immiscible polymer blends, *J. Rheol.*, **44**, 569-583 (2000).

[8] Grace, P.H., Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Device in Such System, *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 225-277 (1982).

Relation entre structure moléculaire et défaut de peau de requin pour les polymères linéaires à l'état fondu

A. Allal¹, A. Lavernhe¹, B. Vergnes², G. Marin¹

¹ LPCP-UMR 5067, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue de l'Université, BP 1155,64013 Pau Cedex.

² CEMEF- Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex

Résumé : Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur le défaut de peau de requin rencontré fréquemment en extrusion de polymères linéaires. Notre objectif est de relier ce défaut aux propriétés rhéologiques du polymère et à sa structure moléculaire. En nous appuyant sur la théorie de l'élasticité de Griffith, nous montrons d'une part que la période est proportionnelle à l'amplitude des fissures et que la contrainte seuil d'apparition de la peau de requin est fonction du module du plateau caoutchoutique, de la masse moyenne en masse et de la masse entre enchevêtrement. D'autre part, nous montrons que la vitesse de propagation de la fissure dans le massif polymère est contrôlée par la vitesse de sortie de l'extrudat et par le temps de Rouse. Enfin, notre travail sur les paramètres d'apparition de la peau de requin nous a permis de montrer que la contrainte de cisaillement critique d'apparition du défaut était celle de la transition glissement faible-glissement fort du modèle de Brochard. Cette contrainte induit un étirement des chaînes macromoléculaires près de la paroi, qui stockent ainsi une énergie élastique suffisante pour fissurer l'extrudat en sortie de filière. Cette approche permet d'expliquer l'ambiguïté sur l'apparition simultanée du défaut de peau de requin et du glissement à la paroi rapportée dans la littérature.

Mots clés : Polymère, Défaut d'extrusion, Peau de requin, Fissure

1. Introduction

Durant l'extrusion de polymères linéaires, tels que le polyéthylène haute densité (PEHD), apparaît à faible taux de cisaillement, alors que l'écoulement est encore stable (pas de variation périodique ou chaotique de la pression dans le temps), une rugosité de la surface appelée peau de requin [1, 2]. Ce phénomène est un problème pour l'industrie de la transformation car il limite la cadence de production ainsi que la qualité des produits extrudés.

L'objectif de ce travail est de relier le défaut de peau de requin aux propriétés rhéologiques du polymère.

La peau de requin se caractérise par une surface d'extrudat constituée par de fines craquelures, très régulières, parallèles entre elles et perpendiculaires au sens de l'écoulement [3, 4]. Ces fissures ont une amplitude A et sont distribuées de façon régulière. La période du défaut sera notée λ (Fig. 1).



Figure 1 : Exemple de peau de requin. Etat de la surface d'un polyéthylène (x 120, d'après [3])

2. Origine de la fissuration

De nombreuses interprétations ont été proposées en vue d'expliquer l'origine de ce défaut. Toutes s'accordent à localiser le phénomène en sortie de filière. Cependant, le mécanisme à l'origine de la fissuration divise encore les auteurs. De façon schématique, il existe deux interprétations :

- la première, "l'approche élastique", considère la réorganisation du profil de vitesse dans l'écoulement au voisinage de la singularité de la sortie. Cette réorganisation induit de fortes contraintes élongationnelles qui peuvent entraîner la fissuration de la surface de l'extrudat [5-8].

- la deuxième, "l'approche interfaciale", est fondée sur une remarque faite par Kurtz [9] : le défaut de peau de requin apparaît pour un taux de cisaillement correspondant à un changement de pente de la courbe de variation de la contrainte de cisaillement en paroi en fonction du taux de cisaillement. Cette idée amène à considérer que le défaut de peau de requin est dû à un mécanisme de glissement interfacial [11].

3. Mécanisme de fissuration

L'approche élastique postule que le gonflement à la sortie de la filière est associé à l'énergie élastique stockée dans le matériau lors de son passage à travers la filière. Cette énergie élastique est libérée par relaxation des chaînes macromoléculaires et par

création de surfaces libres. Si le matériau est suffisamment résistant, il y aura simplement gonflement ; sinon, la rupture de l'extrudat sera un moyen supplémentaire de création de surface. Pour étayer l'hypothèse que l'énergie élastique est responsable de la fissuration de la surface de l'extrudat, nous nous sommes penchés sur la théorie de l'élasticité et plus précisément sur l'approche de Griffith [12]. En effet, la mécanique de la rupture montre que, dans le cas d'une traction, les fissures qui apparaissent sur l'échantillon sont perpendiculaires à la direction des contraintes de traction qui les ont créées.



Fig. 2 : Création des fissures lors de l'apparition de la peau de requin

Considérons la Figure 2. Nous avons représenté la section parallèle à la direction de l'écoulement d'une peau d'extrudat fissurée. L'épaisseur de cette tranche est l'unité. Lorsqu'une fissure C_3 de profondeur A s'ouvre, toute l'énergie élastique contenue dans le volume de base le demi-cercle Γ (de rayon A et d'épaisseur l'unité) est libérée, obligeant la fissure suivante d'être positionnée à une distance $\lambda = 2 A$. Les résultats de Venet et Vergnes [3] et Wang et al. [11] (Fig.3) montrent clairement, au moins jusqu'à une amplitude de l'ordre de 100 µm, la proportionnalité entre amplitude et période.



Fig. 3 : Variation de la période λ en fonction de l'amplitude A du défaut de peau de requin ; résultats expérimentaux [3,11]

Le concept de Griffith semble donc être une loi complètement universelle. Il montre notamment que c'est l'énergie élastique stockée dans le matériau qui contrôle la fissuration. L'autre apport de la théorie de l'élasticité (mécanique de la rupture) est de proposer un mécanisme de fissuration. Cette théorie donne une profondeur de fissure A égale au produit de la vitesse de fissuration par un temps de relaxation θ . Or Wang et al. [11] et Barone et al. [13] ont montré que la période λ du défaut de peau de requin était égale au produit de la vitesse moyenne de sortie de l'extrudat V par un temps caractéristique de relaxation du polymère. Ceci signifierait que la fissure se propage, dans le massif polymère, avec une vitesse égale à V.

Pour tester ce point de vue, nous avons utilisé les résultats expérimentaux de Venet et Vergnes [3]. La Figure 4 montre les variations de l'amplitude du défaut en fonction de la vitesse moyenne de l'extrudat, pour trois résines de masses et de structures différentes.



Fig. 4 : Variation de l'amplitude A en fonction de la vitesse moyenne V de sortie de l'extrudat (données de [3])

Nous constatons que, pour les trois résines, l'amplitude des fissures varie, dans un premier temps, linéairement avec la vitesse, pour saturer ensuite et devenir indépendante de celle-ci. Ceci corrobore les résultats Wang et al. [11] et Barone et al. [13] et montre encore une fois la relation entre énergie élastique et peau de requin. Les données montrent que le temps de relaxation θ devrait être celui de Rouse B, selon la théorie de Doi et Edwards [14].

4. Critères d'apparition du défaut de peau de requin

La théorie de Griffith aboutit à un critère de contrainte. Malheureusement, cette contrainte n'est pas mesurable puisqu'il s'agit de la contrainte à la surface du jonc à la sortie du capillaire. D'autre part, la contrainte mesurable est la contrainte de cisaillement dans le capillaire. Or, comme nous le disions plus haut, certains auteurs ont observé que le défaut de peau de requin apparaissait pour un taux de cisaillement correspondant à un changement de pente de la courbe d'écoulement (variation de la contrainte en fonction du taux de cisaillement). Pour Wang et al. [11], ce résultat pourrait suggérer que l'apparition du défaut de peau de requin coïncide avec la transition glissement faible - glissement fort développée dans les modèles de Brochard [15] et de Gennes [16]. Cette transition est contrôlée par une contrainte de la forme suivante :

$$\sigma_s = v \, kT/a \tag{1}$$

où v est le nombre de chaînes adsorbées ou greffées par unité de surface et a est le diamètre du tube dans lequel se déplace la molécule [14].

Lorsque l'on fait s'écouler un polymère à travers un capillaire, des molécules viennent s'adsorber sur la surface. La couche de molécules ainsi formée est constituée de boucles et de queues, et est appelée pseudo-brosse. Son épaisseur est égale au rayon de giration R_g de la même molécule dans le fondu.

Nous allons, dans un premier temps, exprimer cette contrainte en fonction de paramètres rhéologiques. Puis nous confronterons l'expression de la contrainte aux résultats de la littérature

Pour qu'il y ait conservation de la masse volumique, la surface mouillée par la molécule est donnée par :

$$S \propto R_g^2 = b^2 N_0 / 6 \tag{2}$$

où N_0 est le degré de polymérisation et *b* une dimension caractéristique de l'espèce chimique qui tient compte de la raideur locale de la molécule et de la taille du monomère. Le nombre de contacts entre la molécule considérée et la surface est proportionnel à $\sqrt{N_0}$. La densité de greffage *v* est donc donnée par :

$$\nu \propto \sqrt{N_0} / S \propto \left[\sqrt{N_0} b^2 \right]^{-1} \tag{3}$$

Sachant que le module du plateau caoutchoutique est donné par $G_N^0 = kT/a^3$ avec $a^2 = N_e b^2$ (où N_e est le nombre de monomères entre points d'enchevêtrements), la contrainte de cisaillement critique (Eq. (1)) devient:

$$\sigma_s \propto G_N^0 N_e / \sqrt{N_0} \tag{4}$$

Nous avons vérifié, sur la Figure 5, que la contrainte de glissement σ_s donnée par l'équation (4) est proportionnelle à la contrainte de cisaillement critique d'apparition du défaut de peau de requin σ_s^* . Expérimentalement, nous trouvons :

$$\sigma^*_{s} = (0.14 \pm 0.07) G_N^0 N_e / \sqrt{N_0}$$
⁽⁵⁾



Fig. 5 : Variation de σ_s (Eq. (4)) en fonction des contraintes de cisaillement critiques mesurées

La dispersion des points expérimentaux est essentiellement due aux valeurs de G_N^0 et M_e , données dans la littérature, qui peuvent varier avec un coefficient proche de 2.

Nous venons donc de montrer que la contrainte de cisaillement critique d'apparition du défaut de peau de requin correspond à la contrainte de transition entre le glissement faible et le glissement fort du modèle de Brochard [15].

5 Discussion

- Lorsque nous nous sommes intéressés à l'extrudat, nous avons montré que le défaut de peau de requin pouvait être expliqué par la théorie de l'élasticité. L'énergie élastique stockée dans le matériaux durant la traversée de la filière est libérée à la sortie sous forme de gonflement et de fissuration.

- Lorsque nous nous sommes intéressés aux mesures de la contrainte de cisaillement d'apparition du défaut de peau de requin, nous avons montré que cette dernière était gouvernée par le modèle de glissement.

Il apparaît comme contradictoire que le glissement soit à l'origine du défaut de peau de requin, alors que l'on sait maintenant que l'utilisation de surfaces glissantes permet la suppression totale du défaut [17, 18]. Il n'en est rien. En effet, pour qu'il y ait fissuration, il faut que l'énergie élastique stockée dans le matériau soit supérieure ou égale au travail de la contrainte élongationnelle nécessaire pour ouvrir la fissure. Le modèle de Brochard [15] prévoit que les molécules à l'interface fondu/pseudo-brosse soient étirées, soit un taux de déformation de $\sqrt{N_o/N_e}$. L'énergie élastique stockée par unité de volume est $\sigma_s \sqrt{N_0/N_e}$. La déformation induite par la contrainte élongationnelle σ_{el} pour qu'il y ait ouverture de fissure est de $N_e/\sqrt{N_o}$. Ainsi, le travail de la contrainte élongationnelle devient $\sigma_{el} N_e / \sqrt{N_0}$. Comme $\sigma_s \approx \sigma_{el}$, nous pouvons donc dire qu'il y aura fissuration si :

$$\sqrt{N_o/N_e} \ge N_e / \sqrt{N_0} \tag{6}$$

Donc, pour des polymères dont le nombre d'enchevêtrements N est supérieur à $\sqrt{N_e}$, il y aura apparition du défaut de peau de requin.

6. Conclusions

En nous appuyant sur la théorie de l'élasticité de Griffith, nous avons montré que :

- l'énergie élastique permet d'interpréter l'origine du défaut de peau de requin.

- l'amplitude de la peau de requin est fonction du temps de relaxation de Rouse B (ce temps est fonction de la température et du carré de la masse molaire moyenne en masse).

D'autre part, nous avons montré que la contrainte de cisaillement critique d'apparition du défaut de peau de requin est la contrainte de transition glissement faible - glissement fort, ce qui permet de voir sous un éclairage nouveau les relations entre glissement et peau de requin. Cette contrainte est contrôlée par le module du plateau caoutchoutique, la masse entre points d'enchevêtrement et la masse molaire moyenne en masse.

Enfin nous avons montré que la contrainte de cisaillement de transition glissement faibleglissement fort du modèle de Brochard permettait un stockage d'énergie élastique suffisant (étirement total des chaînes) pour permettre la fissuration de la surface du jonc en sortie du capillaire. Ceci pourrait expliquer pourquoi il est parfois observé un glissement fort à l'apparition du défaut de peau de requin.

Références

[1] Petrie C.J.S., Denn M.M., Instabilities in polymer processing, *AIChE J.*, 22, 209-236 (1976).

[2] Larson R.G., Instabilities in viscoelastic flows, *Rheol. Acta*, 31, 213-263 (1992).

[3] Venet C., Vergnes B., Experimental characterisation of sharkskin in polyethylene, *J. Rheol.*, 41, 873-892 (1997).

[4] El Kissi N., Piau J.M., The different capillary flow regimes of entangled polydimethylsiloxane polymers: macroscopic slip at the wall, hysteresis and cork flow, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 37, 55-94 (1990).

[5] Cogswell F.N., Stretching flow instabilities at the exit of extrusion dies, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 2, 37-47 (1977).

[6] Inn Y.W, Fischer R.J., Shaw M.T., Visual observations of development of sharkskin melt fracture in polybutadiene extrusion, *Rheol. Acta*, 37, 573-582 (1998).

[7] Venet C., Vergnes B., Stress distribution around capillary die exit: an interpretation of the onset of sharkskin defect, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 93, 117-132 (2000).

[8] Rutgers R., Mackley M.R., The effect of channel geometry and wall boundary conditions on the formation of extrusion surface instabilities for LLDPE, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 98, 185-199 (1998).

[9] Kurtz S.J., Die geometry solutions to sharkskin melt fracture, in: *Advances in Rheology*, B. Mena, A. Garcia Rejon, C. Rangel Naffaille Eds., UNAM Press, Mexico, vol. 3, 339-407 (1984).

[10] Ramamurthy A.V., Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction, *J. Rheol.*, 30, 337-357 (1986).

[11] Wang S.Q., Drda P.A., Inn Y.W., Exploring molecular origins of sharkskin, partial slip, and slope change in flow curves of linear low density polyethylene, *J. Rheol.*, 40, 875- 898 (1996).

[12] Griffith A.A., The phenomena of rupture and flow in solid, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 221, 163-198 (1921).

[13] Barone J.R., Plucktaveesak N., Wang S.Q., Interfacial molecular instability mechanism for sharkskin phenomenon in capillary extrusion of linear polyethylenes, *J. Rheol.*, 42, 813-832 (1998).

[14] Doi M., Edwards S.F., Dynamics of concentrated polymer systems, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, 74, 1789-1829 (1978).

[15] Brochard F., De Gennes P.G., Shear dependent slippage at a polymer/solid interface, *Langmuir*, 8, 3033-3037 (1992).

[16] De Gennes P.G., Ecoulements viscoelastiques de polymères enchevêtrés, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 288, 219-220 (1979).

[17] El Kissi N., Léger L., Piau J.M., Mezghani A., Effect of surface properties on polymer melt slip and extrusion defects, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 52, 249-261 (1994).

[18] Piau J.M., El Kissi N., Toussaint F., Mezghani A., Distortions of polymer melt extrudates and their elimination using slippery surfaces, *Rheol. Acta*, 34, 40-57 (1995).

Extrusion de copolymères triblocs : nouveaux défauts, fissuration et structure

E. Santanach Carreras, N. El Kissi et J-M. Piau

Laboratoire de Rhéologie^{**}, B.P. 53 Domaine Universitaire, 38041 Grenoble cedex 9 ^{**}Université Joseph Fourier-Grenoble I, Institut National Polytechnique de Grenoble, CNRS (UMR 5520)

Résumé : Les défauts d'extrusion, ayant une forte influence sur l'aspect visuel ainsi que sur les propriétés mécaniques du produit final, limitent souvent les débits de production des polymères fondus. Ces travaux portent sur les défauts d'extrusion des copolymères triblocs linéaires, de la famille des SEBS, dans leur état des microphases séparées. Les différents défauts observés en sortie de filière seront examinés et seront comparés à ceux couramment présentés par les homopolymères. En particulier, notre attention portera sur l'apparition de fissures et leur propagation. Ces copolymères ont des temps de relaxation très longs, ce qui nous a permis de suivre le front de fissuration à la surface et d'estimer la vitesse de propagation. De plus, un nouveau régime de défauts, qui n'a pas été décrit dans la littérature auparavant, a été observé. Ces défauts spécifiques seront reliés à la structure du copolymère. Finalement, la comparaison avec les défauts d'extrusion d'un polybutadiène linéaire à haut poids moléculaire ($M_w = 600000$ g/mol) et fortement enchevêtré ($M_w/M_e \approx 400$) montrera que ces nouveaux défauts peuvent être attribués à un poids moléculaire apparent infini.

Mots-clé : Extrusion, Copolymères triblocs, Défauts macroscopiques, Refente d'extrudat, Pelage continu, Structure

1. Introduction

Ce travail porte sur les défauts d'extrusion de deux types de copolymères blocs dans leur état de séparation micronique, présentant une morphologie cylindrique et sphérique respectivement [1,2].

Les débits d'extrusion pendant la mise en forme des polymères fondus sont souvent limités par les différents défauts susceptibles d'apparaître lorsque que les contraintes dans le fluide sont suffisamment importantes.

La stabilité en écoulement a été le sujet de nombreux articles de revue. On peut citer, parmi tous les travaux publiés, ceux de [3,4]. Les défauts d'extrusion des thermoplastiques ou des élastomères peuvent être classés en différentes catégories selon leur origine.

Au fur et à mesure que le débit d'extrusion est augmenté à partir de zéro, les régimes successivement observés pendant l'extrusion de polymères enchevêtrés sont les suivants :

- Extrudat lisse, transparent et exempt de défauts.
- Surface de l'extrudat matte et fissurée à la sortie de la filière.
- Ecoulement instable en entrée de la filière, résultant du caractère viscoélastique des polymères.

Aux grandes masses molaires, un glissement à la paroi accompagne souvent le déclenchement de l'instabilité viscoélastique en amont. A débit moyen imposé, un "régime oscillant" se déclenche, généralement en même temps que l'instabilité viscoélastique en amont. Une dissection détaillée des ces instabilités en partant d'un polymère au comportement encore non identifié se révèle complexe car différents défauts peuvent se produire simultanément et/ou des confusions peuvent se produire. Seule la combinaison de plusieurs dispositifs expérimentaux donne accès à des preuves concluantes [3].

2. Expériences

2.1 Produits utilisés

Trois copolymères de la famille des SEBS de masses molaires similaires et un PB de très haut poids moléculaire ($M_w = 600000$ g/mol) ont été étudiés. Deux des SEBS contenaient 30 % de PS en masse tandis que le troisième contenait 13 % en PS. La morphologie de ces copolymères dépend de la température, du degré de polymérisation, et des proportions de blocs (Fig. 1). La diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) a permis de déterminer que les deux SEBS avec 30 % de PS présentaient des domaines cylindriques de PS. Ces domaines étaient sphériques pour le troisième SEBS. Le Tableau 1 présente leurs principales caractéristiques.

	M_w (g/mol)	M_w/M_n	T_{ext} (°C)	Morph.
SEBS1	44400	1.09	190	С
SEBS2	75000 ^[2]	1.12 ^[2]	170-230	С
SEBS3	70000 ^[2] /37600	1.05 ^[2] /1.10	90	S
PB	600000	~1.04	Ambiante	-

Tableau 1: Caractéristiques des produis étudiés..



Fig. 1 : Diagramme de phase caractéristique des copolymères étudiés. Morphologie cylindrique (C) pour les 30 % PS et sphérique (S) pour le 13 % PS

2.2 Techniques expérimentales

Le comportement viscoélastique des différents SEBS dans le domaine linéaire a été étudié à des températures allant de 95°C jusqu'à 340°C avec un rhéomètre en mode dynamique. Deux plans concentriques de diamètre 10 mm ou 25 mm ont été utilisés comme outils.

Les essais d'extrusion ont été menés avec un rhéomètre capillaire fonctionnant à vitesse de piston contrôlée ou à perte de charge fixée. La perte de charge dans les filières a été mesurée à l'aide de capteurs de classe 0.5 dont le signal était enregistré en fonction du temps. Les filières utilisées étaient axisymétriques, avec des diamètres intérieurs de 1, 2 et 5 mm. Leurs rapports longueur sur diamètre étaient compris entre 0 et 15. Les essais avec les filières orifice mince de longueur négligeables ont été utilisés pour corriger les effets d'entrée. L'extrudat en sortie de filière a été filmé pendant les essais.

3. Résultats

3.1 Rhéométrie dynamique

Les trois SEBS présentent une réponse viscoélastique dans le domaine linéaire qui est caractéristique des copolymères blocs dans leur état de séparation de phases à l'échelle micronique. Leurs modules élastiques et leurs modules de perte sont reportés en Figure 2 pour le SEBS-1 et le SEBS-2 et en Figure 3 pour les SEBS-3.

Deux plateaux caractéristiques sont observés. L'un, aux fortes fréquences, correspond au plateau caoutchoutique et est caractéristique de la matrice de PEB. Aux basses fréquences, un deuxième plateau de niveau de contrainte plus faible est remarqué. Ce plateau est caractéristique de la contribution des domaines de PS. Le niveau de ce plateau décrit la quantité d'enchevêtrements, la forme des domaines et leur organisation dans l'espace.



Fig. 2 : Réponse viscoélastique linéaire des SEBS-1 et 2 à une température de référence de 190°C.



Fig. 3 : Réponse viscoélastique linéaire du SEBS-3 à une température de référence de 90°C.

3.2 Courbes d'écoulement et défauts d'extrusion

Les courbes d'écoulement, qui ne sont pas présentées ici, obtenues par rhéométrie capillaire pour les trois SEBS, ressemblent à celle généralement rencontrée pour des polymères enchevêtrés [3].

La séquence d'images de l'extrudat en sortie de filière présentée en Figure 4 montre l'évolution des défauts susceptibles d'apparaître lors de l'extrusion du SEBS-2. Ces défauts sont comparables à ceux observés avec le SEBS-1.

Pour des débits suffisamment faibles, l'extrudat est lisse et transparent en sortie de filière (4a). Lorsque le débit augmente, des fractures transversales apparaissent au voisinage de la sortie de la filière (4b). Ces fractures primaires sont peu nombreuses au début, cependant, vu leur profondeur, elles peuvent distordre fortement l'aspect visuel de l'extrudat. De plus, et à la différence des fractures couramment observées avec des homopolymères, ces fissures primaires continuent à se propager dans l'extrudat, y compris quand elles sont complètement à l'extérieur, et loin de la sortie de la filière.



Fig. 4 : Evolution des régimes d'extrusion avec une augmentation du débit. De gauche à droite, extrudat lisse, fissures primaires, défaut de refente d'extrudat et régime oscillant.

Le nombre de ces fissures primaires et leur vitesse propagation augmentent avec le débit. de Eventuellement, la vitesse de propagation des fissures est suffisamment rapide et elles font le tour complet de la sortie de la filière, formant ainsi une série d'anneaux successifs de polymère qui sont transportés par un noyau central. En augmentant le débit, les anneaux de polymère gonflent avant de se détacher. Le gonflement, et la déformation qu'il entraîne, génèrent des contraintes dans le polymère. Quand ces contraintes dépassent un seuil critique, un système de fissures secondaires, qui se propagent longitudinalement, est généré. Si les contraintes dans un anneau sont suffisamment importantes, plusieurs fissures secondaires peuvent se propager en même temps. Ces fissures secondaires multiples sont à l'origine du défaut d'extrusion dit de "refente d'extrudat" (4c). En augmentant le débit, la refente de l'extrudat sera alors observée jusqu'au déclenchement des régimes oscillatoires (4d). L'apparition des régimes oscillatoires coïncide avec le déclenchement de l'instabilité viscoélastique en amont. Si le débit est encore augmenté, les oscillations de pression cessent et un glissement macroscopique permanent à la paroi s'installe.

Le SEBS-3 ne présente pas le défaut dit de "refente d'extrudat". La séquence des défauts d'extrusion pour le SEBS-3 à 90°C est présentée en Figure 5. On y observe d'abord l'extrudat lisse (5a). Ensuite, des fissures surfaciques apparaissent en forme de V (5b). Cependant, dans le cas du SEBS-3, la profondeur et la sévérité de celles-ci augmentent avec le débit (5b et 5c). Finalement, pour des niveaux de contraintes de cisaillement supérieurs à 4 10^5 Pa, et après les régimes oscillants, un glissement permanent à la paroi s'installe (5d).



Fig. 5 : Evolution des régimes d'extrusion avec une augmentation du débit. De gauche à droite, extrudat lisse, fissures primaires de plus en plus sévères et instabilité

viscoélastique avec glissement à la paroi.

4. Discussion

4.1 Effet de la vitesse de fissuration. Refente d'extrudat et pelage continu.

Pour le cas du SEBS-2 extrudé à travers une filière de L/D = 10/2 à 230°C, nos résultats montrent que les fissures secondaires se propagent à une vitesse cinq fois supérieure à la vitesse de propagation des fissures primaires. Donc plusieurs fissures secondaires peuvent se joindre au centre de l'extrudat et créer le défaut dit de refente d'extrudat.

Des essais avec une filière de 5 mm de diamètre avec le SEBS-2 à 230°C ont permis d'identifier un nouveau régime d'extrusion : le pelage continu (Fig. 6, droite). A ce régime, un jonc central de polymère transparent et libre de défauts coule au centre de la filière. Simultanément, plusieurs branches limitées par différentes fissures secondaires coulent à l'extérieur, tout en se cassant périodiquement. Donc, de ces résultats, on peut déduire que les vitesses de propagation des fissures primaires et secondaires ne varient pas de la même façon avec la vitesse moyenne d'écoulement dans la filière.



Fig. 6. SEBS-2 extrudé à travers d'une filière de L/D = 50/5 à 230°C. A gauche, début de la refente d'extrudat. A droite, défaut dit de pelage continu.

4.2 Refente d'extrudat et structure

Le phénomène de refente d'extrudat, que nous avons seulement observé pour les SEBS avec 30 % PS, a été déjà rapporté dans la littérature pour des systèmes très divers, mais ayant tous des masses molaires très élevées et étant fortement enchevêtrés [5,6]. Une comparaison des résultats obtenus en rhéométrie dynamique et en rhéométrie capillaire a montré que pour les régimes auxquels les défauts d'extrusion apparaissent, les domaines de PS agissent comme des points de réticulation fixes. Les SEBS présentant la refente d'extrudat ont une réponse viscoélastique similaire à celle d'un polymère au point de gélification. Dans un gel, une structure continue connectant toutes les molécules existe et donc une masse molaire apparente infinie. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons extrudé un polybutadiène linéaire et monodisperse de très haute masse molaire (M_w = 600000 g/mol), et très enchevêtré. En effet, dans le cas de ce polybutadiène, les deux systèmes de fissuration en sortie de filière coexistent comme les images en Figure 7 le mettent en évidence.

Nous n'avons pas observé les fissures secondaires pour le SEBS 13 % PS en état de séparation de phases. Nous avons donc étudié les changements structuraux induits par le procédé d'extrusion par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) sur la ligne ID02 de l'ESRF, à Grenoble. Nos résultats ont montré que les domaines sphériques de PS deviennent ovales, et sont alignés dans le sens de l'extrusion. La déformation suivie par ces domaines permet de relâcher les contraintes, évitant ainsi l'apparition des fissures secondaires. Dans les cas des SEBS 30 % PS, les domaines cylindriques s'alignent dans le sens de l'extrusion mais ils ne se déforment pas. Les contraintes sont alors relâchées par les fissures secondaires.



Fig. 7 : Développement d'une fracture secondaire en sortie de filière pour le PB de 600000 g/mol. Phase initiale à gauche, et fracture complète à droite.L'intervalle de temps entre les deux images est d'environ 200 sec.

5. Conclusions

Cette étude a permis de démontrer que le défaut dit de refente d'extrudat est un cas très sévère de fissuration surfacique en sortie de filière. Il est dû à la coexistence de deux systèmes de fissuration. Nous avons également montré qu'une masse molaire apparente infinie est nécessaire pour avoir ces fissures secondaires. Les vitesses de fissuration des deux systèmes varient différemment avec la vitesse moyenne dans la filière, résultant ainsi en un pelage continu pour certaines conditions d'extrusion.

Références

[1] Santanach Carreras, E. Stabilité en extrusion des polymères fondus. Effets de la pression et de la structure des copolymères triblocs de type ABA. Thèse de doctorat Université Joseph Fourier, Grenoble, France (2005).

[2] Santanach Carreras, E., N. El Kissi, J-M. Piau, Block copolymers extrusion distortions. Exit delayed transversal primary cracks and longitudinal secondary cracks: Extrudate splitting and continuous peeling. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, sous-presse (2005).

[3] Piau, J-M., N. El Kissi, F. Toussaint, A. Mezghani, Distortions of polymer melt extrudates and their elimination using slippery surfaces, *Rheol Acta*, 34, 40-57 (1995).

[4] Hatzikiriakos, S.G., K.B. Migler, éditeurs, *Polymer processing instabilities - Control and understanding*, (Marcel Dekker, New York, 2005).

[5] Fernández, M., A. Santamaria, A. Muñoz-Escalona, L. Méndez, A striking hydrodynamic phenomenon: Split of a polymer melt in capillary flow, *J. Rheol.*, 45, 595-602 (2001).

[6] Zhu, Z., Wall slip and extrudate instability of 4-arm star polybutadienes in capillary flow, *Rheol. Acta*, 43, 373-382 (2004).

Rupture de polymères fondus lors d'un écoulement de cisaillement

T. Schweizer

Institut des Polymères, ETH Hönggerberg, CH-8093 Zürich

Résumé : Les contraintes tangentielle et normale ont été mesurées pendant une expérience à taux de cisaillement constant de 1 s⁻¹. Lors de l'étude de deux fondus de polystyrène avec distribution en masse moléculaire étroite (PS 187k) et large (PS 158K), on observe que ces contraintes dépendent de la géométrie de l'échantillon. Pour le PS 187k, on observe la rupture de l'échantillon (edge fracture). Des excroissances tubulaires se forment à partir d'une certaine déformation, consommant peu à peu la totalité de l'échantillon. Cette déformation critique ainsi que le nombre d'excroissances dépendent de la géométrie de l'échantillon (angle du cône et rayon de l'échantillon). La rupture apparaît plus tôt et est plus marquée pour un angle de cône $\alpha = 0.15$ que pour $\alpha = 0.1$ rad. Bien que pour $\alpha = 0.1$ rad la distorsion de la bordure reste faible, on constate que, après l'épaulement, la contrainte tangentielle diminue lentement. Ce phénomène peut être expliqué en observant l'évolution de la courbure de la bordure de l'échantillon à l'aide d'une télé-loupe et en analysant par la suite les images recueillies à l'aide d'un logiciel Labview. Pour le PS 158K, l'écoulement est plus stable et peut être maintenu jusqu'à une déformation de $\gamma > 20$. Les données rhéologiques sont de plus reproductibles. On n'observe pas la formation d'excroissances tubulaires mais plutôt une distorsion de la bordure qui présente des bourrelets obliques. L'écoulement d'écrasement lors de la pénétration du cône dans le polymère fondu induit une forte courbure de la bordure de l'échantillon. Pendant le temps de repos avant le démarrage de l'essai, cette courbure décroît sous l'influence de la tension superficielle. Le cisaillement conduit alors à une nouvelle augmentation de la courbure. Cette augmentation s'explique par une distribution non uniforme de la deuxième différence des contraintes normales N_2 qui a tendance à resserrer l'échantillon au niveau du contact fondu / outils. La distribution non uniforme de N_2 est due au fait que la bordure de l'échantillon n'est pas celle d'une sphère centrée sur l'axe de rotation du cône. L'augmentation du temps de repos conduit, non seulement à une diminution de la courbure de la bordure, mais aussi à une augmentation des contraintes de l'ordre de 10 %. Pour le PS 158K, l'étude de la première différence des contraintes normales permet de faire l'observation suivante: par rapport à une courbe N1 de référence correspondant au cas d'un rhéomètre infiniment rigide, toutes les courbes sont décalées vers des temps plus longs. Ce décalage, dû à la complaisance du rhéomètre, augmente sensiblement avec l'angle de cône et décroît légèrement si l'on augmente le temps de repos. Cette variation suggère que le rayon effectif de l'échantillon diminue avec le temps de repos.

Mots-clé : Polymère à l'état fondu, Distribution en masse moléculaire, Télé-loupe, Première différence des contraintes normales, Rupture de l'échantillon.

1. Introduction

Le phénomène de rupture de l'échantillon est un problème connu depuis longtemps. On le rencontre lors de l'extrusion et du moulage par injection mais également en recherche fondamentale dans le cadre de la rhéométrie en cisaillement. Sous l'influence de contraintes élastiques, une surface initialement lisse développe des ondulations, puis se déchire. Durant l'extrusion, ce phénomène est appelé défaut de peau de requin et conduit à une surface rugueuse. En rhéologie de cisaillement, la rupture de l'échantillon (edge fracture) conduit au fait que sa géométrie n'est plus parfaitement définie. Par conséquent, le couple et la force normale mesurés ne peuvent plus être convertis en contrainte tangentielle et normale. C'est pourquoi, on aimerait connaître dans quelles conditions la rupture est observée afin de pouvoir l'éviter ou au moins amoindrir ces effets. Pour les suspensions et les solutions diluées, la rupture peut être évitée en immergeant la bordure de l'échantillon dans son propre fluide [1,2]. Pour les solutions concentrées et les polymères à l'état fondu, cette

méthode n'est pas applicable car le champ de cisaillement est fortement perturbé par l'immersion. Les seules solutions consistent à éloigner la bordure du volume de mesure en utilisant la technique du plan partitionné [3] ou à utiliser des cônes ayant un angle faible. Dans ce dernier cas, les données transitoires sont faussées à cause de la rigidité limitée des rhéomètres commerciaux [4]. Dans ce travail, on étudie dans quelle mesure la rupture influence les données rhéologiques et comment il est possible de corréler les déviations par rapport au comportement idéal (rhéomètre infiniment rigide) avec les observations visuelles faites sur les échantillons. Deux types de polystyrène ont été étudiés, l'un avec une distribution en masse moléculaire étroite, l'autre large.

2. Expériences

Des tests à taux de cisaillement constant de 1 s⁻¹ ont été effectués sous atmosphère inerte avec deux angles de cône à l'aide des rhéomètres RMS 800 (anciennement Rheometric Scientific) et ARES LR2

Polymère	<i>Т</i> [°С]	M _w [kDa]	M_w/M_n [-]	λ [s]	η ₀ @Τ [kPas]
S 187k	172	206	1.06	2	144
S 158K	190	336	2.85	1.4	44.5

(TA Instruments). Les caractéristiques des polymères sont récapitulées dans le Tableau 1.

Tableau 1: Propriétés des polymères étudiés. λ est le temps de relaxation caractéristique du polymère (temps de reptation).

A partir du couple et de la force normale mesurés, on calcule les contraintes tangentielle p_{21} et normale N_1 . La rupture de l'échantillon est observée visuellement grâce à une télé-loupe (modèle TVL FiberOptic). Celle-ci 30-450, permet un grossissement de 50 à 100 fois de la bordure de l'échantillon, d'une hauteur comprise entre 0,3 et 1,6 mm (= rayon de l'échantillon R x angle du cône α). L'évolution du rayon de courbure au cours du temps est ensuite déterminée à l'aide d'un logiciel de traitement d'images (Labview Version 7.2). Il est impératif d'avoir un contraste optimal. En illuminant judicieusement l'intérieur du four à gaz de l'ARES, l'échantillon apparaît noir sur fond blanc. Pour juger de l'aspect de la bordure des échantillons dans son ensemble, ceux-ci ont été trempés en fin d'expérience en portant la température à 80°C, ce qui provoque leur décollement.

L'observation de l'échantillon vu de face permet également de visualiser la rupture par l'apparition de fissures. Une évaluation quantitative n'est cependant pas possible dans ce cas.

3. Résultats

3.1 Polystyrène monodisperse 187k

Aucune rupture n'a été observée pour les expériences à faible taux de cisaillement $(0,1 \text{ s}^{-1})$ avec des cônes de 0,1 et 0,15 rad et un rayon de l'échantillon *R* compris entre 7,3 et 10,1 mm. Pour cette raison, les données rhéologiques de ces expériences ne sont pas présentées ici. Pour ce faible taux de cisaillement, la contrainte normale mesurée dans l'ARES est déjà significativement perturbée par les fluctuations de température dues à la régulation thermique du four ($\pm 0,03$ °C à 172°C).

Afin d'obtenir des contraintes correctes, les expériences doivent impérativement être conduites avec des cônes d'angles aussi grands que possible.

L'utilisation de cônes d'angles faibles présente toujours le risque que les résultats soient faussés par

la complaisance du rhéomètre [4]. Les données rhéologiques de la Figure 1 ont été mesurées avec un cône de $\alpha = 0,15$ rad. On observe que les courbes ne

sont pas identiques pour les deux rayons d'échantillon. La bordure des petits échantillons (R =



Fig. 1 : PS 187k, angle du cône 0,15 rad. Contrainte de cisaillement en fonction de la déformation. Rupture de la bordure pour les larges échantillons.

6.3 mm) n'est pratiquement pas déformée à $\gamma = 5$ et 10. Pourtant, aucun régime stationnaire n'est atteint pour p_{21} . Pour $\gamma = 15$ et 20, deux protubérances diamétralement opposées de 1 mm se forment à la périphérie de l'échantillon. En augmentant encore plus la déformation, ces protubérances se transforment en sorte d'excroissances tubulaires qui, au fur et à mesure, consomment tout l'échantillon. L'échantillon le plus grand (R = 10 mm) est correctement déformé à $\gamma = 5$ mais se présente sous la forme d'un papillon à $\gamma = 15$. Aux déformations encore plus élevées, quatre excroissances tubulaires se forment et consomment tout l'échantillon. En résumé, on peut constater que même avec des cônes assez grands, la rupture a pour effet d'abaisser la contrainte tangentielle, comparé au cas d'un échantillon non endommagé.

La Figure 2 représente les rayons de courbure r_c déterminés pour des échantillons de taille R = 6,4-7,4 mm en fonction du temps. On constate que r_c diminue avec la déformation. Au-delà de t = 6-7 s, le bruit augmente, indiquant le début de la rupture. La courbe de référence (*) d'un échantillon du même rayon, mais mesuré pour $\alpha = 0.1$ rad, montre une diminution moins rapide de r_c . Malheureusement, pour $\alpha = 0,1$ rad, les données transitoires sont faussées par l'effet de la complaisance du rhéomètre [4]. La Figure 2 montre également l'influence du temps de repos entre le chargement de l'échantillon (fin de pénétration du cône) et le démarrage du test sur l'évolution du rayon de courbure au cours du temps. Idéalement, la surface de l'échantillon devrait être celle d'une sphère centrée sur l'axe de rotation du cône. En pratique, on constate toujours que la courbure après chargement est beaucoup plus prononcée. Cette courbure décroît si l'on attend plus longtemps ($\blacksquare \Box \rightarrow \bullet \circ$ sur la Figure 2). Les pointes des cônes des outils de l'ARES sont tronquées de 50 µm. L'échantillon est donc écrasé jusqu'à cette distance. Les courbes A ont été obtenues de la manière suivante: l'écrasement a été réalisé jusqu'à 20 µm.

Après un temps de repos de 20 minutes, le cône est ramené à 50 µm, sa position finale (méthode écraser et retirer). De cette manière, la bordure se rétracte légèrement et le rayon de courbure augmente. L'expérience démarre 20 minutes après le retrait du cône. Les données rhéologiques ne montrent pas d'influence claire du temps de repos : la mauvaise reproductibilité de N_1 ne permet pas de tirer de conclusions alors que p_{21} augmente légèrement avec le temps de repos. Par contre, le rayon de courbure de la Figure 2 montre bien que la méthode écraser et retirer produit une bordure plus proche de la bordure idéale que la méthode des 20 minutes de repos seules. On voit également qu'une faible augmentation de 1 mm du rayon de l'échantillon initial conduit à un rayon de courbure plus élevé.



Fig. 2: PS 187k, angle du cône 0,15 rad (◆ 0,1 rad).
Influence du temps de repos entre la pose de l'échantillon et le démarrage de l'essai sur l'évolution de la bordure.
□□ 5 min., ●○◆ 20 min., ▲△ écraser et retirer + 20 min. (voir texte).

3.2 Polystyrène polydisperse 158K

Des tests comparatifs ont également été réalisés avec le PS 158K, un polystyrène technique extensivement étudié dans notre laboratoire. Par rapport au polymère monodisperse, constate on un comportement attendu une meilleure reproductibilité des mesures et une tendance moins prononcée de la bordure à se déchirer. Ainsi, le PS 158K permet d'observer des effets pouvant être masqués par la mauvaise reproductibilité des résultats obtenus avec le polystyrène monodisperse. Pour deux angles de cône α et des rayons R comparables, on étudie l'influence du temps de repos sur la forme de la bordure. Les Figures 3 et 4 présentent les données rhéologiques. Pour un angle de cône donné, la contrainte tangentielle ainsi que la contrainte normale augmentent faiblement mais systématiquement avec rc. Ceci indique que les contraintes sont plus élevées lorsque la bordure se rapproche de sa forme idéale (rayon de courbure ≈ 8 mm).

Pour des temps inférieurs à 5s, les contraintes normales de la Figure 4 sont décalées, comparé au cas infiniment rigide $(\Psi_1^0(t))$, vers des temps plus longs.



Fig. 3: PS 158K, rayon des échantillons 8-9 mm. Contrainte tangentielle en fonction du temps. Influence du

temps de repos entre la pose de l'échantillon et le démarrage du test sur l'évolution du bord. ■□ 5 min.,
●○◆ 20 min., ▲△ écraser et retirer + 20 min. (voir texte). La flèche indique le décalage des courbes pour un temps

de repos prolongé.

Ceci est en accord avec les observations faites dans [4]. Ce retard y est décrit par la relation:

$$\Delta t \propto \frac{R\eta_0}{K_A \alpha^3} \tag{1}$$

où *R* représente le rayon de l'échantillon, η_0 la viscosité limite, K_A la rigidité du rhéomètre et α l'angle du cône. La Figure 4 montre que Δt dépend faiblement mais clairement du rayon de courbure.



Fig. 4: PS 158K, rayon des échantillons 8-9 mm. Première différence des contraintes normales en fonction du temps. Mêmes symboles que sur la Fig. 3. $\Psi_1^{0}(t)$: contrainte non altérée par la complaisance et calculée à partir du spectre de relaxation. Δt : retard causé par la complaisance du rhéomètre. Les flèches indiquent le décalage des courbes pour un temps de repos prolongé.

En effet, dans l'équation (1), tous les paramètres sauf R étant fixés, la diminution de Δt avec le temps de repos signifie que le rayon effectif de l'échantillon diminue. On peut noter que pour des temps de repos prolongés et en appliquant la technique *écraser et*

retirer, les valeurs d'équilibre de p_{21} et N_1 augmentent de 10 %. Au-delà de t = 10 s, p_{21} décroît moins rapidement pour les courbes $\blacktriangle \bigtriangleup$ que pour celles mesurées après des temps de repos plus courts. La diminution de p_{21} après t = 10 s s'explique de la façon suivante: pour des temps de repos prolongés, r_c et la valeur d'équilibre de p_{21} augmentent, tandis que pendant le cisaillement, r_c et p_{21} diminuent.

La diminution progressive du rayon de courbure avec la déformation peut être expliquée par une distribution irrégulière de la deuxième différence des

contraintes normales N_2 au niveau de la surface de l'échantillon. N_2 est régulièrement distribuée et normale à la surface de l'échantillon si la surface est celle d'une sphère centrée sur l'axe de rotation du

cône. Toute déviation par rapport à la forme idéale

conduit à une distribution irrégulière de N_2 .



Fig. 5: PS 158K, cisaillement jusqu'à t = 20 s, évolution du rayon de courbure r_c en fonction du temps de repos et de l'angle du cône. Mêmes symboles que sur la Fig. 3. La flèche indique l'apparition d'une entaille au niveau de la bordure de l'échantillon. Les larges fluctuations de la courbe $\bigtriangleup \triangle$ résultent d'un artéfact lié au manque de contraste.

Cas $r_c > R$ (bordure plane) : N_2 est maximale au milieu de la bordure. C'est ainsi que, pour les solutions polymériques en géométrie plan-plan avec bordure plane, une fissure est généralement observée au milieu de la bordure [5]. Cas $r_c < R$ (ce qui est pratiquement toujours le cas pour les polymères fondus) : N₂ est concentrée au niveau des lignes de contact entre le polymère fondu et l'outil. N₂ étant dirigée vers l'intérieur, ceci conduit inévitablement à une striction de l'échantillon et à un renflement de la bordure. Celui-ci s'accompagne d'une diminution du rayon de courbure r_c , comme le montrent les Figures 2 et 5. En général, une fissuration au centre de l'échantillon, caractéristique des solutions polymères, n'est pas observée pour les polymères techniques fondus. Pour ces derniers, on constate la formation de bourrelets diagonaux.

La Figure 5 montre que la technique *écraser et retirer* est moins efficace pour l'angle de 0,15 rad que pour celui de 0,1 rad. En effet, pour ce dernier, la réduction de 30 μ m de l'entrefer entraîne une dilatation radiale plus prononcée.

4. Conclusion

Cette étude nous permet de tirer les conclusions suivantes pour le taux de cisaillement étudié :

La pénétration du cône dans l'échantillon pendant le chargement du rhéomètre conduit, de par l'écoulement d'écrasement, à la formation d'un bourrelet dont le rayon de courbure augmente avec le temps de repos jusqu'au démarrage de l'essai.

Le cisaillement de l'échantillon provoque une diminution du rayon de courbure, du fait de l'influence de la deuxième différence des contraintes normales.

La diminution du rayon de courbure entraîne une augmentation du rayon effectif de l'échantillon, ainsi qu'une diminution continue de la contrainte tangentielle.

Pour un polystyrène technique, l'écoulement de cisaillement est assez stable et peut être maintenu jusqu'à une déformation de $\gamma = 20$ et au-delà.

Pour un polystyrène avec distribution en masse moléculaire étroite, des instabilités apparaissent. À partir de $\gamma = 5$, elles conduisent à la formation de sorte d'excroissances tubulaires qui, peu à peu, consomment tout l'échantillon. Le nombre d'excroissances dépend de la géométrie de l'échantillon.

5. Références

[1] Olabisi, O., Williams, M. Secondary and primary normal stresses, hole error, and reservoir edge effects in cone-and-plate flow of polymer solutions. *Trans. Soc. Rheol.* 16(4), 727-759 (1972).

[2] Mall-Gleissle, S.E., Gleissle, W., McKinley, G.H., Buggisch, H. The normal stress behaviour of suspensions with viscoelastic matrix fluids. *Rheol. Acta*, 41, 61-76 (2002).

[3] Schweizer, T. Measurement of the first and second normal stress differences in a polystyrene melt with a cone and partitioned plate tool. *Rheol. Acta*, 41, 337-344 (2002).

[4] Schweizer, T., Bardow, A. The role of instrument compliance in normal force measurements of polymer melts. *Rheol. Acta*, submitted (2005).

[5] Keentok, M., Xue, S.C. Edge fracture in cone-plate and parallel plate flows. *Rheol. Acta* 38, 321-348 (1999).

Numerical strategies for simulating fluids exhibiting inducedflow structure

F. Chinesta¹, A. Ammar² and R. Keunings³

 ¹ Laboratoire de Mécanique des Systèmes et des Procédés, UMR 8106 CNRS-ENSAM-ESEM, 151 Boulevard de L'Hôpital, F-75013 Paris, France
 ² Laboratoire de Rhéologie, INPG, UJF, CNRS (UMR 5520)
 1301 rue de la piscine, BP 53 Domaine universitaire, F-38041 Grenoble cedex 9, France
 ³ CESAME, Université Catholique de Louvain
 Bat. Euler, Av. Georges Lemaitre 4, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

Abstract: Kinetic theory models, involving the Fokker-Planck equation, can be accurately discretized using a mesh support (Finite Elements, Finite Differences, Finite Volumes, Spectral Techniques...). However, these techniques involve a high number of approximation functions. In the finite element framework, widely used in complex flow simulations, each approximation function is related to a node that defines the associated degree of freedom. When the model involves high dimensional spaces (including physical and conformation spaces and time) standard discretization techniques fail due to an excessive computation time required to perform accurate numerical simulations. One appealing strategy that allows circumventing this limitation is based on the use of reduced approximation basis within an adaptive procedure.

Keywords: Complex fluids, Kinetic theory, Fokker-Planck equation, Model reduction, Numerical modeling

1. Introduction

Many natural and synthetic fluids are viscoelastic materials, in the sense that the stress endured by a macroscopic fluid element depends upon the history of the deformation experienced by that element. Notable examples include polymer solutions and melts, liquid crystalline polymers and fibre suspensions. Rheologists thus face a challenging non-linear coupling between flow-induced evolution molecular configurations, of macroscopic rheological response, flow parameters (such as the geometry and boundary conditions) and final properties. Theoretical modeling and methods of computational rheology have an important role to play in elucidating this coupling.

Atomist modeling is the most detailed level of description that can be applied today in rheological studies, using techniques of non-equilibrium molecular dynamics. Such calculations require enormous computer resources, and then they are currently limited to flow geometries of molecular dimensions. Consideration of macroscopic flows found in processing applications calls for less detailed mesoscopic models, such as those of kinetic theory.

Models of kinetic theory provide a coarse-grained description of molecular configurations wherein atomistic processes are ignored. They are meant to display in a more or less accurate fashion the important features that govern the flow-induced evolution of configurations. Over the last few years, different models related to dilute polymers have been evaluated in simple flows by means of stochastic simulation or Brownian dynamics methods.

In recent years, kinetic theory of entangled systems, such as concentrated polymer solutions and polymer melts, has known major developments that go well beyond the classical reptation tube model developed by Edwards, de Gennes, and Doi. The basic Doi-Edwards theory of linear entangled polymers cannot be used as such for simulating complex flows as it predicts a material instability due to excessive shearthinning beyond some critical deformation rate.

Kinetic theory models can be very complicated mathematical objects. It is usually not easy to compute their rheological response in rheometric flows, and their use in numerical simulations of complex flows has long been thought impossible. The traditional approach has been to derive from a particular kinetic theory model a macroscopic constitutive equation that relates the viscoelastic stress to the deformation history. One then solves the constitutive model together with the conservation laws using a suitable numerical method, to predict velocity and stress fields in complex flows. The majority of constitutive equations used in continuum numerical simulations are indeed derived (or at least very much inspired) from kinetic theory.

Indeed, derivation of a constitutive equation from a model of kinetic theory usually involves closure approximations of a purely mathematical nature, such as decoupling or pre-averaging. It is now widely accepted that closure approximations have a significant impact on rheological predictions for dilute polymer or solutions, or fiber suspensions.

of In this context, micro-macro methods computational rheology that couple the coarsegrained molecular scale of kinetic theory to the macroscopic scale of continuum mechanics have an important role to play. This approach is much more demanding in computer resources than more conventional continuum simulations that integrate a constitutive equation to evaluate the viscoelastic contribution of the stress tensor. On the other hand, micro-macro techniques allow the direct use of kinetic theory models and thus avoid the introduction of closure approximations.

Since the early 1990's, the field has developed considerably following the introduction of the CONNFFESSIT method by Ottinger and Laso. Being relatively new, micro-macro techniques have been implemented only for models of kinetic theory with few configurational degrees of freedom, such as non-linear dumbbell models of dilute polymer solutions and single-segment tube models of linear entangled polymers.

Kinetic theory provides two basic building blocks: the diffusion or Fokker-Planck equation that governs the evolution of the distribution function (giving the probability distribution of configurations) and an expression relating the viscoelastic stress to the distribution function. The Fokker-Planck equation has the general form:

$$\frac{D\psi}{Dt} + \frac{\partial}{\partial \underline{X}} \{ \underline{A} \psi \} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \underline{X}} \frac{\partial}{\partial \underline{X}} : \{ \underline{\underline{D}} \psi \}$$
(1)

where $\frac{D}{Dt}$ is the material derivative, vector \underline{X} defines the coarse-grained configuration and has dimensions N_c . Factor \underline{A} is a N_c -dimensional vector that defines the drift or deterministic component of the molecular model. Finally \underline{D} is a symmetric, positive, definite $N_c x N_c$ matrix that embodies the diffusive or stochastic component of molecular model. In general, both \underline{A} and \underline{D} (and in consequence the distribution function ψ) depend on the physical coordinates \underline{x} , on the configuration coordinates \underline{X} and on the time t.

The second building block of a kinetic theory model is an expression relating the distribution function and the stress. It takes the form:

$$\underline{\tau}_{p} = \int_{C} \underline{\underline{g}}(\underline{X}) \psi d\,\underline{X}$$
(2)

where *C* represents the configuration space and g is a model-dependent tensorial function $\stackrel{g}{=}$ of configuration. In a complex flow, the velocity field is a priori unknown and stress fields are coupled through the conservation laws. In the isothermal and incompressible case, the conservation of mass and momentum balance are then expressed (neglecting the body forces):

$$\begin{cases} \nabla \cdot \underline{v} = 0 \\ \rho \frac{D\underline{v}}{Dt} = \nabla \cdot \left\{ -p\underline{I} + \underline{\tau}_{p} + \eta_{s} \underline{\underline{d}} \right\} \end{cases}$$
(3)

where ρ is the fluid density, *p* the pressure and $\eta_s \underline{\underline{d}}$ a purely viscous component ($\underline{\underline{d}}$ being the strain rate tensor).

The set of coupled equations (1)-(3), supplemented with suitable initial and boundary conditions in both physical and configuration spaces, is the generic multiscale formulation that we consider in this work. Three basic approaches have been adopted for exploiting the generic multiscale model:

- 1. <u>The continuum approach</u>, wherein a constitutive equation of continuum mechanics that relates the viscoelastic stress to the deformation history is derived from, and replaces altogether, the kinetic theory model (1) and (2). The derivation process usually involves closure approximations. The resulting constitutive model takes the form of a differential, integral or integro-differential equation. It yields molecular information in terms of averaged quantities, such as the second moment of the distribution: $\int_{C} \underline{X} \otimes \underline{X} \psi d \underline{X}$
- 2. <u>The Fokker-Planck approach</u>, wherein one solves the generic problem (1) to (3) as such, in both configuration and physical spaces. The distribution function is thus computed explicitly as a solution of the Fokker-Planck equation (1). The viscoelastic stress is computed from (2).
- 3. <u>The stochastic approach</u>, which draws on the mathematical equivalence between the Fokker-Planck equation (1) and the following Ito stochastic differential equation:

$$d\underline{X} = \underline{A} \ dt + \underline{B} \ d\underline{W} \tag{4}$$

where $\underline{D} = \underline{B} \cdot \underline{B}^{T}$ and \underline{W} is a Wiener stochastic process of dimension N_c . In a complex flow, the stochastic differential equation (4) applies along individual flow trajectories, the time derivative is thus a material derivation. Instead of solving the deterministic Fokker-Planck equation (1), one solves the associated stochastic differential equation (4) for a large ensemble of realizations of the stochastic process \underline{X} by means of a suitable numerical technique. The distribution function is not computed explicitly, and the viscoelastic stress (2) is readily obtained as an ensemble average.

The continuum approach has been adopted throughout the development of computational rheology. First simulations were obtained in the early 1980's. Two decades later, macroscopic numerical techniques based upon the continuum approach remains under active development.

The control of the statistical noise is a major issue in stochastic micro-macro simulations. This problem does not arise at all in the Fokker-Planck approach. The difficulty, however, is that the Fokker-Planck equation (1) must be solved for the distribution function in both physical and configuration spaces. This necessitates a suitable discretization procedure for all relevant variables, namely position \underline{x} , configuration \underline{X} and time t. Until now, the dimensionality of the problem could be daunting and consideration of molecular models with many configurational degrees of freedom did not appear feasible. This probably explains why relatively few studies based on the Fokker-Planck approach have appeared in the literature until very recently at least.

For more details concerning the micro-macro approach reader can refers to the review paper [1] and the references therein.

Kinetic theory models, involving the Fokker-Planck equation, can be accurately discretized using a mesh support (Finite Elements, Finite Differences, Finite Volumes, Spectral Techniques...). However, these techniques involve a high number of approximation functions. In the finite element framework, widely complex flow used in simulations. each approximation function (also known as shape function) is related to a node that defines the associated degree of freedom. When the model involves high dimensional spaces (including physical and conformation spaces and time), standard discretization techniques fail due to an excessive computation time required to perform accurate numerical simulations.

One appealing strategy that allows circumventing this limitation is based on the use of reduced approximation bases within an adaptive procedure. The new approximation functions are defined in the whole domain and they contain the most representative information of the problem solution. Thus, the number of degree of freedom involved in the resolution of the Fokker-Planck equation is drastically reduced. The construction of those new approximation functions is done with an "a priori" approach, which combines a basis reduction (using the Karhunen-Loève decomposition) with a basis enrichment based on the use of some Krylov's subspaces.

This strategy has been successfully applied, in some of our former works, to solve kinetic theory models defined on the surface of the unit sphere (for simulating short fibers suspensions) as well as 3D models describing some molecular models (Maxwell, FENE, FENE-P, ...).

2. Reduced order modeling

As just commented, some multidimensional models remain today untreatable because of the extremely large number of degrees of freedom - dof - involved. To alleviate this drawback, one possibility lies in the use of a model reduction (based on the Karhunen-Loève decomposition - KLD -, also known as proper orthogonal decomposition -POD-). Model reduction techniques have been successfully applied in the finite element framework for modeling dynamic models of distributed parameters [2]. However, in these applications, several direct problems must be solved to extract empirical functions that represent the system most efficiently. This set of empirical eigenfunctions is used as functional basis of the Galerkin procedure to lump the governing equation. Thus, for example, the resulting lumped parameter model can be used to obtain the solution when the boundary conditions are changing randomly. To avoid, these preliminary costly calculations, Ryckelynck [3] proposed to start the resolution process from any reduced basis, using the Krylov subspaces generated by the governing equation residual for enriching the approximation basis, at the same time that a proper orthogonal decomposition extracts relevant information in order to maintain the low order of the approximation basis.

This kind of technique has been applied successfully in some of our former works for simulating complex fluids described in the framework of kinetic theory, by solving the corresponding Fokker-Planck equation applying an efficient model reduction, whose bases are described in the next paragraphs [4,5].

2.1. The Karhunen-Loève decomposition

We assume that the evolution of a certain field is known $u(\underline{x},t)$. In practical applications, this field is expressed in a discrete form, that is, it is known at the nodes of a spatial mesh and for some times $u(\underline{x}_i, t^p) \equiv u_i^p$. We can also write $u^p(\underline{x}) \equiv u(\underline{x}, t = p\Delta t); \forall p \in [1, \dots, P]$. The main idea of the Karhunen-Loève (KL) decomposition is how to obtain the most typical or characteristic structure $\phi(\underline{x})$ among these $u^p(\underline{x}), \forall p$. This is equivalent to obtain a function $\phi(\underline{x})$ maximizing α defined by:

$$\alpha = \frac{\sum_{p=1}^{p=p} \left[\sum_{i=1}^{i=N} \phi(\underline{x}_i) u^p(\underline{x}_i) \right]^2}{\sum_{i=1}^{i=N} (\phi(\underline{x}_i))^2}$$
(5)

The maximization leads to:

$$\underline{\tilde{\phi}}^{T} \underline{\underline{k}} \underline{\phi} = \alpha \, \underline{\tilde{\phi}}^{T} \, \underline{\phi}; \quad \forall \underline{\tilde{\phi}} \quad \Rightarrow \quad \underline{\underline{k}} \underline{\phi} = \alpha \, \underline{\phi} \tag{6}$$

If we define the matrix \underline{Q} containing the discrete field history:

$$\underline{\underline{Q}} = \begin{pmatrix} u_1^1 & u_1^2 & \cdots & u_1^P \\ u_2^1 & u_2^2 & \cdots & u_2^P \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_N^1 & u_N^2 & \cdots & u_N^P \end{pmatrix} \Longrightarrow \underline{\underline{k}} = \underline{\underline{Q}} \underline{\underline{Q}}^T$$
(7)

Thus, the functions defining the most characteristic structure of $u^{p}(\underline{x})$ are the eigenfunctions $\phi_{k}(\underline{x}) \equiv \underline{\phi}_{k}$ associated with the highest eigenvalues.

2.2 "A posteriori" reduced modeling

If some direct simulations are carried out, we can determine $u(\underline{x}_i, t^p) \equiv u_i^p, \forall i \in [1, ..., N], \forall p \in [1, ..., P],$ and, from these, the *n* eigenvectors related to the *n*-highest eigenvalues $\underline{\phi}_k = \phi_k(\underline{x}_i), \forall i \in [1, ..., N],$

 $\forall k \in [1,..,n]$. Now, we can try to use these *n* eigenfunctions for approximating the solution of a problem slightly different to the one that has served to define $u(\underline{x}_i, t^p)$. For this purpose, we need to define the matrix *B*:

$$\underline{\underline{B}} = \begin{pmatrix} \phi_1(\underline{x}_1) & \phi_2(\underline{x}_1) & \cdots & \phi_n(\underline{x}_1) \\ \phi_1(\underline{x}_2) & \phi_2(\underline{x}_2) & \cdots & \phi_n(\underline{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\underline{x}_N) & \phi_2(\underline{x}_N) & \cdots & \phi_n(\underline{x}_N) \end{pmatrix}$$
(8)

Now, if we consider the system of equations resulting from a generic discretization in the form:

$$\underline{A}\,\underline{U} = \underline{F} \tag{9}$$

then, assuming that the unknown vector contains the nodal degrees of freedom, it can be expressed as:

$$\underline{U} = \sum_{i=1}^{i=n} \zeta_i \underline{\phi}_i = \underline{\underline{B}} \underline{\zeta}$$
(10)

It results:

$$\underline{\underline{A}} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{F}} \Longrightarrow \underline{\underline{A}} \underline{\underline{B}} \underline{\underline{\zeta}} = \underline{\underline{F}}$$
(11)

and, multiplying both terms by $\underline{\underline{B}}^{T}$, it results

$$\underline{\underline{B}}^{T} \underline{\underline{A}} \underline{\underline{B}} \underline{\underline{\zeta}} = \underline{\underline{B}}^{T} \underline{\underline{F}}$$
(12)

which proves that the final system of equations is of low order (the dimensions of $\underline{\underline{B}}^T \underline{\underline{A}} \underline{\underline{B}}$ are $n \times n$, with $n \ll N$, and the dimensions of both $\underline{\zeta}$ and $\underline{\underline{B}}^T \underline{\underline{F}}$ are $n \times 1$).

2.3 Reduced model adaptativity: an "a priori" model reduction approach

In order to compute reduced model solutions without an "a priori" knowledge, we propose to start with a low order approximation basis, using some simple functions or using the eigenvectors of a "similar" problem. Now, we compute *S* iterations of the evolution problem using the reduced model (12) without changing the approximation basis. Now, the complete discrete system (11) is constructed and the residual <u>*R*</u> evaluated:

$$\underline{R} = \underline{\underline{A}} \underline{\underline{U}} - \underline{\underline{F}} \tag{13}$$

If the norm of the residual is small enough, we can continue for other *S* iterations using the same approximation basis. On the contrary, if the residual norm is too large, we need to enrich the approximation basis. This enrichment is built using some Krylov's subspaces $\{\underline{R}, \underline{A}, \underline{R}, \underline{A}^2, \underline{R}, \cdots\}$, which are added to the most representative information extracted from the previous solutions $\{\underline{\zeta}^1, \underline{\zeta}^2, \cdots\}$, whose most significant eigenvectors define the matrix $\underline{\zeta}$. Then, the evolution process is restarted using the enriched basis defined by: $\{\underline{B}, \underline{\zeta}, \underline{R}, \underline{A}, \underline{R}, \underline{A}^2, \underline{R}\}$. After each basis modification, the previous solutions are projected into the new basis.

3. References

[1] Keunings, R. Micro-Macro methods for the multiscale simulation of viscoelastic flow using molecular models of kinetic theory. <u>Rheology Reviews</u>, 67-98 (2004).

[2] Park, H.M. Cho, D.H. The use of the Karhunen-Loève decomposition for the modeling of distributed parameter systems. *Chem. Eng. Sci.*, 51, 81-98 (1996).

[3] Ryckelynck, D. A priori hyperreduction method: an adaptive approach. *J. Comput. Physics*, 202, 346-366 (2004).

[4] Ryckelynck, D., Chinesta, F., Cueto, E., Ammar, A. On the 'a priori' model reduction: overview and recent developments. *Archives Comput. Meth. Eng.*, In press.

[5] Ammar, A., Ryckelynck, D., Chinesta, F., Keunings, R. On the reduction of kinetic theory models related to finitely extensible dumbbells. Submitted to J. Non-Newt. Fluid Mech.

Théorie moléculaire pour la modélisation du pelage d'adhésif

B. Blottiere^{+*} et T.C.B. McLeish^{*}

^{*}Université de Leeds (Grande Bretagne) ⁺LRMP, Université Jean Monnet, Saint Etienne (France)

Résumé : Nous étudions la modélisation du pelage d'un adhésif repositionnable (pressure sensitive adhesive ou PSA) du point de vue de la rhéologie moléculaire. Les PSA sont des matériaux complexes qui sont composés de mélanges de polymères et d'additifs. On a montré expérimentalement que, lorsque la topologie des chaînes est modifiée en présence de produits chimiques qui forment de manière permanente ou temporaire des liaisons entre molécules, cela mène à un changement drastique du mode de décollement de l'adhésif. On s'attache ici à étudier deux aspects du processus de pelage: le premier aborde la question d'évaluer qualitativement l'énergie de pelage et le deuxième s'attache à étudier les effets de la topologie des molécules sur le processus de pelage. On utilisera des équations constitutives dérivées des théories moléculaires telles que le modèle Pom Pom.

Mots-clé : Modèle Pom Pom, Simulation, Pelage, Adhésif.

1. Introduction

Il existe plusieurs types d'expérience pour étudier le comportement d'un adhésif de type PSA; les deux tests les plus couramment employés sont le test de pelage et le test de pégosité. Les tests de pégosité provoquent une déformation essentiellement élongationelle uni-axiale, sauf aux interfaces. La déformation est relativement homogène aux temps courts, jusqu'à ce que des phénomènes de cavitation et de formation de fibrilles apparaissent assez rapidement. Le test de pelage provoque une déformation beaucoup moins homogène car le support flexible permet une importante dissipation de la force de pelage sur le front de pelage et provoque la formation locale de fibrilles qui grandissent à mesure que le front de pelage se propage. Les fibrilles grandissent jusqu'à ce qu'il se produise une rupture, dans le mode cohésif ou le mode adhésif suivant les conditions initiales.

Un intérêt important a été porté à l'étude des PSA durant les 40 dernières années, tant du point de vue expérimental que théorique; cependant, il existe un point de désaccord important entre les prédictions théoriques et les mesures expérimentales de l'énergie de pelage. Taylor [1] discute du pelage d'une bande flexible attachée à un substrat par un adhésif en supposant que l'adhésif est un fluide purement newtonien. De Gennes [2] a développé un modèle qui décrit la propagation d'une fracture à travers un caoutchouc faiblement réticulé, qui prédit une forme en trompette de la fracture ; ce modèle a été étendu aux polymères fondus non réticulés [3,4]. Ce profil en trompette de la fracture a été observé expérimentalement [5]. D'autres contributions théoriques invoquent l'effet ventouse provoqué par des petites bulles d'air emprisonnées dans des micro-aspérités à l'interface substrat-polymère pour

expliquer en partie la différence entre la théorie et l'expérience [6]; d'autres expériences [7] sur le test mettent en évidence du pelage certaines caractéristiques concernant le mode de rupture de l'adhésif et il est possible de construire des courbes maîtresses : aux faibles vitesses de pelage, il y a une rupture cohésive, aux fortes vitesses il y a rupture adhésive. Les propriétés rhéologiques sont corrélées aux propriétés de pelage [8]. Des expériences de pégosité [9], couplées à des observations optiques, montrent les phénomènes de cavitation et de formation de fibrilles. Les modèles Doi-Edward et Pom Pom ont été utilisés pour analyser le phénomène de necking conduisant à la rupture lors de déformation importante et rapide de filaments [10].

2. Modélisation du test de pelage

Pour modéliser le comportement de l'adhésif lors du pelage, nous avons émis plusieurs hypothèses qui permettent de simplifier l'étude tout en gardant les caractéristiques essentielles. Premièrement, nous ne prenons pas en compte la formation des fibrilles et/ou de la cavitation : nous considérons que la structure fibrillaire est déjà présente. Un des buts de ce travail est d'étudier la dissipation viscoélastique dans la fibrille, qui est due aux propriétés moléculaires spécifiques à chaque type de polymère (poids moléculaire, polymolécularité et degré de branchement). Nous nous limitons aussi à un système à 1 dimension (u(x): longueur de la fibrille à x). La géométrie du test de pelage est définie par l'imposition d'un angle de pelage constant α et de la force de pelage T (Fig. 1). On choisit arbitrairement une épaisseur initiale d'adhésif égale à 1. Les expériences sont généralement conduites soit avec une force de pelage constante, soit avec une vitesse de pelage constante. Dans nos calculs, nous avons

choisi d'imposer une force de pelage constante. Nous considérons tout d'abord le cas du fluide purement newtonien.



Fig. 1 : modélisation du test de pelage

Pour un fluide purement visqueux de viscosité η , on montre, en supposant que l'angle de pelage est petit, que l'évolution de la déformation des fibrilles est donnée par l'équation (1) où u(x) désigne la longueur de la fibrille à la position x:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C u^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{1}$$

avec $C = T/V\eta$, V étant le volume d'une fibrille.

L'équation (1) gouvernant l'évolution du pelage ressemble à l'équation de diffusion de la chaleur, mais elle s'en différencie par la présence du terme en u^2 qui introduit une importante non-linéarité. La résolution numérique de cette équation est réalisée avec les conditions initiales suivantes :

$$u(x, t = 0) = 1 \text{ pour tout } x;$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \alpha \text{ pour } x = 0;$$

$$u(\infty, t) = 1 \text{ pour tout } t,$$

et les valeurs arbitraires T = 1, V = 1, $\eta = 1$, $\alpha = 0.1$.

Un exemple des résultats de la simulation est montré dans la Figure 2 : en haut, le profil de l'adhésif à différents temps, en bas la vitesse de déformation dans différentes fibrilles en fonction du temps.

La modélisation du test du pelage avec un fluide viscoélastique est basée sur la même approche, mais la relation contrainte-déformation est beaucoup plus complexe. Pour pouvoir résoudre l'équation d'évolution des fibrilles, il est nécessaire de garder une contribution visqueuse qui peut être interprétée comme étant la contribution des molécules de solvant résiduel ou bien de la lubrification. Il en résulte l'équation suivante :

$$\phi \eta \frac{V}{u^2} \frac{\partial u}{\partial t} + (1 - \phi) \frac{V}{u} \sigma = T \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$
(2)

où ϕ est la fraction volumique de fluide newtonien et σ est la contrainte due au fluide viscoélastique



Fig. 2 : résultats du modèle newtonien

Suivant le type de polymère présent dans l'adhésif, il est possible d'utiliser différentes équations constitutives pour σ , par exemple le modèle de Doi-Edward pour les polymères linéaires :

$$\sigma = G_0 S(t) \tag{3}$$

où S(t) est le tenseur d'orientation des segments de chaînes, ou bien le modèle Pom Pom pour des molécules ayant plusieurs branches :

$$\sigma = G_0 \lambda^2 S(t) \tag{4}$$

où λ représente l'extension du squelette d'une molécule de type Pom Pom.

La Figure 3 montre un exemple de calcul avec le modèle Pom Pom : en haut à gauche, le profil de l'adhésif à différents instants ; en bas à gauche, le gradient de déformation dans différentes fibrilles en fonction du temps ; en haut à droite, l'évolution de l'étirement des molécules dans différentes fibrilles en fonction du temps ; en bas à droite, l'évolution de la contrainte dans ces mêmes fibrilles.



Fig. 3 : résultats du modèle Pom Pom

3. Conclusion

Nous avons développé un modèle du test de pelage qui permet d'utiliser différentes équations constitutives, en rapport avec la nature des chaînes de polymères (linéaire ou branché de type Pom Pom). Cette approche permet de pouvoir quantifier les énergies de pelages pour des systèmes modèles monodisperses. Il faudra cependant prendre en compte, dans nos futurs travaux, les phénomènes de ruptures adhésives ou cohésives des fibrilles pour pouvoir comparer directement les résultats avec les mesures expérimentales.

Remerciement: Smith & Nephew Research Center

4. Références

[1] Taylor, G.I. The peeling of a flexible strip attached by viscous adhesive , *J. Fluid Mech.*, 26, 1-15 (1966).

[2] de Gennes, P.G. Fracture of weakly crosslinked adhesive. *C.R. Académie des Sciences* II, 307, 1949-1953 (1988).

[3] de Gennes, P.G. A model for the tack of molten polymers. *C.R. Académie des Sciences* II, 312, 1415-1418 (1991).

[4] de Gennes, P.G. Soft adhesives. *Langmuir*, 12, 4497-4500 (1996).

[5] Ondarçuhu, T. Tack of polymer melt: adhesion measurements and fracture profiles observations. *J. Physique* II, 7, 1893-1916 (1997).

[6] Gay, C., Leibler, L. Theory of tackiness. *Phys. Review Let.*, 82, 936-939 (1999).

[7] Piau, J.M., Verdier, C., Benyahia, L. Influence of rheology and surface properties in adhesion of uncross-linked pressure sensitive adhesives. *Rheol. Acta*, 36, 449-461 (1997).

[8] Derail, C., Allal, A., Marin, G., Tordjeman, P. Relationship between viscoelastic properties of model adhesives. Part1, *J. Adhesion*, 61, 123 (1997).

[9] Creton, C., Lakrout, H. Micromechanics of flat-probe adhesion test of soft viscoelastic polymer films. *J. Polym. Sc. B*, 38, 965-979 (2000).

[10] McKinley, G.H., Hassager, O. The Considère condition and rapid stretching of linear and branched polymer melts. *J. Rheol*, 43, 1195-1212 (1999).

Evaluation d'hypothèses d'équilibre pour le développement de modèles algébriques de tensions visco-élastiques

L. Thais et G. Mompean

Laboratoire de Mécanique de Lille (LML), UMR-CNRS 8107 Université des Sciences et Technologies de Lille Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq

Résumé : Le récent développement de modèles algébriques de contraintes pour les fluides visco-élastiques repose sur des hypothèses d'équilibre local appliquées à la partie déviatrice du tenseur des extra-tensions. Cette technique a été appliquée par transformation du modèle différentiel d'Oldroyd-B par Mompean et al. [1,2]. Le but de ce travail est d'évaluer *a posteriori* ces hypothèses d'équilibre local. Pour ce faire, nous résolvons l'écoulement d'un fluide d'Oldroyd-B dans une contraction plane de rapport 4:1, et nous évaluons le poids de chaque terme dans les équations transformées du modèle d'Oldroyd-B. Il est démontré que l'hypothèse d'équilibre la plus satisfaisante est la forme objective proposée dans [2].

Mots-clé : Fluide visco-élastique, Modèle algébrique, Contraction plane, Objectivité

1. Introduction

Les fluides trouvent des visco-élastiques applications dans de nombreux domaines : industrie alimentaire, des polymères, de la peinture, des plastiques, ... La prédiction du mouvement de tels fluides repose généralement sur des modèles constitutifs différentiels, coûteux en temps de calcul et en ressource mémoire. A titre d'exemple, ce calcul nécessite en géométrie 3D la résolution de 6 équations aux dérivées partielles par mode élastique. Le récent développement [1,2] de modèles algébriques de tensions pour les fluides viscoélastiques vise à alléger cette charge de calcul. Les modèles visco-élastiques algébriques incluent en effet une seule équation aux dérivées partielles pour la trace du tenseur des extra-tensions, et utilisent des expressions algébriques explicites pour les extratensions.

Une méthode générale de transformation a été proposée afin d'obtenir les expressions algébriques des extra-tensions, et appliquée au fluide d'Oldroyd-B [1,2]. La technique de transformation repose sur des hypothèses d'équilibre local, posées sur la partie déviatrice du tenseur normalisé des extra-tensions. Nous proposons ici d'exa-miner la validité de ces hypothèses pour l'écoulement d'un fluide d'Oldroyd-B dans une contraction plane de rapport 4:1.

2. Equations du mouvement

Nous rappelons dans cette section les équations du mouvement et l'équation constitutive pour un fluide incompressible d'Oldroyd-B, ayant une viscosité New-tonienne η_0 , une viscosité polymérique η_1 et un temps de relaxation λ . Nous désignons le

vecteur vitesse du fluide par $\mathbf{v} = v_j \mathbf{e_j}$, avec \mathbf{e}_i (*i*=1,2) la base orthonormée du plan de coordonnées cartésiennes x_i (*i*=1,2).

(i) Conservation de la masse :

$$\nabla \mathbf{.v} = \mathbf{0} \tag{1}$$

(ii) Conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} = \nabla .\mathbf{T}\,,\tag{2}$$

où d/dt désigne la dérivée matérielle et

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\tau} - p\mathbf{I} + 2\eta_0 \mathbf{D} \tag{3}$$

est le tenseur des contraintes de Cauchy, p est la pression, τ est la fraction polymérique du tenseur des extra-contraintes, **I** le tenseur unitaire, et enfin :

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^{\mathrm{T}} \right)$$
(3)

est le tenseur des taux de déformation. Les composantes du tenseur gradient de vitesse sont définies comme $(\nabla \mathbf{v})_{ij} = \partial v_j / \partial x_i$ et l'exposant 'T' désigne la transposée de ce tenseur.

(iii) Modèle d'Oldroyd-B :

$$\boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\lambda} \, \boldsymbol{\tau} = 2 \, \boldsymbol{\eta}_{\mathrm{I}} \mathbf{D} \,, \tag{4}$$

avec $\tau = d\tau/dt - \nabla \mathbf{v}^{\mathrm{T}} \tau - \tau \nabla \mathbf{v}$, qui désigne la dérivée convective de Maxwell.
3. Hypothèses d'équilibre

Nous décrivons ici la procédure de transformation de l'équation constitutive d'Oldroyd-B et les hypothèses d'équilibre associées pour le développement de modèles algébriques d'extratensions. L'équation transformée utilise le tenseur **D** et le tenseur taux de rotation :

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2} \left(\nabla \mathbf{v} - \nabla \mathbf{v}^{\mathrm{T}} \right), \tag{5}$$

ainsi que la partie déviatrice du tenseur des extracontraintes ({}} désigne l'opérateur de trace) :

$$\Gamma = \tau - \frac{\left\{\tau\right\}}{3} \mathbf{I} \,. \tag{6}$$

Son établissement nécessite par ailleurs d'utiliser la trace de l'Eq. (4), à savoir :

$$\frac{\mathrm{d}\{\tau\}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\{\tau\}}{\lambda} + 2\{\Gamma\mathbf{D}\}.$$
(7)

3.1 Transformation des équations constitutives

Quelques manipulations algébriques élémentaires permettent de montrer que l'Eq. (4) équivaut à

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}t} = -\frac{\Gamma}{\lambda} + \left(\mathbf{D}\Gamma + \Gamma\mathbf{D} - \frac{2}{3}\left\{\Gamma\mathbf{D}\right\}\mathbf{I}\right) + \Gamma\mathbf{W} - \mathbf{W}\Gamma + 2\left(\frac{\eta_1}{\lambda} + \frac{\left\{\tau\right\}}{3}\right)\mathbf{D}$$
(8)

En substituant l'Eq. (7) dans (8), nous obtenons la forme suivante pour le modèle d'Oldroyd-B :

$$\frac{\Gamma_{\text{HS}}}{\left\{\tau\right\}} \underbrace{\frac{d}{dt} \left(\frac{\Gamma}{\left\{\tau\right\}}\right)}_{\text{TII}} = \underbrace{-2\frac{\left\{\Gamma \mathbf{D}\right\}}{\left\{\tau\right\}}}_{\text{TII}} \Gamma + \underbrace{\left(\mathbf{D}\Gamma + \Gamma \mathbf{D} - \frac{2}{3}\left\{\Gamma \mathbf{D}\right\}\mathbf{I}\right)}_{\text{TIII}} + \underbrace{\left(\Gamma \mathbf{W} - \mathbf{W}\Gamma\right)}_{\text{TIII}} + \underbrace{2\left(\frac{\eta_{1}}{\lambda} + \frac{\left\{\tau\right\}}{3}\right)\mathbf{D}}_{\text{TIV}}$$
(10)

Les termes de cette équation seront désignés par la suite comme indiqué dans l'Eq. (10). En particulier le terme LHS (Left-Hand-Side) inclut l'advection de la partie déviatrice normalisée des extra-tensions.

3.2 Hypothèse d'équilibre non-objective

Pour obtenir un modèle algébrique d'extra-tensions Mompean et al. [1] ont utilisé l'hypothèse :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{\Gamma}{\{\tau\}} \right) \Box 0 \,. \tag{11}$$

Ceci pose une hypothèse d'équilibre local sur la partie déviatrice normalisée des extra-tensions, et revient à négliger le terme LHS dans l'Eq. (10). On notera que le fait d'utiliser la dérivée matérielle dans (11) a pour conséquence de générer un modèle algébrique non-objectif [1,3].

3.3 Hypothèse d'équilibre objective

Afin d'obtenir un modèle algébrique objectif, Mompean et al. [2] ont proposé de remplacer la dérivée matérielle de (11) par une dérivée objective. Pour ce présent travail, nous utiliserons l'opérateur d'Harnoy [4], défini comme :

$$\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}t}(\) = \frac{d}{dt}(\) - \left[(\)\Omega - \Omega(\)\right]$$
(12)

où Ω désigne la vitesse angulaire de rotation des vecteurs propres de **D** [5]. En utilisant cet opérateur, le modèle d'Oldroyd-B est réécrit :

$$\underbrace{\left\{\tau\right\}}_{\text{THSO}} \underbrace{\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}t}\left(\frac{\Gamma}{\left\{\tau\right\}}\right)}_{\text{TI}} = \underbrace{-2\frac{\left\{\Gamma\mathbf{D}\right\}}{\left\{\tau\right\}}\Gamma}_{\text{TI}} + \underbrace{\left(\mathbf{D}\Gamma + \Gamma\mathbf{D} - \frac{2}{3}\left\{\Gamma\mathbf{D}\right\}\mathbf{I}\right)}_{\text{TI}} + \underbrace{\left(\Gamma\overline{\mathbf{W}} - \overline{\mathbf{W}}\Gamma\right)}_{\text{TIIIO}} + \underbrace{2\left(\frac{\eta_{1}}{\lambda} + \frac{\left\{\tau\right\}}{3}\right)\mathbf{D}}_{\text{TIV}}$$
(13)

où $\overline{\mathbf{W}} = \mathbf{W} - \Omega$ est le tenseur de rotation objectif. Les termes TI, TII et TIV sont inchangés par rapport à (10). Le membre de gauche dénoté LHSO inclut la dérivée d'Harnoy (objective) de $\Gamma / \{\tau\}$, et le terme TIIIO est désormais objectif. L'hypothèse d'équilibre objective, consistante avec l'Eq. (13), est naturellement :

$$\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}t}\left(\frac{\Gamma}{\{\tau\}}\right)\square 0.$$
(14)

Le but du présent travail est d'évaluer le poids de chaque terme dans les Eqs. (10) et (13), afin de vérifier les hypothèses d'équilibre (11) et (14).

4. Méthode numérique

Afin d'améliorer la stabilité numérique, l'équation des extra-tensions (4) est réécrite suivant le schéma EVSS (Elastic-Viscous Split Stress [6]), en considérant la contribution purement élastique $\Sigma = \tau - 2\eta_1 \mathbf{D}$. Ce changement de variable fournit l'équation :

$$\Sigma \neq \lambda \tilde{\Sigma} = -2 \eta_{\rm I} \lambda \tilde{\mathbf{D}}$$
(15)



Fig. 1 Contraction 4 :1 et position des coupes transversales



Fig. 2 Zoom sur le maillage entre $x_1 = -4$ et +4

Le système d'équations aux dérivées partielles (1), (2), (15) est résolu numériquement pour prédire le mou-vement d'un fluide d'Oldroyd-B incompressible. La discrétisation spatiale est de type Volume Finis et utilise un maillage décalé. La pression et les composantes normales des extratensions sont évaluées au centre des volumes de contrôle, la composante de cisaillement est évaluée aux coins des volumes. Les termes non-linéaires d'advection sont évalués avec le schéma QUICK [7]. Pour le découplage de la pression, nous utilisons le schéma semi-explicite de Harlow et Welch [8]. La solution stationnaire de l'écoulement est obtenue en annulant la composante transitoire du mouvement. Mompean et Deville [9] fournissent une description détaillée de la méthode numérique employée. Une fois l'écoulement résolu, chaque terme des Eqs. (10) et (13) est évalué a posteriori.

5. Ecoulement dans une contraction 4:1

La méthode numérique décrite ci-dessus a été utilisée pour résoudre l'écoulement bidimensionnel d'un fluide d'Oldroyd-B dans une contraction plane de rapport 4 :1, montrée sur la Figure 1. Le fluide entre à gauche dans un conduit de section 4H et sort à droite dans un conduit de section H = 1. Le canal s'étend d'une longueur 40 H de part et d'autre de la contraction abrupte, située en $x_1 = 0$. Les conditions limites sont usuelles : en entrée et en sortie, on impose un écoulement de Poiseuille pleinement développé, une condition de symétrie est imposée sur l'axe du canal $x_2 = 0$, et une condition de non-

glissement est imposée sur la frontière haute du domaine. Le nombre de Reynolds de l'écoulement, basé sur la vitesse débitante en entrée $\langle u_1 \rangle$, vaut 2 10⁻³, et le nombre de Deborah $D_e = \lambda \langle u_1 \rangle / H$ est unitaire. Les viscosités polymérique et du solvant ont classiquement été fixées dans le rapport $\eta_0/(\eta_0+\eta_1)=1/9$. Le maillage comprend 131 nœuds dans la direction de l'écoulement x_1 et 101 nœuds dans la direction perpendiculaire (Fig. 2). Il est raffiné symétriquement selon x_1 à l'approche de la contraction. Les Figures 3 et 4 montrent respectivement les lignes de courant et la première tension normale dans la zone de la contraction On retrouve qualitativement abrupte. les caractéristiques connues de cet écoulement [10].



Fig. 3 Lignes de courant dans la zone de la contraction



Fig. 4 Iso-contours de la première tension normale τ_{11}

Nous nous intéressons désormais au bilan des termes de l'Eq. (13) le long des coupes transversales signalées sur la Figure 1. La Figure 5 montre ce bilan pour la première composante normale le long de la coupe la plus amont, située en $x_1 = -9.8$. On constatera que l'hypothèse d'équilibre (14) est parfaitement vérifiée, le terme LHSO étant de toute évidence négligeable devant les autres. Ce fait n'est pas surprenant car cette zone de l'écoulement est caractérisée par un cisaillement pur pour lequel on sait que (14) est exactement vérifiée [2].



Fig. 5 Bilan des termes de l'Eq. (13) en $x_1 = -9.8$



Fig. 6 Bilan des termes de l'Eq. (13) en $x_1 = -0.2$

La Figure 6 reprend le même tracé mais le long de la section transversale $x_1 = -0.2$, située juste en aval de la contraction. On remarquera cette fois que l'hypothèse (14), si elle est vérifiée loin de la contraction, ne l'est pas à proximité de la contraction $(x_2 \Box 1)$ où les termes LHSO et TII sont du même ordre de grandeur. La Figure 7 compare sur la même section les hypothèses d'équilibre objective (14) et non-objective (12) sur la même section transversale. On note que l'hypothèse d'équilibre objective y est nettement meilleure, le maximum du terme LHS étant environ 4 fois supérieur au maximum de LHSO.

Remerciements

Les auteurs remercient le Ministère Français de la Recherche et de l'Industrie pour son soutien financier via le projet Eureka Σ !2799 ScaFTen (Scalar For Tensor), et tiennent à saluer la collaboration des entreprises participantes, Michelin et Polyflow s.a./Fluent Benelux.



Fig. 7 Bilans objectifs et non-objectifs en $x_1 = -0.2$

Références

[1] Mompean, G., Jongen, T., Gatski, T., Deville, M. On algebraic extra-stress models for the simulation of viscoelastic flows. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 79, 261-281 (1998).

[2] Mompean, G., Thompson, R. L., Souza Mendes, P. R. A general transformation procedure for differential viscoelastic models. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 111, 151-174 (2003).

[3] Thais, L., Mompean, G., Helin, L. On the consequences of material frame-indifference in algebraic stress models. *Theor. Comp. Fluid Dyn.*, 19, 1-22 (2005).

[4] Harnoy, A. Stress relaxation effect in elastico-viscous lubri-cants in gears and rollers. *J. Fluid Mech.*, 76, 501-517 (1976).

[5] Drouot, R., Lucius, M. Approximation du second ordre de la loi de comportement des fluides simples. Lois classiques dé-duites de l'introduction d'un nouveau tenseur objectif. *Archiwum Mechaniki Stosowanej*, 28,189-198 (1976).

[6] Rajagopalan, D., Amstrong, R. C., Brown, R. A. Finite element methods for calculation of steady, viscoelastic flow using constitutive equations with a Newtonian viscosity, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 36, 159-192 (1990).

[7] Leonard, B. P. A stable accurate convective modelling procedure based on quadratic upstream intrpolation. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*,19, 59-98 (1979).

[8] Harlow, F. H., Welch, J. E., Numerical calculation of time-dependent viscous incompressible flow of fluid with free surface, *Phys. Fluids*, 8, 2182-2189 (1965).

[9] Mompean, G., Deville, M. Unsteady finite volume simula-tion of Oldroyd-B fluid through a three-dimensional planar contraction, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 72, 253-279 (1997).

[10] Phillips, T. N., Williams, A. J., Viscoelastic flow through a planar contraction using a semi-Lagrangian finite volume me-thod, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 87, 215-246 (1999).

Détermination du jeu complet de paramètres du modèle "Pom- Pom" à partir de mesures en viscoélasticité linéaire

P. Stanescu et J.C. Majesté

Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, UMR CNRS 5126, Université Jean MONNET 23 Rue du Dr. Paul MICHELON - 42023 St.-Etienne - FRANCE

Résumé : La méthode proposée permet d'obtenir les paramètres des structures "Pom-Pom" à partir de mesures effectuées en viscoélasticité linéaire. L'utilisation d'un modèle de dynamique moléculaire adéquat, couplé à une méthode de minimisation, permet d'obtenir les paramètres d'une architecture moyenne de type arbre de Cayley irrégulier à N niveaux, représentative des molécules présentes dans les échantillons de PEbd. Cette molécule moyenne est alors transformée en N structures "Pom-Pom" dont les paramètres sont calculés à partir des paramètres architecturaux de l'arbre de Cayley et ne sont plus ajustés. Le jeu de paramètres calculés a été employé pour prédire la viscosité transitoire en élongation et en cisaillement, en bon accord avec des données expérimentales.

Mots-clé : Rhéologie, Polyéthylène basse densité, Dynamique moléculaire, Ramification, Structure

1. Introduction

Le durcissement sous contrainte est une propriété désirée des polyéthylènes basse densité, surtout dans le cas de procédés de mise en œuvre où l'écoulement élongationnel est majoritaire, comme dans l'étirage de fibres et le soufflage de films. Il est donc important de connaître et de comprendre l'effet des ramifications longues sur les propriétés rhéologiques du polymère fondu en élongation, et même de prédire ces propriétés en utilisant des théories de dynamique moléculaire. Récemment, le modèle "Pom-Pom" multi-modes a prouvé son efficacité dans la prévision du comportement non-linéaire des polymères branchés, et particulièrement pour le PEbd. Cependant, il exige la connaissance de plusieurs paramètres structuraux qui sont ajustés afin de reproduire le comportement en élongation et en cisaillement. Ces paramètres structuraux n'ont pas de réalité physique, dans le sens où ils ne peuvent être associés à aucune(s) molécule(s) réelle(s). La méthode proposée permet d'obtenir le jeu complet des paramètres à partir d'une architecture de molécule réaliste, déduite de mesures effectuées en viscoélasticité linéaire.

2. Le modèle Pom-Pom.

Le modèle Pom-Pom, introduit par McLeish et al. [1,2], est une généralisation de la structure de type H, étudiée auparavant par Roovers [3] et McLeish [4]. Cette structure consiste en une chaîne principale, le squelette, liée à chaque extrémité à q branches (Fig. 1).

Les paramètres qui décrivent une telle molécule sont la masse molaire du squelette M_s , la masse molaire des branches M_b (toutes les branches ont la même dimension) et le nombre de branches pour chaque point de ramification q. Il est souvent préférable d'utiliser des masses molaires adimensionnelles:

$$s_s = \frac{M_s}{M_e} \qquad \text{et } s_b = \frac{M_b}{M_e} \tag{1}$$

où M_e est la masse entre enchevêtrement à l'équilibre.



Fig. 1: Structure d'un polymère Pom-Pom à q = 3:
a) état d'équilibre; b) élongation, pour Λ < q;
c) rétraction des points de branchement pour Λ = q

La dynamique moléculaire d'une telle structure s'inscrit dans le cadre de la théorie du tube de Doi et Edwards [5]. En viscoélasticité linéaire, on distingue deux étapes de relaxation : la rétraction des branches, suivie de la reptation du squelette. A grandes déformations, d'autres mécanismes doivent être rajoutés : l'orientation du squelette, son étirement (Fig. 1b) et la rétraction des points de branchement dans le tube du squelette (Fig. 1c). La particularité du traitement de la dynamique non linéaire du modèle Pom-Pom est la séparation entre la dynamique de l'étirement et celle de l'orientation. De manière simplifiée, on aboutit alors à un système d'équations couplées, mais chacune décrivant l'évolution d'un mécanisme. Dans leur forme différentielle (la plus simple à utiliser dans les simulations numériques), les équations décrivent les variations temporelles du tenseur d'orientation S(t) et celles de l'étirement $\Lambda(t)$. Plusieurs versions de ces équations ont été publiées dans la littérature. Une des dernières formes, proposée par Blackwell et al. [6], introduit le concept de dilution dynamique et apporte une modification au temps de relaxation associé à l'étirement du squelette. Le jeu complet d'équations est alors le suivant :

- orientation du squelette S(t) :

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(t) = \mathbf{K} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{K}^{T} - \frac{1}{\tau_{so}} \left(\mathbf{A} - \frac{1}{3}\mathbf{I}\right)$$
(2)

– étirement du squelette $\Lambda(t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Lambda(t) = \Lambda(\mathbf{K}:\mathbf{S}) - \frac{1}{\tau_{se}}(\Lambda - 1)e^{\frac{2}{q}(\Lambda - 1)}$$
(3)

– tenseur des contraintes $\sigma(t)$:

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{15}{4} \operatorname{G}_{N}^{o} \phi_{s}^{\beta} \left[\Lambda(\mathbf{t}) \right]^{2} \mathbf{S}(\mathbf{t})$$
(4)

où **A** est un tenseur auxiliaire définit par $\mathbf{S}(t) = \frac{\mathbf{A}(t)}{trace[\mathbf{A}(t)]}$, **K** est le tenseur de la vitesse de déformation, τ_{so} et τ_{se} sont les temps de relaxation associés respectivement à l'orientation et à l'étirement du squelette, G_N^0 est le module de plateau caoutchoutique à l'équilibre, ϕ_s la fraction volumique de squelettes et β un exposant définissant la loi puissance des polymères en solution concentrées.

L'expérience montre qu'une seule structure Pom-Pom ne peut représenter le comportement nonlinéaire de polyéthylènes basse densité. L'utilisation du modèle Pom-Pom multi-mode permet de décrire la multiplicité des structures dans le PEbd, ainsi que la large distribution des masses. Chaque mode *i* est caractérisé par quatre paramètres : les temps de relaxation d'orientation τ_{soi} ($\tau_{soi} = \lambda_i$, temps du spectre de relaxation en viscoélasticité linéaire) et d'étirement τ_{sei} , le nombre de branches q_i et les modules Gi. A chaque mode correspondent deux équations dynamiques : une pour le tenseur d'orientation $S_i(t)$ et une pour l'étirement $\Lambda_i(t)$. Inkson et al. [7] considèrent que les différentes structures Pom-Pom sont découplées. La contrainte peut alors s'exprimer comme une somme linéaire des contributions individuelles de chaque mode :

$$\boldsymbol{\sigma} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{\sigma}_{i} = \sum_{i=1}^{n} G_{i} \cdot \left[3 \Lambda_{i}^{2}(t) \mathbf{S}_{i}(t) - \mathbf{I} \right]$$
(5)

Le spectre de relaxation { G_i , λ_i } est obtenu à partir de mesures en viscoélasticité linéaire. A chaque mode du spectre de relaxation correspond une structure Pom-Pom. Il n'y a pas de limitation du nombre de modes. Des mesures en viscoélasticité non-linéaire permettent par ajustement d'obtenir les autres paramètres restant, q_i et $r_i = \tau_{soi} / \tau_{sei}$. Tous ces paramètres n'ont pas de lien avec les structures des molécules réelles dans les échantillons.

3. Détermination de l'architecture des PEbd à partir du module de cisaillement complexe.

3.1 Expression théorique de G^*

Les molécules fortement branchées de manière statistique peuvent être représentées d'une manière générale par un arbre de Cayley irrégulier à N_c niveaux. La structure est complètement définie si l'on connaît la concentration en masse $C_{i}^{w} = N_{i}$ $M_{bi'}/M_w$ et en nombre $C^n_i = N_i/2N_i$ de chaque segment, où M_{bi} et N_i sont respectivement la masse et le nombre d'un segment de niveau i. Ball et McLeish [8] ont proposé une expression du module de cisaillement complexe de polymères en étoiles, basée sur une dynamique moléculaire qui peut être étendue au cas des molécules les plus complexes [9,10]. Chaque niveau de l'arbre de Cayley se comporte comme une branche d'étoile. Pour relaxer, les niveaux les plus profonds doivent attendre la relaxation des niveaux les plus extérieurs. Cette hiérarchisation peut être exprimée en terme de temps de relaxation comme dans la relation suivante :

$$\tau_i^{\max} = \tau_{i-1}^{\max} \cdot \left(\overline{C}_i \frac{M_{bi}}{M_e}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{\nu' \cdot M_{bi}}{M_e} (3\overline{C}_i - 2C_i)\right]$$
(6)

où v' est une constante. En prenant en compte le processus de "dilution dynamique", la masse entre enchevêtrement M_e varie d'un segment à l'autre. $M_e(i)$ est donnée par la relation : $M_e(i) = M_e \overline{C_i}^{-1}$, où $\overline{C_i} = \sum_{i=1}^{N_e} C_k$ est la fraction de segments non relaxés.

Le module de cisaillement complexe est alors :

$$G^{*}(\omega) = \frac{3}{2} G_{N}^{0} \sum_{i=1}^{N_{i}} C_{i} \overline{C}_{i} \int_{0}^{1} \frac{j\omega\tau_{i}(\xi)}{1+j\omega\tau_{i}(\xi)} d\xi$$
(7)

3.2. Extraction numérique de l'architecture.

L'utilisation d'un algorithme de minimisation de la fonction χ^2 (Marquardt-Levenberg) permet d'obtenir les paramètres structuraux de l'échantillon { N_c couples C_i , M_{bi} }. Le nombre de niveaux N_c n'est pas postulé à priori mais incrémenté jusqu'à obtenir le minimum de χ^2 . Le résultat final est le profil des concentration représentatif de la structure moyenne

des molécules dans l'échantillon de PEbd (Fig. 2). Ces profils ont été comparés avec succès à des mesures physico-chimiques.



Fig. 2. Concentration en poids et masse molaire des segments obtenus par minimisation de l'Eq. 7 pour un PEbd.

3. Détermination des paramètres des structures Pom-Pom.

La structure obtenue dans la section précédente est une architecture "moyenne" représentative de l'échantillon. Cette structure pourrait être la photo des molécules de PEbd en le considérant monomoléculaire. Il est possible de la décomposer en plusieurs Pom-Pom, dont les paramètres ne seront plus ajustés mais dériveront directement des paramètres topologiques de la structure moyenne.

3.1 Nombre de branche q_i

Le nombre de modes du modèle Pom-Pom est simplement égal au nombre de niveaux de la structure arbre de Cayley. Chaque mode correspond à un niveau de la molécule. Pour chaque Pom-Pom, la longueur de son squelette est égale à celle du segment de niveau *i* correspondant. Le nombre de branches latérales q_i du Pom-Pom est égal à la "*priorité*" du segment, c'est-à-dire au nombre des branches externes reliées directement ou indirectement à ce segment (Fig. 3) :



Fig. 3. Représentation d'une structure en arbre de Cayley irrégulier (symétrique) par plusieurs structures Pom-Pom..

3.2 Spectre de relaxation.

Le spectre de relaxation $\{G_i, \lambda_i\}$ est défini par la relation suivante :

$$G(t) = \sum_{i} G_{i} e^{-t/\lambda_{i}}$$
(9)

Par analogie avec la relation (7), il est possible d'obtenir les N_c couples du spectre de relaxation. Le module G_i est donné par :

$$G_i = \frac{3}{2} G_N^o C_i \overline{C}_i \tag{10}$$

Les temps de relaxation sont obtenus à partir du calcul du temps de relaxation moyen en nombre :

$$\left\langle \lambda_{ni} \right\rangle = \frac{\eta_{oi}}{G_i} = \int_0^1 \tau_i(\xi) \cdot d\zeta \tag{11}$$

où τ_i est le temps de relaxation du niveau *i* donné par la relation (6).

3.2 Rapport des temps de relaxation r_i .

En utilisant les relations données par Blackwell et al. [6] pour les temps d'étirement et d'orientation, nous avons relié les rapports r_i aux paramètres structuraux des structures Pom-Pom ($\beta = 2$). On obtient la relation suivante :

$$r_{i} = \frac{\tau_{soi}}{\tau_{sei}} = \frac{\frac{75}{2\pi^{2}} s_{si}^{2} \phi_{si}^{2} q \tau_{bi}}{\frac{5}{2} q s_{si} \phi_{si} \tau_{bi}} = \frac{15}{\pi^{2}} \cdot s_{si} \cdot \phi_{si}$$
(12)

où ϕ_{si} est la fraction en poids du squelette *i* et s_{si} est sa masse adimensionnelle.

La dilatation dynamique du tube du squelette des Pom-Pom par les autres espèces relaxées a pour conséquence une augmentation de la masse entre enchevêtrement. La masse adimensionnelle des squelettes non relaxés devient alors :

$$s_{si} = \frac{M_{si}}{M_e^{o} \, \overline{C}_i^{-1}} \tag{13}$$

4. Utilisation des paramètres calculés pour prédire le comportement viscoélastique non linéaire

Les équations (2) et (3) se transforment en un système à 5 équations différentielles. Les paramètres du Pom-Pom multi-mode, calculés à partir des paramètres architecturaux de l'arbre de Cayley, ont été utilisés pour prédire la viscosité transitoire en élongation et en cisaillement (Fig. 4).



Fig. 4 : Viscosité transitoire à 160°C pour un PEbd (M_w = 335000 g/mol, I_p = 12,7). La courbe en trait plein représente la viscosité prédite par les Eqs. (2), (3) et (4) avec les paramètres calculés.

Dans le cas de l'écoulement uniaxial, les paramètres calculés selon la méthode proposée permettent une très bonne représentation du comportement rhéologique des PEbd. On observe quand même des différences pour les vitesses les plus faibles, mais il est difficile de les attribuer aux paramètres calculés plutôt qu'à des problèmes de mesures dans cette gamme de vitesse. Les variations de la viscosité avec la vitesse de cisaillement sont correctement prédites. Cependant, il existe de grosses différences au niveau des temps courts en cisaillement transitoire. Ceci est peut être lié à la mauvaise représentation du module de cisaillement complexe aux fréquences élevées par un spectre de relaxation discret. En ce sens, l'ajustement arbitraire du spectre de relaxation donne sûrement de meilleurs résultats, mais le sens physique qui lui est attribué est alors limité. Une autre origine de ce désaccord peut être attribuée à l'équation constitutive elle-même, mais ceci ne fait pas l'objet de ce travail.

5. Conclusion

réponse viscoélastique La non-linéaire en cisaillement et en élongation uniaxiale des PEbd a été calculée avec un modèle "Pom-Pom" multi-mode différentiel. Tous les paramètres des structures Pom-Pom ont été obtenus à partir d'une structure extraite des mesures rhéologiques en viscoélasticité linéaire. Ceci est une avancée par rapport aux habituels ajustements et minimisations, nécessaires dans l'utilisation du modèle Pom-Pom différentiel. La concordance des viscosités transitoires en élongation et en cisaillement simulées et expérimentales est bonne. Ceci confirme la validité et la pertinence de l'utilisation d'une structure moyenne en arbre de Cayley représentative de l'échantillon. Cette méthode permet de redonner un sens physique aux paramètres des modèles différentiels utilisés en viscoélasticité non-linéaire.

Références

[1] McLeish T.C.B., Larson R.G. J. Rheol. 42, 81-110 (1998).

[2] Bishko G., McLeish T.C.B., Harlen O.G., Larson R.G. *Phys. Rev. Lett.*, 79, 2352-2355 (1997).

[3] Roovers J. Macromolecules, 17, 1196-1200 (1984).

[4] McLeish T.C.B. *Macromolecules*, 21, 1062-1070 (1988).

[5] Doi M., Edwards S.F., *The theory of polymer dynamics*, (Oxford University Press, New York, 1992)

[6] Blackwell R.J., McLeish T.C.B., Harlen O.G. J. *Rheol.*, 44, 121-136 (2000).

[7] Inkson N.J., McLeish T.C.B., Harlen O.G., Groves D.J. *J. Rheol.*, 43, 873-896 (1999).

[8] Ball R.C., McLeish T.C.B., *Macromolecules*, 22, 1911-1913 (1989).

[9] Majesté J.C., Carrot C., Stanescu P., *Rheol. Acta.*, 42, 432-442 (2003).

[10] Stanescu P., Majesté J.C., Carrot C. J. Polym. Sci: Part B: Polymer Physics., 43, 1973-1985 (2005).

Effets viscoélastiques 3D dans les contractions. Expérience et simulation

Y. Sirakov, A. Ainser, M. Haouche et J. Guillet.

Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques-UMR CNRS 5156 Université Jean Monnet, Saint-Etienne 23 Rue Paul Michelon-42023-Saint-Etienne.

Résumé : La simulation des écoulements de fluides viscoélastiques dans les contractions planaires 2D a fait l'objet de nombreux travaux, aussi bien sur le plan numérique qu'expérimental. Nous avons nous-même récemment proposé une analyse basée sur l'écoulement du PEBD IUPAC A, modélisé par un modèle Pom-Pom multimode. Nous proposons dans un premier temps de donner une interprétation de l'origine des franges de biréfringence en forme de W, généralement présentes en aval de la contraction. Il est notamment montré qu'il s'agit d'un effet dû à la nature tridimensionnelle de l'écoulement. Dans un second temps, nous présentons quelques résultats numériques et expérimentaux originaux dans des contractions 3D particulières, du type réservoir carré/canal de section circulaire et réservoir carré/canal de section carrée. Nous mettons en évidence des vortex dans les plans médians dans le cas newtonien (ou à bas gradient de vitesse) et un déplacement de ces vortex vers les plans diagonaux dans le cas viscoélastique. La simulation numérique avec un modèle Pom Pom est bien validée par les observations expérimentales.

Mot clés : Contraction 3D, écoulements viscoélastiques, modèle Pom Pom, biréfringence, visualisation

1. Introduction

La description précise du comportement viscoélastique des polymères fondus dans les situations d'écoulement complexe est une thématique récurrente compte-tenu du secteur socioéconomique concerné, communément appelé plasturgie.

L'optimisation des procédés de mise en forme et des propriétés finales des produits transformés nécessite la maîtrise de modèles de simulation performants et il faut pour cela être capable de décrire correctement le comportement rhéologique non-linéaire des polymères fondus par des équations constitutives adéquates et d'implémentation relativement aisée dans les codes de calcul. Au cours des vingt dernières années, des progrès sensibles ont été faits pour la caractérisation de la réponse des matériaux en cisaillement mais aussi en élongation. Parallèlement, une nouvelle catégorie de modèles, basés sur la théorie de la reptation, ont vu le jour. Parmi ceux-ci, le modèle intégral Pom-Pom, a été introduit par McLeish et Larson [1], grâce à la conception d'une molécule générique issue de la généralisation des structures en H, suffisamment élaborée pour être à même de mimer la topologie complexe des chaînes du PEBD.

Dans cet article, nous présentons quelques résultats numériques et expérimentaux originaux, obtenus lors d'une étude de l'écoulement d'un PEbd à travers des contractions 3D particulières, du type réservoir carré/canal de section circulaire et réservoir carré/canal de section carrée. Nous proposons également une interprétation de l'origine des franges de biréfringence en forme de W, généralement présentes en aval des contractions. Le comportement rhéologique du PEBD est décrit par un modèle Pom-Pom modifié.

2. Modèle Pom-Pom utilisé

La version différentielle initiale de McLeish et Larson a d'abord été modifiée par Blackwell et al. [2], au niveau du temps de relaxation de l'étirement du squelette (Eq. 1b), afin d'introduire l'effet de pénétration du point de branchement dans le tube où est confiné le squelette :

$$\nabla \mathbf{A} + \frac{1}{\lambda_{0b}} \left[\mathbf{A} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \right] = 0, \quad \mathbf{i}_{A} = \mathrm{Tr}(\mathbf{A}),$$

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{i}_{A}}$$

$$\left\{ \frac{D\Lambda}{Dt} = (\mathbf{D} : \mathbf{S})\Lambda - \frac{1}{\lambda_{s}}(\Lambda - 1),$$

$$\lambda_{s} = \lambda_{0s} \exp\left(-\frac{2}{q}(\Lambda - 1)\right), \quad \Lambda \le q$$
(1b)

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{G}_0 \left(3\Lambda^2 \mathbf{S} - \mathbf{I} \right)$$
(1c)
avec $\overset{\nabla}{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{D}\mathbf{A}}{\mathbf{D}\mathbf{t}} - \mathbf{A} \cdot \left(\vec{\nabla} \vec{\mathbf{V}} \right) - \left(\vec{\nabla} \vec{\mathbf{V}} \right)^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{A}$.

où **A** est le tenseur de conformation (auxiliaire) utilisé pour exprimer le tenseur d'orientation **S**, Λ représente l'étirement du tube, λ_{0b} est le temps de relaxation de l'orientation, λ_s est le temps de relaxation de l'étirement qui dépend de Λ et du nombre de branches q, **D** est le tenseur des taux de déformation, et τ est le tenseur des extracontraintes exprimé en fonction de **S**, Λ et du module élastique linéaire G_0 . **I** est le tenseur identité de dimension 4 x 4.

Ces équations modélisent l'évolution de l'orientation et de l'étirement du squelette avec chacune leur temps de relaxation propre. Les propriétés rhéologiques en cisaillement et en élongation uniaxiale des polymères branchés comme le PEBD sont correctement prédites [3] et des résultats encourageants ont été obtenus lors de la simulation des écoulements complexes, dans les contractions planaires 4 :1 [4]. Habituellement, l'optimisation des paramètres non-linéaires du modèle de Pom-Pom est effectuée à partir des réponses transitoires en élongation. En général, la description correcte des propriétés rhéologiques en cisaillement permanent est automatiquement récupérée, ce qui est un point fort du modèle, probablement grâce à son origine moléculaire [3].

Le traitement numérique de ces équations peut par contre être perturbé par la croissance et la propagation d'oscillations numériques à proximité des singularités géométriques [5]. Par exemple, l'équation d'évolution de l'orientation (1a) est de type Maxwell, ce qui peut être problématique en cas d'élongation forte. D'autre part, l'inégalité dans l'équation (1b) introduit des discontinuités dans la réponse du modèle qui sont difficiles à traiter numériquement. Enfin, il faut noter que l'approximation différentielle conduit à une seconde normales différence des contraintes nulle. contrairement à la réalité physique ainsi qu'à la formulation intégrale originale.

Afin de surmonter ces inconvénients, Verbeeten et al. [6] ont proposé une nouvelle version appelée XPP (eXtended Pom Pom), en deux formulations, avec un paramètre non-linéaire d'anisotropie α qui introduit une deuxième différence des contraintes normales non nulle en cisaillement. Nous avons choisi d'utiliser la formulation SXPP (Single XPP), représentée par le jeu d'équations ci-après :

$$\nabla \boldsymbol{\tau} + \lambda (\boldsymbol{\tau})^{-1} \cdot \boldsymbol{\tau} = 2G_0 \mathbf{D}$$
 (2a)

$$\lambda(\boldsymbol{\tau})^{-1} = \frac{1}{\lambda_{0b}} \left[\frac{\alpha}{G_0} \boldsymbol{\tau} + f(\boldsymbol{\tau})^{-1} \mathbf{I} + G_0 \left(f(\boldsymbol{\tau})^{-1} - 1 \right) \boldsymbol{\tau}^{-1} \right]$$
(2b)

$$f(\mathbf{\tau})^{-1} = \frac{2\lambda_{0b}}{\lambda_{0s}} \left(1 - \frac{1}{\Lambda}\right) \exp\left(\frac{2}{q}(\Lambda - 1)\right) + \frac{1}{\Lambda^2} \left(1 - \frac{\alpha \operatorname{Tr}(\mathbf{\tau}.\mathbf{\tau})}{3G_0^2}\right), \quad (2c)$$
$$\Lambda = \sqrt{1 + \frac{\operatorname{Tr}(\mathbf{\tau})}{3.G_0}}$$

Du point de vue numérique, cette formulation est relativement simple car elle est mathématiquement proche des lois différentielles viscoélastiques classiques. Néanmoins, l'argument de la racine dans l'équation (2c) doit être toujours positif, ce qui n'est pas garanti dans les calculs numériques par éléments finis, en particulier au voisinage des singularités géométriques. Afin de bénéficier de l'avantage de cette formulation, Sirakov et al. [7] ont introduit une approximation de la fonction \sqrt{x} par une fonction g(x) strictement positive, ce qui permet de surmonter ce problème inhérent à la version SXPP. Par contre, il a été prouvé que la présence d'un comportement anisotrope $(\alpha \neq 0)$ peut être problématique, car provoquant des effets non physiques, même dans les réponses en cisaillement et en élongation uniaxiale [8].

Pour cette raison, la version utilisée dans notre calcul, baptisée SPP, est basée sur la formulation SXPP avec $\alpha = 0$ et l'utilisation d'une fonction de substitution de l'argument de la racine carrée de l'expression (2c) telle que:

$$g(x) = \sqrt{x} \qquad \qquad x \ge \delta$$

$$g(x) = \frac{A}{B-x}; A = 2\delta\sqrt{\delta}; B = 3\delta \qquad x < \delta$$
 (3)

Cette modification s'est révélée très efficace pour le traitement numérique des écoulements visco-élastiques dans les géométries 3D [7].

3. Définition du problème et discrétisation numérique

Le polymère fondu est considéré comme un fluide incompressible dans un écoulement isotherme où les effets d'inertie sont complètement négligés. Dans ces conditions, le problème est gouverné par le système d'équations suivant : - Conservation de la masse (condition d'incompressibilité) :

$$\vec{\nabla}.\vec{\mathbf{V}} = 0 \tag{4}$$

- Conservation de la quantité de mouvement (équilibre dynamique) :

$$\vec{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0, \quad \boldsymbol{\sigma} = -p \mathbf{I} + 2\eta_s \mathbf{D} + \sum_{k=1}^{N} \boldsymbol{\tau}_k$$
 (5)

où σ est le tenseur de contrainte de Cauchy, p est la pression arbitraire, η_s est une viscosité solvant et τ_k représente le tenseur des extra-contraintes calculé à partir du modèle constitutif (Eqs. 2).

Afin de surmonter les problèmes classiques concernant la formulation mixte par éléments finis du problème [9], la formulation Discrete Elastic Viscous Stress Splitting / Discontinous Galerkin (DEVSS/DG) a été retenue [9-10]. Un des principaux avantages est la possibilité d'éliminer au niveau de chaque élément les variables de contrainte et par conséquent de réduire considérablement les degrés de liberté du problème ; tout particulièrement pour les modèles viscoélastiques multi-mode.

4. Matériau utilisé et montage expérimental

Le matériau étudié est un polymère branché commercial, le PEBD-IUPAC A (1840H de Basell Polyolefins) fondu à 150°C. Ce matériau a fait l'objet de nombreuses études rhéologiques dans le monde académique et beaucoup de résultats sont disponibles. Les paramètres matériels du modèle Pom Pom utilisés sont présentés dans [7].

Nous avons conçu et réalisé des filières de la géométrie souhaitée, c'est-à-dire une contraction planaire de rapport 8:1 et de profondeur 25 mm, une contraction carré/tube et une contraction carré/carré 8 :1 (sections du réservoir 12 x 12 mm²). Elles sont permettant équipées de vitres latérales la visualisation de l'écoulement dans la section de contraction, et de crayons chauffants pour imposer la température fixée. Ces filières sont montées sur une petite extrudeuse de laboratoire, équipée d'une monovis de diamètre 20 mm et de rapport L/D 20. Le débit d'écoulement est contrôlé avec une précision de 1%. Pour l'observation des vortex, une fine couche de polymère coloré est introduite en amont de la contraction, sur les plans de symétrie, horizontal ou vertical.

5. Résultats et discussion

La confrontation entre les résultats numériques et les expériences est effectuée en terme de cinématique d'écoulement et de distribution de contraintes, caractérisées respectivement par des suivis de particules et des clichés de biréfringence. 5.1 Biréfingence d'écoulement : origine des franges « W »

Pour le PEBD, plusieurs études de la dittérature mentionnent l'apparition de franges en forme de « W » en aval des contractions planaires lorsque le débit augmente [11-12] et la question de leur origine se pose. S'agit-il d'un comportement atypique du polymère dont le comportement rhéologique en élongation est par nature rhéoépaississant ou s'agit-il d'effets viscoélastiques, dus à l'écoulement tridimensionnel? L'examen attentif des géométries d'étude apporte des arguments pour la deuxième solution. En effet, la contraction 4:1 utilisée par Martyn et al. [12] est par exemple définitivement 3D (H/W=0,4) et le cliché de biréfringence du PEBD utilisé (Fig. 1) montre clairement les franges « W » dans la fente, juste après la contraction. Dans le réservoir, les franges sont aplaties.



Figure 1 : Franges « W » du Pebd à $\dot{\gamma} = 125 \text{ s}^{-1}$ dans une contraction 4 : 1 :10 (d 'après [12])

Avec le même polymère et avec une contraction planaire 3.3:1 plus profonde (*H/W*=0,127), c'est à dire des conditions d'écoulement pratiquement bidimensionnel, Verbeeten et al. [6] n'observent pas de franges « W » et celles situées dans le réservoir ressemblent à une aile de papillon (Figure 2).



Figure 2 : Franges du PEBD IUPAC A dans une contraction 5,1 : 1,55 : 40 (d'après [6]).

Afin de comprendre l'origine de cette différence, nous avons calculé la distribution de la différence

des contraintes principales (DCP) du PEBD dans une contraction 8:1 avec H/W = 1,25.



Fig. 3a : Distribution de la DCP pour le PEBD IUPAC A à $\dot{\gamma}_a = 25 \ s^{-1}$ - Contraction 20 : 2,5 : 16



Fig. 3b : Iso-DCP du PEBD à Z/W = 0 et $\dot{\gamma} = 25 \ s^{-1}$ Contraction 20 : 2,5 : 16



Fig. 3 c : Iso-DCP du EBD à Z/W = 0.4 et $\dot{\gamma}_a = 25 \ s^{-1}$ -Contraction 20 : 2,5 : 16

On observe un pic de contrainte en aval de la contraction, à proximité des parois (Fig. 3a). Il est de ce fait évident que les lignes d'iso DCP sont différentes selon que l'on est au plan de symétrie (à Z/W = 0) ou à proximité de la paroi (à Z/W = 0.4)

(Figs. 3b et 3c). Dans le premier cas, les iso-DCP sont semblables au cliché obtenu par Verbeeten et al. [6], dans l'autre cas, elles sont semblables au cliché obtenu par Martyn et al. [12]. La biréfringence observée expérimentalement représentant l'ensemble de ces effets, la présence ou l'absence de franges « W » dépend donc principalement de la nature de la géométrie d'écoulement. Si le rapport H/W est de l'ordre de 0,1, la situation 3b est prédominante ; si H/W est de l'ordre de 1, c'est la situation 3c qui l'emporte.

5.2 Contraction carré/carré et contraction carré/tube

Sur le plan général, l'étude de ce type de contraction est intéressant car il est intermédiaire entre les contractions axisymétriques 2D et les contractions planaires 3D. L'idée est qu'une compétition doit exister entre les vortex des plans médians et les vortex des plans diagonaux. Il n'y a aucune raison pour qu'ils soient séparés de l'écoulement principal et la cinématique doit être complexe. La question est de savoir dans quelle direction les particules des vortex se déplacent.

Dans le cas newtonien (débit faible), on met en évidence que le mouvement des particules se fait du plan diagonal vers le plan médian avant qu'elles passent dans la contraction. Compte-tenu des faibles débits mis en œuvre, nous n'avons pas la confirmation expérimentale de ce point particulier.

Inversement, dans le cas viscoélastique (débit élevé), la simulation numérique montre que, dans tous les cas, les particules initialement situées dans les plans médians du réservoir se déplacent vers les plans diagonaux avant de passer dans la contraction. Un exemple est donné pour la contraction carré/carré sur les Figures 4a et 4b.



Fig. 4a : Déplacement des particules du plan médian vers le plan diagonal



Fig. 4b : Position diagonale des vortex à l'équilibre.

Ces calculs sont confirmés par l'expérience. En particulier, la Figure 5 montre les vortex à l'équilibre dans les plans diagonaux, dans le cas de la contraction carré/carré, alors que la couche colorée a été initialement introduite sur le plan de symétrie vertical.



Figure 5 : Position diagonale des vortex à l'équilibre (contraction carré/carré) à $\dot{\gamma}_a = 60 \ s^{-1}$

Conclusion

Les écoulements de fluides viscoélastiques dans les contractions se traduisent par des trajectoires complexes, à l'origine d'observations telles que les franges « W » ou de mouvements dans les vortex. Les méthodes numériques actuelles, associées à des équations constitutives pertinentes, permettent de rendre compte de la plupart des phénomènes observés par l'expérience. Le modèle Pom-Pom version SPP utilisé semble être un bon candidat pour la prédiction du comportement rhéologique du Pebd, même dans des situations d'écoulement mixte 3D.

Références bibliographiques

[1] McLeish T.C.B., Larson R.G., *Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: the pom-pom polymer*, J.Rheol., 42, 81-110, 1998.

[2] Blackwell R.L., McLeish T.C.B., Harlen O.G., "Molecular drag-strain coupling in branched polymer melts, J. Rheol., 44, 121-136,2000.

[3] Inkson N.J., McLeish T.C.B., "*Predicting low density polyethylene melt rheology in elongational and shear flows with pom-pom constitutive equations*, J. Rheol., 43, 873-896, 1999.

[4] Bishko G.B., Harlen O.G., McLeish T.C.B., Nicholson T.M., *Numerical simulation of the transient flow of branched polymer melts through a planar contraction using the Pom-Pom model*, J. Non-Newt. Fluid Mech., 82, 255 – 273 1999.

[5] Clemeur N., Rutegers R.P.G., Debbaut B., *On the evaluation of some differential formulation for the pom-pom constitutive model*, Rheol. Acta, 42, 217-231, 2003.

[6] Verbeeten W.M.H., Peters G.W.M., Baaijens F.P.T., *Viscoelastic analysis of complex polymer melt flows using the eXtended Pom-Pom model*, J. Non-Newt. Fluid Mech., 108, 301-326, 2003.

[7] Sirakov I., Ainser A., Haouche M., Guillet^{*} J., *Three*dimensional numerical simulation of viscoelastic planar contraction flow using the pom-pom differential constitutive model, J. Non-Newt. Fluid Mech., 126, 163-173, 2005.

[8] Clemeur N., Rutgers R.P.G., Debbaut B., *Numerical simulation of abrupt contraction flows using the double convected Pom-Pom model*, J. Non-Newt. Fluid Mech., 177, 193 – 209, 2004.

[9] Baaijens F.P.T., An iterative solver for the DEVSS/DG method with application to smooth and non-smooth flows of the upper convected Maxwell fluid, J. Non-Newt. Fluid Mech., 75, 119-138, 1998

[10] Guénette R., Fortin M., A new mixed finite element method for computing viscoelastic flow, J. Non-Newt. Fluid Mech., 60, 27-52, 1995.

[11] Béraudo C., Fortin A., Coupez T., Demay Y., Vergnes B., Agassant J.F.; *A finite element method for computing the flow of multi-mode viscoelastic fluids: comparison with experiments*, J. Non-Newt. Fluid Mech., 75, 1-23, 1995.

[12] Martyn M.T., C. Nakason C., Coates P.D., Measurement of apparent extensional viscosities of polyolefin melts from process contraction flows, J. Non-Newt. Fluid Mech., 92, 203–226, 2000.

Mesure du champ des vitesses et des contraintes pour un fondu de polymère dans un canal en forme de croix

J. Soulages, T. Schweizer, D.C. Venerus et H.C. Öttinger

ETH Zürich, Department of Materials, Polymer Physics, CH-8092 Zürich, Switzerland

Résumé : Dans le cadre de cette étude, nous nous proposons d'obtenir quantitativement le champ des vitesses ainsi que celui des contraintes pour un écoulement au sein d'un canal en forme de croix et ce, respectivement par vélocimétrie par suivi de particules et par biréfringence d'écoulement. Pour une caractérisation par biréfringence d'écoulement, il ne doit pas y avoir de variations des propriétés optiques dans la direction de propagation du faisceau laser. En réalité, cependant, les parois délimitants le canal engendrent inévitablement des effets de bord qui ne peuvent être éliminés, même en travaillant avec de grands rapports d'aspect. C'est pourquoi notre canal comprend des vitres lubrifiées, de sorte qu'un écoulement bidimensionnel y est garanti. Il nous permet également d'étudier des déformations différentes du cisaillement ou de l'élongation simples, réalisés à l'aide de rhéomètres conventionnels. Il constitue en effet un nouveau rhéomètre lubrifié, générant des écoulements complexes mêlant cisaillement et élongation planaire. Un tel dispositif expérimental permet de réaliser des comparaisons quantitatives directes avec les prédictions de simulations numériques, elles-mêmes bidimensionnelles. Cette présentation s'appuie sur les premiers résultats expérimentaux obtenus pour un fondu de polyéthylène basse densité.

Mots-clé : Rhéologie, Lubrification, Effets de bord, Vélocimétrie par suivi de particules, Biréfringence d'écoulement, Croix.

1. Introduction

Les propriétés viscoélastiques des polymères à l'état fondu gouvernent leur écoulement et constituent un enjeu capital pour l'optimisation des conditions de mise en oeuvre à l'échelle industrielle. Les procédés de mise en œuvre impliquent en général des déformations complexes mêlant cisaillement et/ou élongation. Aujourd'hui, il existe de nombreux modèles rhéologiques efficaces. permettant d'optimiser et de concevoir des moules ou autres pièces d'injection. Aussi efficaces que soient ces modèles, ils ne peuvent s'avérer précis et utiles que s'ils peuvent être confrontés à des données rhéologiques fiables. Ainsi, une étude approfondie des propriétés viscoélastiques de polymères soumis à des déformations complexes, combinant cisaillement et élongation, est essentielle à l'amélioration des équipements de mise en oeuvre et à l'optimisation des procédés de production industrielle. Afin de caractériser un fondu de polymère par biréfringence d'écoulement, il ne doit pas y avoir de variations des propriétés mesurées le long du chemin optique. Cependant, en pratique, les parois délimitants le canal conduisent inévitablement à des effets de bord. Pour des fondus de polymère fortement biréfringents, l'étude de Wales [1] est souvent citée comme preuve expérimentale que les effets de bord deviennent négligeables en travaillant avec des canaux dont le rapport d'aspect est supérieur à 10. Aujourd'hui encore, l'hypothèse de Wales est largement utilisée afin de satisfaire la condition d'écoulement bidimensionnel lors de

mesures de biréfringence. En parallèle, de nombreuses études portant sur l'influence des effets de bord ont montré qu'un rapport d'aspect supérieur à 10 n'est pas suffisant pour assimiler l'écoulement à un écoulement planaire [2,3]. Récemment, un des auteurs a considéré un sandwich composé d'un cœur bidimensionnel entouré de deux couches extérieures biréfringentes, modélisant les effets de bord [4]. Il a ainsi pu démontrer qu'un grand rapport d'aspect ne permet pas de considérer que l'angle d'extinction du cœur central est égal à celui mesuré pour le sandwich dans son ensemble. En effet, seul un retard optique faible des couches externes permet d'identifier ces deux angles. Dès lors, nous nous proposons de lubrifier les parois du canal afin d'éliminer les effets de bord et de garantir un écoulement bidimensionnel

2. Dispositif expérimental

Le canal en laiton a été conçu dans notre laboratoire (Fig. 1). La longueur des bras transparents de la croix est de 50 mm. La largeur et l'épaisseur du canal sont respectivement de 12 et 6 mm. Les quatre coins sont arrondis avec un rayon de courbure de 3 mm afin d'assurer une transition douce entre l'écoulement d'entrée et de sortie de la croix. La longueur totale des bras verticaux et horizontaux est respectivement de 400 et 124 mm, de sorte que le polymère fondu est totalement relaxé avant d'entrer dans la zone de stagnation. Deux vitres en verre céramique (Zerodur, Schott) et d'épaisseur 8 mm permettent de visualiser l'écoulement au sein du

canal. Ce type de verre permet de minimiser toute biréfringence due aux gradients thermiques. La croix est fixée à une table XY permettant son positionnement avec une précision de l'ordre du micron. Le fondu de polymère provenant de l'extrudeuse est divisé en deux flots identiques, qui sont conduits à l'entrée des bras verticaux de la croix, à débit constant, par l'intermédiaire de deux pompes à engrenage. A l'entrée de chacun des bras, un système de fentes micrométriques permet de distribuer l'huile à débit volumique constant. Celleci est ensuite étalée par le polymère le long des vitres du canal en un film de quelques microns d'épaisseur. Les deux flots opposés de polymère se rencontrent au milieu de la croix et s'écoulent ensuite hors du canal par les deux bras horizontaux.



Fig. 1 : Canal en forme de croix.

Le champ des contraintes au sein du canal est mesuré par biréfringence d'écoulement. Comme décrit sur la Figure 2, cette technique utilise un modulateur photoélastique (PEM, Hinds PEM-90) permettant de moduler l'état de polarisation du faisceau laser incident ($\lambda = 543,5$ nm) à haute fréquence ($\omega = 50$ kHz). Celui-ci passe tout d'abord à travers le polariseur orienté à 0° par rapport à la direction d'écoulement pour traverser ensuite le PEM orienté à -45°.



Fig. 2 : Dispositif optique.

Après son passage à travers l'échantillon, le faisceau laser se propage à travers l'analyseur positionné à

+45° pour être finalement recueilli par le détecteur (C6386, Hamamatsu), où l'intensité vaut :

$$I(t) = I_{dc} + I_{\omega}\sin(\omega t) + I_{2\omega}\cos(2\omega t) + \dots$$
(1)

La composante *dc* de l'intensité recueillie est mesurée à l'aide d'un filtre passe-bas de type Krohn-Hite, alors que les harmoniques I_{ω} et $I_{2\omega}$ sont mesurées à l'aide de deux amplificateurs "lock-in" (SR830, Stanford). A partir de ces intensités, nous pouvons calculer le retard optique δ ainsi que l'angle d'extinction χ du polymère fondu. La loi photoélastique nous permet alors de déterminer la contrainte de cisaillement τ_{xy} et la première différence des contraintes normales τ_{xx} - τ_{yy} d'après :

$$\tau_{xy} = \frac{\delta\lambda}{4\pi dC} \sin(2\chi) \tag{2}$$

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = \frac{\delta\lambda}{2\pi dC} \cos(2\chi) \tag{3}$$

où *C* représente le coefficient photoélastique du matériau, λ la longueur d'onde du faisceau laser et *d* l'épaisseur de l'échantillon. Le champ des vitesses est obtenu par vélocimétrie par suivi de particules (Fig. 3). Au cours de l'essai, des particules métalliques (bronze étain, diamètre de 70-80 microns) sont mélangées au fondu de polymère et leur trajectoire est filmée. Les images obtenues sont ensuite digitalisées et traitées grâce à un programme d'analyse développé au sein de notre groupe.



Fig. 3 : Vélocimétrie par suivi de particules.

3. Résultats et discussion

3.1 Lubrification

Aussi bien le champ des vitesses que celui des contraintes est affecté par les parois donnant au canal sa géométrie. La particularité de notre canal est que l'interface entre la vitre et le fondu de

polymère est lubrifié par un film d'huile silicone (Baysilone, Bayer), afin de garantir un écoulement bouchon dans les sections verticales du canal perpendiculaires au plan des vitres. Par conséquent, il n'y pas de variations des propriétés optiques le long de la direction de propagation du faisceau laser. D'après Williams et Williams [5], la nature du lubrifiant est déterminante. En effet, ils ont observé des instabilités d'écoulement pour des lubrifiants immiscibles ou complètement miscibles avec le polymère, dans le cadre de leur étude de solutions polymériques avec parois lubrifiées. Ils indiquent de plus les conditions expérimentales nécessaires pour éviter ces instabilités en terme du rapport des épaisseurs ou des viscosités entre l'échantillon et le lubrifiant. Afin d'optimiser les performances de la lubrification, nous travaillons avec un polyéthylène basse densité (Lupolen 1810H, Basell) qui est un matériau dont la rhéologie a été entièrement étudiée dans notre laboratoire. Des expériences préliminaires ont été réalisées à 170°C avec un rapport des viscosités égal à 1,5 10⁻⁴. Nous avons alors observé des instabilités d'écoulement du film d'huile au cours des essais. De plus, l'analyse des données de vélocimétrie par suivi de particule a révélé l'existence d'un profil de vitesse non plat dans la direction de propagation du laser, indiquant une lubrification seulement partielle des vitres. Afin réduire ces instabilités, nous travaillons de actuellement avec une huile moins visqueuse et un rapport des viscosités de 6,7 10⁻⁵. Si les propriétés du lubrifiant sont essentielles, le système de distribution de l'huile détermine également les performances de la lubrification. Le premier système utilisé est composé d'un jeu de deux frittés opposés, placés à l'entrée de chacun des bras verticaux de la croix. Les inconvénients majeurs de ce système sont que l'huile n'est pas distribuée de façon homogène sur toute la surface du fritté et que le gradient de pression n'est pas ajustable car fixé par le débit et par la perméabilité du fritté. Nous avons donc développé un système de fentes micrométriques délivrant l'huile de façon homogène et grâce auquel la perte de charge est réglable au cours même des essais.

3.2 Vélocimétrie par suivi de particules

Le canal en forme de croix est un nouveau rhéomètre lubrifié générant des écoulements complexes associant cisaillement et élongation planaire. A l'entrée des bras verticaux du canal, le profil de vitesse suit un comportement en loi de puissance. Au point de stagnation, le fondu de polymère subit exclusivement une élongation planaire alors qu'il est déformé en cisaillement et en élongation près des parois du canal. Les taux de cisaillement et d'élongation maximaux atteints au sein de la croix sont respectivement de 9 et 3 s⁻¹ (Fig. 4). La vélocimétrie par suivi de particules est également un moyen indirect de vérifier l'efficacité de la lubrification. En effet, pour un écoulement strictement bidimensionnel et en considérant une section verticale du canal où le profil de vitesse est entièrement développé, les déviations observées par rapport à la vitesse moyenne dans cette tranche doivent suivre une loi gaussienne. Dans le cas contraire, elles n'ont pas une origine purement statistique mais sont liées au caractère tridimensionnel de l'écoulement. Ainsi, la vélocimétrie par suivi de particules est un outil nous permettant à la fois d'identifier les zones de cisaillement et d'élongation au sein de la croix tout en nous permettant de vérifier que l'écoulement est bien bidimensionnel.



Fig. 4 : Taux d'élongation maximal au sein du canal.

3.3 Biréfringence d'écoulement

Lors d'une mesure par biréfringence d'écoulement, nous balayons horizontalement et continûment la croix avec un espacement vertical de 120 microns. Le dispositif décrit sur la Figure 2 nous permet de déduire des intensités mesurées les rapports :

$$R_{\omega} = \sin(\delta)\cos(2\chi) \tag{4}$$

$$R_{2\omega} = \sin^2(\frac{\delta}{2})\sin(4\chi) \tag{5}$$

Ainsi, le long de l'axe de symétrie à l'entrée du canal, où le taux de cisaillement et donc le retard optique δ sont nuls (cf. Eq. (2)), le rapport R_{ω} doit aussi s'annuler. Or nous mesurons un signal non nul à cet endroit, comme indiqué sur la Figure 5. Cette différence est due à la biréfringence des vitres engendrée par les fortes pressions, de l'ordre de 25 bars, régnant dans la croix. Afin de réduire les effets de la pression, nous travaillons actuellement avec un nouveau type de verre (SF-57, Schott) dont le coefficient photoélastique est 150 fois inférieur à celui des verres céramique. Par ailleurs, lors de

l'étude d'un fondu de polymère par biréfringence d'écoulement, le retard optique δ atteint plusieurs ordres, c'est-à-dire plusieurs multiples de 2π . Cependant, les rapports des équations (4) et (5) ne permettent pas d'accéder à ce multiple. Nous développons donc un programme permettant de déterminer la valeur exacte de δ en tout point du canal en tenant compte de son voisinage immédiat.



Fig. 5 : Biréfringence d'écoulement : R_{ω} .

4. Conclusion

Le canal en forme de croix est un nouveau rhéomètre lubrifié. Il permet d'obtenir le champ des vitesses et des contraintes, respectivement par vélocimétrie par suivi de particules et par biréfringence d'écoulement, pour un écoulement complexe combinant cisaillement et élongation planaire. Le fait que les vitres du canal soient lubrifiées permet de garantir un écoulement bidimensionnel. Ainsi, il est possible de comparer quantitativement le champ des contraintes mesuré aux prédictions de simulations numériques, ellesmêmes bidimensionnelles. Notre canal constitue donc un outil essentiel pour tester les performances des équations constitutives des modèles rhéologiques.

5. Références

[1] Wales, J.L.S. *The application of flow birefringence to rheological studies of polymer melts*. Thèse de doctorat, Université de Delft, Delft, Hollande (1976).

[2] Burghardt, W.R. et Fuller, G.G. J. Rheol., 33, 771-779 (1989).

[3] Galante, S.R. et Frattini, P.L. J. Rheol., 35, 1551-1581 (1991).

[4] Öttinger, H.C. J. Rheol., 43, 253-259 (1999).

[5] Williams, P.R. et Williams, R.W. J. Non-Newt. Fluid Mech., 19, 53-80 (1985).

Simulation directe de l'écoulement sous cisaillement simple d'une suspension concentrée de fibres courtes

G. Ausias ⁽¹⁾, X.J. Fan ⁽²⁾ et R.I. Tanner ⁽²⁾

(1) LG2M, Université de Bretagne Sud, Rue de St Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France

(2) Department of Mechanical and Mechatronic Engineering, University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia

Résumé : Une simulation numérique de l'écoulement sous cisaillement simple de suspensions concentrées de fibres courtes a été développée. Elle prend en compte les interactions entre fibres à courtes distances, via des forces de lubrification hydrodynamique, les forces de contact entre fibres et les forces hydrodynamiques qu'exerce le fluide sur les fibres. Celles-ci ont des longueurs différentes, comme cela a été mesuré dans les composites industriels à matrice thermoplastique renforcée de fibres courtes. Cette distribution de longueur permet d'obtenir des comportements réalistes du système. Les contraintes dans le composite ont été calculées, soit à partir d'une loi constitutive, soit en utilisant les forces présentes dans le système. Cette simulation permet de calculer la viscosité et les différences de contraintes normales d'une suspension de fibres courtes en régime transitoire et en régime permanent. Les résultats obtenus sont comparés aux expériences présentées dans la littérature.

Mots-clé : Suspension, Fibre courte, Simulation directe, Fonction de distribution de longueur des fibres

1. Introduction

Les thermoplastiques ont des qualités telles que densité faible, absence de phénomènes de corrosion, facilité à réaliser des formes complexes. Cependant, leurs propriétés mécaniques sont médiocres. Aussi sont-ils souvent renforcés avec des fibres courtes, généralement ajoutées en grande quantité : on obtient alors une suspension concentrée en particules. L'orientation des fibres dans la pièce à fabriquer sera induite par le procédé de mise en forme. Ces systèmes ont souvent des comportements rhéologiques complexes [1,2]. Des modèles ont été développés pour décrire le comportement des solutions diluées ou semi-diluées de fibres courtes [3-5]. Ces modèles peuvent être introduits dans des simulations numériques pour modéliser les procédés de mise en forme [6-8]. Cependant, le comportement des suspensions concentrées reste difficile à déterminer. Une méthode possible pour décrire et comprendre le comportement de ces systèmes est la simulation directe, dans laquelle toutes les forces agissant sur chacune des particules contenues dans un volume donné, appelé cellule de référence, sont calculées. Ces forces connues, il est possible alors de calculer le mouvement de chaque particule et les contraintes dans la cellule. Cette méthode a été utilisée pour modéliser le comportement d'une suspension de fibres rigides [9,10] ou de fibres souples [11]. La forme des particules peut être décrite par un cylindre, un ellipsoïde ou par un assemblage de sphères [12-15]. Dans ces publications, toutes les particules ont le même rapport de forme et on constate que, périodiquement, elles basculent toutes au même instant. Dans les

composites industriels, les longueurs des fibres se répartissent suivant une fonction de distribution [16]. Dans cette étude, une simulation directe du comportement rhéologique d'une suspension de fibres courtes sous cisaillement simple à partir d'une orientation initiale isotrope a été réalisée.

2. Equations

2.1 Mouvement des fibres

Un fluide newtonien de viscosité μ chargé de particules ellipsoïdales de différentes longueurs, $l^{(i)}$ est soumis à un cisaillement simple (x est la direction de l'écoulement et z est la direction du gradient de vitesse) avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. L'orientation de la particule *i* est décrite par le vecteur $\mathbf{p}^{(i)}$, son centre de gravité est à la position $\mathbf{r}^{(i)}$ et sa vitesse de déplacement peut s'écrire :

$$\dot{\mathbf{r}}^{(i)} = \dot{\gamma} z^{(i)} \boldsymbol{\delta}_{\mathbf{x}} + \dot{\mathbf{q}}^{(i)} \tag{1}$$

où $\dot{\mathbf{q}}^{(i)}$ est la perturbation de la vitesse induite par les forces agissantes sur la particule. Sa composante α s'écrit :

$$\dot{q}_{\alpha}^{(i)} = -\frac{1}{3\pi\mu l^{(i)}} \left[\frac{1}{Y_{A}^{(i)}} \delta_{\alpha\beta} + \left(\frac{1}{X_{A}^{(i)}} - \frac{1}{Y_{A}^{(i)}} \right) p_{\alpha}^{(i)} p_{\beta}^{(i)} \right] F_{\beta}^{(i,k)}$$
(2)

où $\mathbf{F}^{(i,k)}$ représente une force de lubrification hydrodynamique ou une force de contact entre la particule *i* et la particule *k*. L'évolution de l'orientation de chaque particule est donnée par :

$$\dot{p}_{\alpha}^{(i)} = \frac{1}{\pi \mu l^{(i)3}} \frac{1}{Y_C^{(i)}} \sum_{k \neq i} l^{(i,k)} \left\| \mathbf{F}^{(i,k)} \right\| n_{\alpha}^{(i,k)} + \dot{p}_{\alpha}^{Jef(i)}$$
(3)

où $\mathbf{n}^{(i,k)}$ est le vecteur normal aux axes principaux de ces 2 fibres et $l^{(i,k)}$ est la distance du point d'application de cette force au centre de gravité de la particule *i*. $\dot{\mathbf{p}}^{Jef(i)}$ est l'équation de l'évolution de l'orientation d'une ellipsoïde en solution diluée proposée par Jeffery [3]. Les coefficients $X_A^{(i)}$, $Y_A^{(i)}$ et $Y_C^{(i)}$ sont donnés par Kim et Karrila [17].

2.2 Force entre particules

Les forces appliquées sur une fibre peuvent être des forces de lubrification hydrodynamique, si deux particules sont proches l'une de l'autre, ou des forces de contact. Yamane et al. [18] proposent une équation pour la force de lubrification hydrodynamique :

$$\mathbf{F}_{lb}^{(i,k)} = -K\left(\mathcal{F}^{(i,k)}\right)\dot{\mathcal{F}}^{(i,k)}\mathbf{n}^{(i,k)}$$
(4)

avec

$$K\left(\mathcal{F}^{(i,k)}\right) = \frac{3\pi\mu}{\left\|\mathbf{p}^{(i)} \times \mathbf{p}^{(k)}\right\|} \frac{d^2}{\mathcal{F}^{(i,k)}}$$
(5)

où $\mathcal{F}^{(i,k)}$ est la distance entre les deux particules. La force de contact entre deux particules est telle que la distance reste constante entre elles. Cette condition s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \Big[\left(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{r}^{(k)} \right) \cdot \mathbf{n}^{(i,k)} \Big] = \frac{d}{dt} \mathcal{F}^{(i,k)} = 0$$
(6)

Après arrangement des équations, si la particule *i* et la particule *k* sont proches ou en contact, l'intensité de la force de lubrification ou de la force de contact, $F^{(i,k)}$ peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \chi F^{(i,k)} + \frac{1}{3\pi\mu l^{(i)} Y_A^{(i)}} \left(\sum_{j\neq i} F^{(i,j)} \mathbf{n}^{(i,j)} \cdot \mathbf{n}^{(i,k)} - \sum_{m\neq k} F^{(k,m)} \mathbf{n}^{(k,m)} \cdot \mathbf{n}^{(i,k)} \right) \\ + \frac{1}{\pi\mu} \left(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{r}^{(k)} \right) \left[\left(\sum_{j\neq i} \frac{F^{(i,j)} \mathbf{n}^{(i,j)}}{l^{(i)3} Y_C^{(i)}} \right) \times \mathbf{p}^{(k)} - \left(\sum_{m\neq k} \frac{F^{(k,m)} \mathbf{n}^{(k,m)}}{l^{(k)3} Y_C^{(k)}} \right) \times \mathbf{p}^{(i)} \right] \\ = -\dot{\gamma} \left(z^{(i)} - z^{(k)} \right) \eta_x^{(i,k)} - \left(l^{(i,k)} \dot{\mathbf{p}}_{Jef}^{(i)} - l^{(k,i)} \dot{\mathbf{p}}_{Jef}^{(k)} \right) \mathbf{n}^{(i,k)} \end{aligned}$$
(7)

où $\chi = (K(\mathcal{F}^{(i,k)}))^{-1}$ dans le cas d'une force de lubrification hydrodynamique et $\chi = 0$ dans le cas d'une force de contact.

2.3 Contraintes dans le composite

On peut considérer que les contraintes dans ce composite sont la somme de la contribution de la matrice newtonienne et de la contribution des fibres. Cette dernière a été calculée de deux manières différentes, soit à l'aide d'une loi constitutive telle que celle proposée par Lipscomb et al. [5] :

$$S^{P}_{\alpha\beta} = \mu\phi \Big(\mu_1 D_{\alpha\beta} + \mu_2 D_{\delta\omega} a_{\alpha\beta\delta\omega}\Big),\tag{8}$$

soit à partir des forces agissant sur les particules :

$$S^{P}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \left\{ \sum_{i} m^{(i)} \dot{q}^{(i)}_{\alpha} \dot{q}^{(i)}_{\beta} - \sum_{i} S^{H(i)}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j>i} F^{(i,j)} \left[\left(r^{(i)}_{\alpha} - r^{(j)}_{\alpha} \right) n^{(i,j)}_{\beta} + n^{(i,j)}_{\alpha} \left(r^{(i)}_{\beta} - r^{(j)}_{\beta} \right) \right] \right\}$$
(9)

où $S^{H(i)}$ est le tenseur des contraintes hydrodynamiques induites par les forces hydrodynamiques qu'exerce le fluide sur la particule [17].

3. Résultats

La simulation est réalisée avec 500 fibres de diamètre égal à 10 μ m, contenues dans un volume donné appelé cellule de référence (*Fig. 1*). Le centre de gravité des particules est positionné suivant un réseau cubique face centrée. Une fonction aléatoire est utilisée pour choisir l'orientation et la longueur des fibres. La fraction volumique des particules est réglée en choisissant correctement la dimension du réseau. Le rapport de forme moyen des particules est de 19,2 avec un écart type de 3,05 (*Fig. 2*). L'orientation initiale des fibres est isotrope. La simulation permet de calculer à chaque pas de temps la position et l'orientation de chaque particule.



Fig. 1 : Cellule de reference.



Fig. 2 : Fonction de distribution du rapport de forme des fibres.

Dans les simulations directes de la littérature [9, 10, 12-14] les particules ont toutes le même rapport de forme et elles basculent toutes au même instant, produisant des oscillations au cours du temps. Dans cette étude, on constate dans les premiers instants un écoulement transitoire où les fibres tournent et s'orientent parallèlement à l'écoulement. Ensuite, on atteint un régime stationnaire où la majorité des fibres sont parallèles à la direction de l'écoulement et où quelques unes sont en train de basculer.

La *Fig. 3* donne l'état d'orientation des fibres pour une fraction volumique de 11,5 % après une grande déformation.



Fig. 3 : Etat d'orientation des fibres pour une fraction volumique de 11,5 % et une déformation de 2,8.

A partir de l'orientation des 500 fibres, il est possible de calculer le tenseur d'orientation d'ordre 2 décrivant l'état d'orientation du système [19] à chaque instant. La Fig. 4 montre l'évolution des composantes dans le plan (x, z) du tenseur d'orientation, a_{11} , a_{13} et a_{33} en fonction de la déformation. L'orientation initiale est isotrope : $a_{11} = 1/3$, $a_{13} = 0$ et $a_{33} = 1/3$. Cette figure permet de déterminer le régime transitoire et le régime stationnaire où les composantes du tenseur d'orientation n'évoluent pratiquement plus. Les simulations ont été comparées aux résultats expérimentaux de Laun [20]. Il a effectué des mesures rhéologiques sur un SAN chargé de fibres de verre courtes, pour différentes fractions volumiques. Au démarrage de l'essai, Laun constate l'apparition d'un pic de viscosité et d'un pic de première différence de contraintes normales. Ces essais ont été comparés au modèle développé. Pour cela, un certain nombre d'hypothèses ont été faites : au début de l'expérience, l'orientation des fibres est supposée isotrope, l'écart type des longueurs de fibres est supposé être égal à celui mesuré sur un PP chargé de fibres de verre courte étudié par Mobuchon et al. [16]. La comparaison des pics de viscosité relative au démarrage obtenus par Laun et par simulation numérique est présentée en Fig. 5.



Fig. 4 : Evolution des composantes du tenseur d'orientation d'ordre 2 en fonction du temps.



Fig. 5 : Comparaison des pics de viscosité relative obtenus par Laun et par les simulations numériques.

On constate que l'amplitude des pics est correcte, par contre les largeurs des pics simulés sont beaucoup plus petites que celles obtenues par Laun. La comparaison des pics de premières différences de contraintes normales réduites au démarrage, obtenus par Laun et par simulation numérique, est présentée en *Fig. 6*. Les amplitudes des pics simulés sont plus petites que celles mesurées, par contre les allures des courbes sont similaires.

4. Conclusion

Une simulation numérique de l'écoulement sous cisaillement simple de suspensions concentrées de fibres courtes a été présentée. Elle prend en compte les interactions à courtes distances entre fibres de longueurs différentes. La prise en compte de cette distribution des longueurs de fibres a permis d'obtenir un régime transitoire et un régime stationnaire, contrairement à ce qui est présenté généralement dans la littérature. Ce modèle a été comparé avec intérêt aux résultats d'essais rhéologiques.



Fig. 6 : Comparaison des pics de premières différences de contraintes normales réduites obtenus par Laun [20] et par les simulations numériques.

Références

1. M. Sepehr, G. Ausias, P.J. Carreau, Rheological properties of short fiber filled polypropylene in transient shear flow, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 123, 19-32 (2004).

2. M. Sepehr, P.J. Carreau, M. Moan, G. Ausias, Rheological properties of short fiber model suspensions, *J. Rheol.*, 48, 1023-1048 (2004).

3. G.B. Jeffery, The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid, *Proc. Roy. Soc.*, A102, (1922).

4. F.P. Folgar, C.L. Tucker, Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 3, 99 (1984).

5. G.G. Lipscomb, M.M. Denn, D.U. Hur, D.V. Boger, The Flow of Fiber Suspensions in Complex Geometries, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 26, 297-325 (1988).

6.K. Chiba, K. Yasuda, K. Nakamura, Numerical solution of fiber suspension flow through a parallel plate channel by coupling flow field with fiber orientation distribution, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 99, 145-157 (2001).

7. G. Ausias, J.F. Agassant, M. Vincent, Flow and Fiber Orientation Calculations in Reinforced Thermoplastic Extruded Tubes, *Intern. Polym. Proc.*, 9, 51-59 (1994). 8. R. Zheng, P. Kennedy, N. Phan-Thien, X.J. Fan, Thermoviscoelastic simulation of thermally and pressureinduced stresses in injection moulding for the prediction of shrinkage and warpage for fibre-reinforced thermoplastics, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 84, 159-190 (1999).

9. X.J. Fan, N. Phan-Thien, R. Zheng, A direct simulation of fibre suspensions, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 74, 113-135 (1998).

10. C. Pozrikidis, Orientation statistics and effective viscosity of suspensions of elongated particles in simple shear flow, *Europ. J. Mech. - B/Fluids*, 24, 125-136 (2005).

11. C.F. Schmid, L.H. Switzer, D.J. Klingenberg, Simulations of fiber flocculation: Effects of fiber properties and interfiber friction, *J. Rheol.*, 44, 781-809 (2000).

12. S. Yamamoto, T. Matsuoka, Dynamic simulation of microstructure and rheology of fiber suspensions, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2396-2403 (1996).

13. S. Yamamoto, T. Matsuoka, Dynamic simulation of a platelike particle dispersed system, *J. Chem. Physics*, 107, 3300-3308 (1997).

14. C.G. Joung, N. Phan-Thien, X.J. Fan, Direct simulation of flexible fibers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 99, 1-36 (2001).

15. C.G. Joung, N. Phan-Thien, X.J. Fan, Viscosity of curved fibers in suspension, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 102, 1-17 (2002).

16. C. Mobuchon, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, M. Sepehr, G. Ausias, Shear and extensional properties of short glass fiber reinforced polypropylene, *Polym. Comp.*, 26, 247-263 (2005).

17. S. Kim, S.J. Karrila, *Microdynamics : Principles and selected applications*. (Butterworth - Heinemann Boston 1991).

18. Y. Yamane, Y. Kaneda, M. Dio, Numericalsimulation of semidilute suspensions of rodlike particles in shear-flow, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 54, 405-421 (1994).

19. S.G. Advani, C.L. Tucker, The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites, *J. Rheol.*, 31, 751-784 (1987).

20. H.M. Laun, Orientation effects and rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics, *Coll. Polym. Sci.*, 262, 257-269 (1984).

Ecoulement permanent à frontières libres d'une suspension newtonienne de fibres

N. Roquet¹, X. Chateau¹, P.-H. Jezequel² et F. Toussaint²

¹ Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil (UMR 113-LCPC-ENPC-CNRS), Institut Navier, 2 allée Kepler, 77420 Champs sur Marne.

²Lafarge Centre de Recherche, 95 Rue de Montmurier, BP. 15, 38291 Saint Quentin Fallavier cedex.

Résumé : On simule une opération de dépose continue gravitaire sur un plan horizontal fixe d'une suspension de fibres diluées dans un fluide newtonien. Pour cela, on résout tout d'abord l'écoulement permanent en utilisant une généralisation d'une méthode de domaine fictive, permettant de prendre en compte les conditions d'efforts nuls sur les frontières libres. Le comportement des fibres au sein de la suspension est décrit par les équations de Jeffery. Les résultats numériques montrent que la répartition d'orientation des fibres au sein de la couche de matériau déposée est fortement hétérogène et dépend des paramètres du problème de façon non triviale.

Mots-clé : Fibres, Suspension, Frontière libre, Méthode de domaine fictif, Eléments finis mixtes

1. Introduction

L'ajout de fibres dans un matériau est un moyen classique d'en améliorer les caractéristiques mécaniques (résistance, rigidité....). Les caractéristiques du produit élaboré dépendant fortement de la répartition et de l'orientation des fibres, il est essentiel de disposer d'outils de modélisation permettant de maîtriser au mieux la mise en place du matériau. De nombreux procédés industriels étant concernés (plasturgie, génie civil, ...), il existe une abondante littérature sur le sujet.

Le comportement d'une suspension newtonienne non brownienne diluée de particules ellipsoidales a été en premier lieu étudié par Jeffery [1], qui a donné la solution exacte permettant de déterminer le mouvement d'une particule ellipsoïdale isolée au sein d'un fluide newtonien en écoulement uniforme. Folgar et Tucker [2] ont ensuite proposé d'ajouter à l'équation de Jeffery un terme diffusif, visant à rendre compte des interactions entre fibres dans le régime semi-dilué. Bien que ce modèle, qui ne repose sur aucune théorie microscopique, soit très utilisé, il ne semble pas pleinement satisfaisant pour traiter les situations d'intérêt pratique [3].

D'autres modèles, utilisant un tenseur d'orientation pour caractériser la microstructure de la suspension, ont été proposés [4]. Ces approches permettent de réduire le nombre de variables décrivant l'état de la suspension, mais elles reposent sur l'écriture d'une équation d'évolution pour le tenseur d'orientation (problème de fermeture) dont le choix pose encore problème.

Par ailleurs, la définition d'un modèle pour le cas où le fluide suspendant n'est pas newtonien semble

demeurer un problème complètement ouvert, du moins quand on s'intéresse à un écoulement complexe (non uniforme). Face à ce constat a priori négatif, les travaux expérimentaux d'un des auteurs [5] indiquent que le modèle simplifié de Jeffery donne des résultats satisfaisants pour des fibres suspendues par une pâte.

Le modèle de Jeffery est donc utilisé ici pour décrire le comportement de fibres dans un écoulement préalablement résolu.

2. Problème modèle

L'écoulement bidimensionnel considéré est schématisé sur la Fig. 1.



Fig. 1 : Géométrie du problème et conditions aux limites

Un fluide newtonien s'écoule sur un plan horizontal se déplaçant à une vitesse horizontale constante à partir d'une conduite fixe située à une hauteur H_f . Le domaine occupé par le fluide est délimité par la section d'entrée dans la conduite γ_i , les parois de la conduite γ_w , la section de sortie γ_o , la partie du plan horizontal γ_g mouillée par la suspension et les frontières libres γ_f .

Les vitesses du fluide sont prescrites sur les sections γ_i et γ_o et le fluide adhère aux parois solides (γ_w et γ_g). Les équations de Stokes régissent l'écoulement. Dans le domaine occupé par le fluide on a donc les équations adimensionnées :

$$-\Delta \underline{u} + \nabla p = -f \underline{e}_{y} , \text{ div } \underline{u} = 0$$
 (1)

où \underline{u} désigne la vitesse et p la pression.

Les conditions aux limites suivantes complètent le système (1) :

$$\begin{cases} \underline{u} = \underline{e}_{x} \qquad (\gamma_{o}) \\ \underline{u} = -4 \frac{V_{in}}{L_{i}^{2}} \xi (L_{i} - \xi) \underline{e}_{y} \qquad (\gamma_{i}) \\ \underline{u} = 0 \qquad (\gamma_{w}) \\ \underline{u} \cdot \underline{v} = 0, \ 2\underline{\underline{D}} \cdot \underline{v} - p\underline{v} = 0 \qquad (\gamma_{f}) \\ \underline{u} = \underline{e}_{x}, \ (2\underline{\underline{D}} \cdot \underline{v} - p\underline{v}) \cdot \underline{v} \le 0 \qquad (\gamma_{g}) \end{cases}$$

$$(2)$$

où $\underline{\underline{D}}$ désigne le tenseur taux de déformation eulérien et ξ l'abscisse adimensionnée du point courant de la section d'entrée de l'écoulement variant entre $-L_i/2$ et $L_i/2$. La normale unitaire extérieure au domaine occupé par le fluide est notée $\underline{\nu}$.

Les équations ont été adimensionnées en adoptant comme longueur et vitesse de référence H_i^* la hauteur du conduit et V_g^* la vitesse du sol. Il reste alors 4 nombres sans dimension pour définir complètement le problème : la valeur maximale V_i de la vitesse d'entrée, la hauteur de chute H_f , la largeur L_i du conduit et le nombre $\rho g (H_i^*)^2 / \eta V_g^*$ quantifiant l'intensité des forces de gravité par rapport à celle des forces visqueuses, ρg et η désignant respectivement le poids volumique et la viscosité dynamique du fluide.

Ces équations sont complétées par les équations permettant de décrire les évolutions des fibres au sein de l'écoulement. Pour une particule symétrique ellipsoidale entraînée par l'écoulement du fluide, l'orientation \underline{n} de la particule satisfait selon Jeffery [1] l'équation :

$$\frac{d\underline{n}}{dt} = \underline{\underline{\Omega}} \cdot \underline{\underline{n}} + \frac{q^2 - 1}{q^2 + 1} \left(\underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{n}} - \underline{\underline{D}} : (\underline{\underline{n}} \otimes \underline{\underline{n}}) \underline{\underline{n}} \right)$$
(3)

où $\underline{\Omega}$ désigne la vorticité.

Le nombre sans dimension q est le rapport de forme longueur/diamètre de la particule. Lorsque q tend vers l'infini, la particule devient allongée avec <u>n</u> comme tangente (en pratique, on choisit $q = 10^4$, les valeurs supérieures ne faisant pas apparaître de différences significatives). On rappelle que le modèle (3) suppose l'absence de mouvement brownien et d'interaction entre les particules. Il n'est donc rigoureusement valable qu'en régime dilué. Dans la suite, on considère que le vecteur <u>n</u> demeure dans le plan de l'écoulement.

3. Approximation numérique

Les courbes γ_f sont approchées par un ensemble de marqueurs chaînés. Une suite de courbes dénotées γ_f^n (pour $n \ge 1$) est construite selon un pseudo-schéma en temps. En pratique, le pseudo-pas de temps δt est fixé à 10^{-3} .

Pour une courbe donnée γ_f^n définissant un domaine occupé par le fluide, on résout un problème de Stokes avec des conditions aux limites en partie relaxées par rapport à (2) : on supprime les conditions $\underline{u} \cdot \underline{v} = 0$ sur γ_f et $(2\underline{D} \cdot \underline{v} - p\underline{v}) \cdot \underline{v} \le 0$ sur γ_g . La courbe γ_f^n est alors advectée : étant donné un marqueur \underline{M}^n , on construit un point $\underline{M}^{n+1} = \underline{M}^n + \delta t (\underline{u}^n (\underline{M}^n) \cdot \underline{v}) \underline{v}$. La normale \underline{v} en un marqueur \underline{M} est estimée par la moyenne des normales à chaque arête adjacente. Le point \underline{S} de contact entre la frontière libre et le sol est déterminé au cours de ce procédé itératif : on cherche un point à droite de la position courante de \underline{S} où $\underline{n} \cdot \underline{\tau} \cdot \underline{v}$ change de signe.

Si un tel point existe, alors il devient le nouveau point \underline{S} . Dans le cas contraire, on cherche si la frontière libre est couchée au sol : si on trouve un marqueur de l'arc gauche suffisamment près du sol, alors sa projection orthogonale au sol devient le nouveau point \underline{S} . En fait, on considère parmi les marqueurs proches du sol celui qui est le plus éloigné du \underline{S} courant Pendant tout le procédé, on maintient un espacement constant entre les marqueurs en remaillant les courbes lorsque cela devient nécessaire.

En pratique, le procédé itératif est initialisé avec des courbes régulières et est convergent.

Le problème de Stokes posé sur le domaine associé aux frontières γ_f^n est résolu en combinant deux méthodes de domaine fictif (voir [6] et ses références).

Le principal avantage est de travailler sur un domaine de calcul fixe. Etant donné $\varepsilon_N > 0$, il s'agit de trouver \underline{u}^n et p^n définis sur R, un domaine rectangulaire englobant le domaine occupé par le fluide, et $\underline{\lambda}^n$ défini sur $\gamma_i \cup \gamma_w$ tels que :

$$\operatorname{div}\left(2\eta_{\varepsilon_{N}}\underline{\underline{D}}(\underline{\underline{u}}^{n})\right) - \nabla(\eta_{\varepsilon_{N}}p^{n}) - \eta_{\varepsilon_{N}}\delta_{\gamma_{i}\cup\gamma_{w}}\underline{\lambda}^{n} = \eta_{\varepsilon_{N}}f\underline{e}_{y}$$
(4)
$$\eta_{\varepsilon_{N}}\operatorname{div}\underline{\underline{u}}^{n} = 0$$

dans R et $\underline{u}^n = \underline{u}_D$ sur $\gamma_i \cup \gamma_w$, avec la condition $\underline{u} = \underline{e}_x$ sur ∂R . \underline{u}_D désigne la vitesse imposée sur $\gamma_i \cup \gamma_w$. Le poids η_{ε_N} permet d'imposer la condition $\underline{\underline{D}}(\underline{u}^n) \cdot \underline{v} = p^n \underline{v}$ sur γ_f^n , en la remplaçant par la condition $\underline{\underline{D}}(\underline{u}^n) \cdot \underline{v} - p^n \underline{v} = O(\varepsilon_N)$. Le poids η_{ε_N} vaut $1 + \varepsilon_N$ à l'intérieur de la courbe γ_N (voir Fig. 2) et ε_N à l'extérieur.



Fig. 2 : Approximation de l'écoulement permanent.

Le multiplicateur de Lagrange $\underline{\lambda}^n$ est associé à la condition de vitesse imposée sur $\gamma_i \cup \gamma_w$. Une grille rectilinéaire uniforme est appliquée sur R avec un pas h. L'approximation de Taylor-Hood (approximation continue avec, sur chaque triangle, la vitesse quadratique et la pression affine) est utilisée pour approcher les équations de Stokes. Enfin, $\gamma_i \cup \gamma_w$ est discrétisée par des marqueurs espacés de 2h, et λ^n est approché constant sur chaque segment ainsi défini, ce qui garantit que le système discret est bien posé. De même, les marqueurs de γ_f^n sont espacés de 2h. On fixe enfin $\varepsilon_N = h^2$, ce qui est consistant avec la précision de l'approximation par éléments finis. Pour déterminer la répartition d'orientation des fibres au sein de l'écoulement, un schéma d'Euler explicite est appliqué à la résolution du système (3).

4. Résultats numériques

On fixe les valeurs $L_g = 20$, $L_i = 2$ et $V_i = 5/4$. Pour que les résultats des différents calculs soient comparables, on utilise toujours la même valeur $h = 8.6 \ 10^{-2}$ pour le pas du maillage.

On choisit comme écoulement de référence la solution obtenue pour $H_f = 5$ et f = 4/3. On a représenté sur la Fig. 3 l'histoire de plusieurs distributions initialement isotropes de fibres, suivant plusieurs trajectoires repérées par une abscisse ξ ramenée entre 0 et 1.

On constate d'une part une nette tendance à l'orientation des fibres dans le sens de l'écoulement (l'orientation des fibres est proche de l'horizontale dans la couche horizontale) et d'autre part, l'existence d'une trajectoire T_0 le long de laquelle les fibres n'ont au contraire pas tendance à s'orienter puisque la distribution finale y est isotrope.



Fig. 3 : Histoire de distributions de fibres initialement isotropes.

Comme on le voit sur la Fig. 4, ce comportement semble persister lorsqu'on augmente la hauteur de chute H_f ou que l'on diminue la force de volume f, alors que les écoulements associés sont d'allure nettement différente, comme on le voit sur la partie droite de la figure.

Par ailleurs, on a pu observer que l'abscisse ξ_0 associée à T_0 semble dépendre de H_f et de f : on trouve en effet $\xi_0 \approx 0.72$ pour l'écoulement de référence, alors que $\xi_0 \approx 0.7$ est observé pour $H_f = 15/2$, et $\xi_0 \approx 0.75$ pour f = 2/5.



Fig. 4 : Distribution finale de fibres pour trois écoulements. $N_f = 1800$ est le nombre de fibres considérées pour les distributions, n_i est le nombre de ces fibres dont l'angle avec l'horizontale est dans l'intervalle $\left[i * \Delta \theta; (i+1)\Delta \theta\right]$ avec ici . $\Delta \theta = \pi/360$.

Références

[1] G. B. Jeffery. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proc. Roy. Soc.*,161-179 (1922).

[2] F. Folgar, C. L. Tucker III. Orientation behaviors of fibers in concentrated suspensions. *J. Reinf. Plast. Comp.*, 3, 98-119 (1984).

[3] N. Phan-Thien, X.-J. Fan, R. I Tanner, R. Zheng. Folgar-Tucker constant for a fibre suspension in a Newtonian fluid. *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 103, 251-260 (2002).

[4] F. Dupret, V. Verleye. *Advances in the flow of non-Newtonian fluids*, part.B, chapter Modelling the flow of fiber suspensions in narrow gaps, 1347-1398, (Elsevier, 1999).

[5] F. Toussaint, Communication personnelle.

[6] R. Glowinski, T.W. Pan, R.O. Wells, Z. Zhou. Wavelet and finite solutions for the Neumann problem using fictitious domains. *J. Comput. Physics*, 126, 40-51 (1996).

Influence de la dilution sur la morphologie et la rhéologie de mélanges PE/nanoparticules de Sunigum[®]

L. Benyahia^a, C. Chartier^a, J.F. Tassin^a et H. Dang Ngoc^b

^a Laboratoire PCI, UMR CNRS 6120, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex

^b Eliokem, 14 avenue des Tropiques, Villejust, 91955 Courtaboeuf

Résumé : Des mélanges PE/ nanoparticules de Sunigum[®] sont préparés dans un mélangeur interne à différentes concentrations en particules élastomères. La comptabilisation réactive des mélanges, obtenue avec un terpolymère (Lotader[®]), a permis d'affiner la morphologie des mélanges par une meilleure dispersion des particules de Sunigum[®], d'améliorer les propriétés viscoélastiques mais également de générer un plateau en *G*' (module élastique) aux faibles fréquences, signature d'une percolation due à un pontage des particules de Sunigum[®] par les chaînes du Lotader[®]. La dilution d'un mélange maître montre des morphologies encore plus fines, mais également des propriétés rhéologiques fondamentalement différentes des mélanges préparés en une seule fois. En particulier, les plateaux en *G*' à faibles fréquences disparaissent en laissant place à un comportement de liquide avec des viscosités élevées et des temps de relaxation longs. Les propriétés mécaniques sont également améliorées, notamment au niveau de l'augmentation de l'allongement à la rupture des mélanges dilués par rapport à leurs homologues compatibilisés mais préparés en une seule fois.

Mots-clé : Mélanges de polymères, Nanoparticules de Sunigum[®], Compatibilisation réactive

1. Introduction

Mélanger des polymères pour obtenir de nouvelles formulations est une alternative moins coûteuse que de synthétiser de nouveaux monomères. Néanmoins, l'incompatibilité entre polymères rend parfois les résultats escomptés décevants, suite à la séparation de phase entre les polymères, d'autant que la morphologie qui en résulte joue un rôle prépondérant dans les propriétés finales du mélange [1]. Du point de vue de l'approche académique, la compréhension de la relation entre les propriétés physico-chimiques et mécaniques des constituants et les performances des mélanges finaux reste d'actualité. En effet, s'il est aisément admis que les propriétés rhéologiques et thermomécaniques des mélanges de polymères dépendent étroitement des propriétés initiales des composants, cette relation est loin d'être simple, surtout que la morphologie a un impact non négligeable sur les propriétés finales [2-3]. La morphologie en question dépend évidement du mécanisme de séparation de phase entre les polymères, mais également de l'état de dispersion intimement lié aux méthodes de mélangeage mises en œuvre [4-5].

Améliorer l'état de dispersion passe classiquement par la compatibilisation en rajoutant un troisième constituant qui se fixe sur la phase dispersée et reste compatible avec la matrice et permet de mieux disperser les particules dans la matrice. Ce troisième composant s'insère à l'interface des deux polymères, diminue la tension interfaciale et par conséquent la taille des particules et augmenter l'adhésion des deux phases [6-8].

Ce travail présente l'étude rhéologique et morphologique du comportement thermomécanique de particules élastomères Sunigum[®] dans une matrice de polyéthylène. L'accent sera mis sur l'effet de la compatibilisation et la méthode d'obtention des mélanges (en particulier par dilution à partir d'un mélange maître) sur les propriétés thermomécaniques des mélanges et l'état de dispersion des particules élastomères.

2. Conditions expérimentales

2.1 Matériaux

Les nanoparticules de Sunigum[®] (Eliokem) sont issues d'une polymérisation en émulsion en deux étapes, ce qui confère aux nanoparticules une structure IPN ou semi-IPN selon le degré de réticulation des phases. Le Sunigum[®] est composé d'une phase caoutchoutique (85 %) réticulée, composée majoritairement de polyacrylate de butyle et une phase thermoplastique styrène-acrylonitrile (SAN) (15 %), réticulée également. Le Sunigum[®], obtenu sous forme de latex, est ensuite coagulé, lavé, séché et calandré.

La matrice utilisée est un polyéthylène haute densité : KS10100 (Dow), MFI = 4.

Le compatibilisant choisi est un terpolymère d'éthylène, d'ester acrylique et de méthacrylate de glycidyle (Lotader[®] - Atofina) dans des proportions de 20 % par rapport à la quantité du Sunigum[®] dans le mélange pour conserver toujours le même rapport de fonctions époxydes présentes dans le Lotader[®] par sites réactifs dans le Sunigum[®].

Les mélanges ont été préparés à l'échelle de 200 g dans un mélangeur interne (Rhéocord 9000 -Haake), à 180°C pendant 20 min, avec une vitesse de rotation des rotors de 50 tr/min. La matrice polyéthylène, le Sunigum[®] (et le Lotader[®] pour les compatibilisés) sont introduits en même temps pour les mélanges directs. Les mélanges dilués sont issus d'un mélange maître à 60 % de Sunigum[®] (compatibilisé), obtenu par la méthode précédente, auquel on a rajouté du PE pour obtenir des mélanges à 5, 10, 20 et 40 % de Sunigum[®]. Dans tous les cas, les mélanges récupérés sont moulés par compression à 180°C pour obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur.

La nomenclature adoptée le long de cet article est la suivante : My%. M désigne la matrice, y représente le pourcentage massique de nanoparticules Sunigum[®] dans le mélange. Pour les mélanges compatibilisés, on rajoute la lettre C : MC y%. En cas de dilution, la notation sera précédée du suffixe *dil : dil M y*% ou *dil MC y*%.

2.2. Protocoles expérimentaux

Les mesures en cisaillement dynamique sont réalisées sur un rhéomètre à déformation imposée (RDA II) entre plateaux parallèles de 8 ou 25 mm de diamètre. Les propriétés linéaires ($\gamma < 2$ %) sont établies entre 100 et 0.05 rad/s à 180 °C.

La morphologie des mélanges a été observée en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) après cryofracture et couverture des faciès de rupture par une couche d'or/platine. L'observation directe est faite sur un microscope Leica équipé d'une platine chauffante sur des échantillons microtomés à une épaisseur de 7μ m. Par chauffage, le PE fond et rend possible la visualisation de l'état de dispersion des particules élastomères. La technique permet de compléter les observations en MEB et peut représenter une alternative intéressante.

Les essais en traction sont réalisés à température ambiante, à une vitesse de 100 mm/min jusqu'à la rupture. Les éprouvettes (longueur initiale $L_0 = 20$ mm et largeur l = 4mm) sont découpées à l'emportepièce dans les plaques initialement moulées.

3. Résultats et discussion

3.1 Comptabilisation dans le mélangeur

D'après la Figure 1, les mélanges non compatibilisés présentent un couple identique en fin de mélange, quelle que soit la méthode. Lorsque les mélanges sont compatibilisés, le couple est plus élevé pour les mélanges dilués. Le pic observé pour les mélanges directs compatibilisés disparaît lors de la dilution. Il correspond à la réaction de compatibilisation (englobant greffage et pontage des particules) qui s'effectue lors du premier mélangeage [9-10].



Fig. 1 : Influence de la dilution sur le couple lors d'un mélange à 40 % de Sunigum[®]

3.2 Morphologies





Précédemment [9-10], nous avions montré que la compatibilisation conduit à des amas plus petits en comparaison des mélanges non compatibilisés et à une bonne cohésion entre les particules de Sunigum[®] et le PE. Cependant, la taille des domaines (10 µm) élastomères témoigne d'une dispersion à une échelle bien supérieure à la taille d'une particule Sunigum® élémentaire (60 nm). Les particules s'associent en amas qui peuvent également percoler et conduire à la divergence de la viscosité dynamique complexe η^* à fréquence nulle [9-10] lorsque le taux de Sunigum[®] augmente. La Figure 2 montre que les amas semblent plus petits pour les mélanges dilués (quel que soit le taux de particules). La dilution conduit donc à une morphologie plus fine. Ceci peut paraître étonnant, car les amas issus d'une concentration initiale élevée en Sunigum® devraient être davantage "cohésifs" et donc mieux résister au cisaillement.

3.3 Propriétés viscoélastiques

Les évolutions des modules G', G'' et de la viscosité n^* des divers mélanges sont reportées sur la Figure 3 en fonction de la fréquence. Aux faibles concentrations en particules (≤ 10 %), la dilution a peu d'effet sur le comportement, mais conduit toutefois à des modules sensiblement plus élevés pour les mélanges dilués à partir de 10 %. Cet effet peut s'interpréter par une fraction volumique effective plus grande des amas de Sunigum[®]. En revanche, à partir de 20 %, le plateau en G' à basses fréquences, caractérisant le réseau continu de particules élastomères résultant de la compatibilisation par ajout de Lotader[®] [9-10], n'est plus observé avec les mélanges dilués. À basses fréquences, les mélanges dilués présentent à 20 % un comportement visqueux mais, à 40 %, le comportement devient majoritairement élastique. Cependant, l'allure de la courbe suggère un temps de relaxation à des fréquences beaucoup plus basses. On constate également que les viscosités complexes *n*^{*} sont augmentées par ce processus de dilution.

Un mélange à 60 % de particules présente une morphologie co-continue et un degré de pontage important [9-10]. La dilution va permettre de casser ces gros agrégats en plus petits conduisant à une morphologie plus fine. Cependant, la dispersion spatiale de ces agrégats génère malgré toute une fraction volumique effective plus importante en comparaison avec les mélanges directs (en particulier en raison de domaines de PE inclus dans les agrégats). Ainsi, la viscosité d'un mélange compatibilisé dilué est plus élevée que celle d'un mélange direct à même concentration en Sunigum[®]. A contrario, les modules se trouvent diminués. La dilution permet donc de rompre la connectivité du réseau de particules formé lors de la première formulation.

3.4 Propriétés mécaniques

La Figure 4 montre la contrainte en fonction de la déformation en traction de mélanges compatibilisés et non compatibilisés. On note que la reproductibilité sur 10 tests est meilleure pour les mélanges compatibilisés, ce qui va dans le sens d'une plus grande homogénéité dans la morphologie de ces mélanges.



Fig. 3 : G', G'', η^* en fonction de la fréquence à 180 °C

Comme pour les mélanges non compatibilisés, la déformation à la rupture diminue, passe par un minimum puis réaugmente avec le taux de particules. Ce minimum est observé à 20 % en taux de particules pour les mélanges compatibilisés contre 40 % pour les mélanges non compatibilisés. La contrainte au seuil de plasticité diminue avec le taux de particules mais la compatibilisation n'a guère d'influence. Le seuil de plasticité disparaît à une concentration plus faible en particules quand les mélanges sont compatibilisés.

La Figure 5 montre qu'à faible taux de particules, le comportement en traction des mélanges dilués et non dilués est similaire. Dans les deux cas, un seuil de plasticité est observé suivi d'une striction qui se stabilise, laissant place à une zone d'étirage à froid visible sur les éprouvettes. A 20 %, la stabilité de la striction est plus longue à obtenir et la zone d'étirage à froid plus grande pour les mélanges dilués. A fort taux de particules (40 %), la striction n'existe plus.



Fig. 4 : Effet de la compatibilisation sur le comportement lors d'un test en traction



Fig. 5 : Effet de la dilution sur le comportement lors d'un test en traction 10.



Fig. 6 : Déformation à la rupture en fonction de la fraction volumique du Sunigum[®]. Les lignes servent à guider l'œil uniquement.

Les différences portent essentiellement sur la longueur de la zone d'étirage. Les mélanges compatibilisés présentent une élongation à la rupture nettement améliorée pour un même taux de particules (Figure 6). Cette observation peut avoir deux origines. D'une part, la compatibilisation permet d'obtenir une meilleure adhésion des particules avec la matrice et évite donc une cavitation au voisinage des particules. D'autre part, elle assure une meilleure dispersion, limitant ainsi les fluctuations des concentrations de contraintes en cours de déformation. La contrainte est ainsi transmise de façon plus homogène dans l'échantillon, évitant la rupture prématurée et permettant aux chaînes de PE de s'étirer.

La déformation à la rupture augmente avec le taux de particules dans les mélanges dilués, contrairement aux mélanges directs où un minimum est observé. La dilution décale le minimum de la déformation à la rupture vers les plus faibles concentrations en particules, impliquant une dispersion encore plus fine et une amélioration la ténacité du matériau.

4. Conclusion

Les résultats montrent qu'il est bénéfique de rompre une partie des liens chimiques entre particules de Sunigum[®]. L'opération de dilution à partir d'un mélange concentré permet d'emprisonner du PE à l'intérieur des amas, ce qui augmente leur fraction volumique effective et agit donc, non seulement sur la viscosité, mais également sur les propriétés mécaniques.

5. Références

[1] Utracki L.A. *Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology*. Oxford university press, New-York (1989).

[2] Akhtar S., Morphology and properties of blends of high-density polyethylene with natural rubber. *Europ. Polym. J.*, 24, 651-655 (1988).

[3] Louis C., Chailan J. F., Bartolomeo P., Vernet J. L., Morphology, thermal and mechanical properties of rubber and polysulfone blends. *Polymer*, 42, 7107-7115 (2001).

[4] Scott C.E., Macosko C.W. Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending. *Polymer*, 36, 461-470 (1995).

[5] Maric M., Macosko C.W. Improving polymer blend dispersion in mini-mixers. *Polym. Eng. Sci.*, 41, 118-130 (2001).

[6] Xanthos M., Dagli S.S., Compatibilization of polymer blends by reactive processing. *Polym. Eng. Sci.*, 31, 929– 935 (1991).

[7] Ajji A., Utracki L.A., Interphase and compatibilisation of polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1574–1585 (1996).

[8] Marklam R. L., *Compatibilization of polymer blends*. Elastomer Technology Handbook (1993).

[9] C. Chartier C., Benyahia L., Tassin J.F., Dang Ngoc H. *Etude rhéologique et morphologique de nanoparticules dans une matrice polyoléfine*. 37eme Colloque Annuel du GFR, St Etienne (France), 271-275 (2002).

[10] Chartier C. *Etude de mélanges polyoléfinenanoparticules d'élastomères : morphologie et rhéologie.* Thèse de doctorat, Université du Maine (2004).

Rhéologie de nanocomposites élastomères thermoplastiques à base de PP/EPDM vulcanisés dynamiquement

G. Naderi, P. G. Lafleur, C. Dubois et K. Stoeffler

École Polytechnique de Montréal, CP 6079, Succ Centre Ville, H3C 3A7, Montréal (Québec) Canada <u>Ghasem.naderi@polymtl.ca</u>, <u>Pierre.lafleur@polymtl.ca</u>, <u>Charles.Dubois@polymtl.ca</u>

Résumé : Les propriétés rhéologiques de nanocomposites élastomères thermoplastiques vulcanisés dynamiquement (TPV), à base de polypropylene/éthylène-propylène-diène terpolymère (PP/EPDM), ont été étudiées. Pour les fins de ce travail, trois polypropylènes ayant des indices de viscosités différents furent utilisés dans la préparation des composites à base de nanoargiles. Les propriétés des composites contenant 2 % d'argile ont été comparées à celles des élastomères non chargés et aussi à des échantillons non vulcanisés. Les nanocomposites furent préparés dans un mélangeur interne (Rheomix 600) où l'EPDM a été vulcanisé en présence de polypropylène. Les nanocomposites non vulcanisés, préparés à partir d'un mélange (40/60) PP/EPDM, ont montré un module de stockage élevé et une morphologie co-continue à des faibles vitesses de cisaillement, en raison de l'effet dominant des forces de coalescence. À des vitesses de cisaillement élevées, une bonne dispersion des gouttelettes d'EPDM fut observée. Les TPV nanocomposites possèdent un module élastique élevé (plateau) et affichent une hausse de viscosité à faible taux de cisaillement, en raison de la présence d'agglomérats de particules sphériques d'EPDM réticulées. Cette microstructure a été observée par microscopie à balayage électronique. L'analyse par diffraction aux rayons X et par microscopie électronique à transmission sur des TPV nanocomposites à base de PP/EPDM (40/60) a montré une exfoliation des nanoargiles dans la phase EPDM. Nous vérifions l'applicabilité d'un modèle pour expliquer les propriétés viscoélastiques linéaires des TPV nanocomposites.

Mots-clés : Elastomères thermoplastiques, Vulcanisation, Nanocomposites

1. Introduction

Les propriétés mécaniques des nanocomposites TPV dépendent fortement de la répartition du renfort de nanoargile entre la phase caoutchouteuse dispersée et la matrice thermoplastique continue. Dans un travail antérieur [1], nous avons préparé des nanocomposites TPV par la vulcanisation dynamique de PP/EPDM et vérifié que l'argile était exfoliée dans le polypropylène et l'EPDM. Nous avons aussi étudié les paramètres qui affectent les propriétés mécaniques et la microstructure de ces matériaux [2,3]. Dans ce papier, nous discutons de la relation entre les propriétés rhéologiques et la morphologie des TPV vulcanisés dynamiquement, et des élastomères thermoplastiques non aussi réticulés, dans lesquels la phase caoutchouteuse est renforcée sélectivement par des nanoargiles.

2. Expérimental

Les composites furent préparés à partir d'un mélange EPDM utilisant l'éthylène Norbornène, de viscosité Money 60 (Bayer Co.). Un polypropylène Profax 623 (MFI = 4 gr/min) a été obtenu de Basell. Des nanoargiles organo-modifiée Cloisite15A de Southern Clay furent aussi utilisées.

Les composites ont été préparés par un procédé de mélange en deux étapes, dans un mélangeur interne Rheomix 600. Dans un premier temps, l'argile fut incorporée à l'EPDM à 100°C dans un mélangeur Haake, à une vitesse de 60 tr/mn. Ce mélange maître

fut par la suite ajouté à la phase thermoplastique, suivi d'une réticulation effectuée par l'ajout successif de tétraméthyl thiuram disulfide (TMTD), benzothiazyl disulfide (MBTS) et de soufre. Des ratios de 10/90, 30/70 et 60/40 (EPDM/PP), avec une charge de 2 % en argile, ont été préparés. Des TPV sans charge et des TPE ont aussi été mélangés à titre de référence.

La caractérisation rhéologique des matériaux a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée SR 5000, en géométrie plans parallèles, à 200 °C sous atmosphère d'azote. La morphologie des matériaux préparés a été étudiée avec un microscope à balayage électronique (MEB) Jeol JSM-840. Les échantillons de TPE furent lavés par du n-heptane afin d'extraire la phase caoutchouc, alors que les TPV ont été traités avec du xylène chaud, afin d'enlever la phase thermoplastique.

3. Résultats et discussion

Le comportement en module élastique de mélanges PP/EPDM (90/10, 70/30, 40/60) avec 2 % p/p d'argile est montré à la Figure 1. Une augmentation importante de G' est observée à basse fréquence pour l'échantillon à 60 % d'EPDM. Une augmentation similaire de η a aussi été constatée. Ceci est attribuable à la présence d'une morphologie co-continue, en raison de la coalescence de la phase EPDM à faible vitesse de déformation.



Fig. 1: Module G' pour des compositions non réticulées PP/EPDM 90/10, 70/30 et 40/60 contenant 2 % d'argile.

La Figure 2 montre les images MEB correspondantes des échantillons provenant de la caractérisation rhéologique. Les trous noirs illustrent les gouttes d'élastomère ayant été dissoutes par le nheptane. Une dispersion des particules d'EPDM dans la matrice PP est observée uniquement pour les vitesses de cisaillement élevées, alors que les mélanges non-réticulés contenant 60 % d'EPDM affichent une morphologie co-continue, en raison de la prédominance des effets de coalesence.



Fig. 2: Images MEB de nanocomposites non réticulés à base d'EPDM/PP avec 2 % d'argile, tels que recueillis du rhéomètre pour: (a) 10/90, (b) 30/70, (c) 60/40 à haute vitesse de cisaillement (100 s⁻¹), et (d) 60/40 à faible vitesse de cisaillement (0.1 s⁻¹).

Nous avons par ailleurs observé que les gouttelettes d'EPDM dispersées dans la matrice de PP étaient plus grandes et aussi plus étirées dans les mélanges contenant 2 % de nanoargiles. Ceci est attribuable à la plus grande viscosité de la phase EPDM et donc à une plus grande différence de viscosité avec la matrice PP. La Figure 3 présente le module de stockage et la viscosité dynamique de nanocomposites vulcanisés dynamiquement, utilisant différents ratios PP/EPDM et 2 % de nanoargiles. On constate un module élastique important en plateau et une augmentation de la viscosité à faible fréquence, qui pourrait être le résultat de structures de réseau provenant de la présence des particules d'EPDM.



Fig. 3: Module de stockage et viscosité dynamique en fonction de la fréquence, pour des échantillons vulcanisés PP/EPDM à 90/10, 70/30 et 40/60 avec 2,% d'argile.

Des images MEB des surfaces cryofracturées et gravées de chimiquement d'échantillons nanocomposites prélevés pendant le cycle de mélange sont comparées avec leurs contrepartie sans argile à la Figure 4. Des agglomérats de particules de caoutchouc sont clairement visibles dans les deux cas. Cependant, dans le cas du TPV nanocomposite contenant 60 % d'EPDM (Fig. 4c), ces particules semblent être plus grosses que dans la formulation sans argile (Fig. 4d). L'incorporation de nanoargiles dans l'EPDM augmente la viscosité du caoutchouc et donc la différence de viscosité entre les deux phases.

Afin d'obtenir plus d'information sur l'état de dispersion des argiles dans le TPV, une analyse de diffraction des rayons X a été effectuée sur un

échantillon correspondant. La Figure 5 montre le spectre XRD de la phase EPDM, des nanoargiles non-mélangés et enfin d'un TPV nanocomposite PP/EPDM (40/60) avec 2 % p/p d'argile.



Fig. 4: Images MEB d'échantillons cryofracturés provenant d'un mélange TPV utilisant 2 % d'argile et des proportions PP/EPDM de (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 40/60, et aussi 40/60 (d) sans argile.



Fig. 5: Spectres XRD (a) particules d'EPDM, (b) nanoargile (c) TPV nanocomposite PP/EPDM (40/60 p/p) avec 2 % p/p d'argile.

Cette image suggère une structure principalement exfoliée pour les TPV nanocomposites. On constate aussi que les pics de diffraction de feuillets de silicate disparaissent après la vulcanisation de l'EPDM, tel que vérifié aussi par l'image MET présentée à la Figure 6. La partie caoutchouc est ici de couleur sombre, alors que le polypropylène est de couleur claire.

On constate aisément que les feuillets de silicate sont exfoliés et dispersés uniformément dans la phase EPDM, par groupes de quelques couches. En contrepartie, les nanocomposites préparés à partir du lot maître avec de l'argile limite la dispersion de la charge à uniquement une phase. Comme on le voit à la Figure 6, presque toute l'argile est piégée dans la phase EPDM et se trouve très peu dans la phase PP.



Fig. 6 : Image MET d'un nanocomposite basé sur le PP/EPDM (ratio 40/60) avec 2 % de nanoargile.

Afin de compléter ce travail, nous avons évalué l'applicabilité du modèle de Jarzebski afin de décrire la rhéologie des TPV nanocomposites. Ce modèle, adapté à des suspensions, s'énonce comme suit:

$$\eta = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + \frac{9}{8} k \left(\frac{(\phi/\phi_m)^{1/3}}{1 - (\phi/\phi_m)^{1/3}} \right)^n \dot{\gamma}^{n-1} \tag{1}$$

dans lequel τ_y est la contrainte seuil, Φ la fraction volumique de la phase dispersée, Φ_m le facteur de tassement maximum des particules de caoutchouc, soit 0.64 [4], et *n* et *k* sont les paramètres rhéologiques de la matrice. La Figure 7 montre une comparaison entre ce modèle et les résultats expérimentaux pour un TPV nanocomposites EPDM/EPDM (40/60) avec 2 % p/p d'argile. On constate une bonne adéquation entre les deux.



Fig. 7: Comparaison entre le modèle de Jarzebski et la viscosité dynamique d'un nanocomposite PP/EPDM (40/60) contenant 2 % de nanoargile.

4. Conclusions

Les propriétés rhéologiques et la morphologie de nanocomposites vulcanisés dynamiquement et de nanocomposites non vulcanisés, basés sur le mélange PP/EPDM, ont été présentées dans ce papier. Une dispersion satisfaisante de la charge solide a pu être obtenue sous certaines conditions. Il a été montré qu'il existe une bonne adéquation entre le modèle de Jarzebski et les résultats expérimentaux pour les nanocomposites TPV en utilisant un facteur de tassement maximal de 0.64.

5. Références

[1] G. Naderi, P.G. Lafleur, C. Dubois, *SPE ANTEC Tech. Papers*, Boston, 3587 (2005).

[2] G. Naderi, P.G. Lafleur, C. Dubois, *Proceedings Polym. Proc. Soc.*, Quebec, (2005).

[3] G. Naderi, P.G. Lafleur, C. Dubois, *ISPST*, Teheran Iran, 26-29 September (2005).

[4] L.E. Nielsen, R.E. Landel, *Mechanical Properties of Polymer and Composites*, 2nd ed., 1994, New York.

[5] R. Muller, D. Graebling, J.F. Palierne, *Macromol.*, 26, 320 (1993).

Nanocomposites modèles à base de Laponite : influence de la préparation sur la rhéologie

A. Loiseau et J-F. Tassin

Polymères, Colloïdes, Interfaces, UMR CNRS 6120, Université du Maine, Avenue Olivier Messaien, 72085 Le Mans cedex 09

Résumé : L'élaboration en phase fondue de nanocomposites modèles à base de Laponite, en utilisant un masterbatch constitué de particules protégées en phase aqueuse, a permis d'observer l'influence de la préparation des particules sur le comportement rhéologique des nanocomposites. Hormis la classique transition liquide-solide, le comportement caractéristique de la percolation a été observé et la concentration critique a été utilisée comme paramètre de renormalisation pour appliquer des arguments de loi d'échelle. Les influences de la masse molaire de la matrice et de la protection des particules ont également été étudiées.

Mots-clé : Nanocomposites, Laponite, Mélange en phase fondue, Loi d'échelle

1. Introduction

Depuis les premiers travaux précurseurs du début des années 90 [1, 2], il est acquis que l'introduction de particules d'argile lamellaire nanométrique dans un polymère conduit à une modification notable de son comportement physique. Ceci a donné naissance à une nouvelle classe de matériaux : les nanocomposites. L'ajout d'un faible pourcentage de ces renforts nanométriques permet d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et d'augmenter les effets barrières des polymères hôtes [3, 4].

De nombreuses méthodes de préparation ont été décrites dans la littérature afin de disperser au mieux les particules dans le polymère. L'introduction en phase fondue semble être une méthode attractive [5]. En effet, celle-ci ne nécessite pas l'intervention de solvant et permet une mise en œuvre rapide des matériaux obtenus.

La diffraction des rayons X ainsi que la microscopie électronique à transmission constituent les principales méthodes de caractérisation de l'état de dispersion des particules. Il semble néanmoins que la rhéologie soit aussi une méthode pertinente dans l'étude des nanocomposites [6-8].

La réalisation des nanocomposites s'effectue avec une large gamme de renforts argileux. Ce sont principalement les argiles du type phyllosilicates qui sont utilisées. Leur structure se présente sous la forme d'empilements de feuillets constitués d'une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres. Afin d'optimiser la dispersion des particules, notion certains auteurs utilisent la de compatibilisants. Ce sont des molécules s'intercalant entre les feuillets grâce à leur nature amphiphile, entraînant ensuite les chaînes de la matrice [9]. D'autres utilisent études des particules

préalablement modifiées. Dans ce cas, un polymère contenant un ammonium quaternaire remplace les cations Na⁺ présents sur les feuillets, ce qui à pour effet d'augmenter l'espace interfoliaire et de rendre la charge plus organophile [4].

Dans notre étude, nous avons choisi d'individualiser les particules et de les rendre organophiles avant l'introduction dans le polymère en phase fondue, en passant par une étape en phase aqueuse.

Le couple polyoxide d'éthylène (POE) /argile est principalement étudié pour l'utilisation en tant qu' électrolyte [10, 11]. Il est établi que le POE a une grande affinité avec les particules d'argiles et que celui-ci peut s'intercaler entre les feuillets cristallins [12-15]. Nos travaux ont porté sur des nanocomposites POE/Laponite, qui constituent un système modèle par le choix du polymère (disponible sur une large gamme de masses molaires, avec des distributions étroites) et par le choix des particules de synthèse dont la forme (disque) et les dimensions (1 nm d'épaisseur et 25 nm de diamètre) sont bien contrôlées.

2. Préparation

La préparation des nanocomposites s'effectue en deux étapes. La première est une dispersion des particules de Laponite dans l'eau afin de les individualiser, avec un ajout de PEO afin de limiter leur agrégation [16]. La solution est ensuite lyophilisée afin de garder l'état de dispersion. Nous obtenons un mélange maître que nous incorporons au cours d'une deuxième étape dans la matrice polymère de PEO 10 000 g/mol, en phase fondue à l'aide un mélangeur bi-vis.

L'ajout de PEO au cours de la première étape s'assimile à une protection des particules. Deux

types de protections ont été envisagées : une simple adsorption des chaînes de PEO sur la surface des particules ou un greffage par l'introduction de chaînes de PEO préalablement modifiées à une de leurs extrémités, par l'intermédiaire d'un ammonium quaternaire, susceptible de s'échanger avec les cations Na⁺ présents à la surface des particules. Sachant que la quantité de polymère pouvant être adsorbé ou greffé est limitée par un taux de couverture maximal, on obtient, en fonction de la quantité de polymère ajouté, des particules soit affamées (la surface n'est pas totalement recouverte). totalement soit saturées (surface recouverte).

3. Résultats

3.1 Influence de la concentration

Dans un premier temps, les particules sont protégées par adsorption et sont affamées. La Figure 1 montre l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la concentration en particules. On retrouve le comportement rhéologique classique des nanocomposites, avec le passage d'un comportement de liquide viscoélastique à solide viscoélastique [17]. Pour une concentration particulière (ici 1 %), les modules à basse fréquence répondent au critère de gélification de Winter et Chambon : $G' \propto G'' \propto$ ω^{A} . Il existe donc une concentration critique de percolation, au-dessus de laquelle on observe un comportement solide, dû à un réseau de particules tridimensionnel.



Fig. 1 : Evolution des modules G' et G" en fonction de la fréquence, à $80^{\circ}C$

Les études de rhéologie dynamique nécessitent qu'au préalable soit vérifié le domaine linéaire. Sur la Figure 2, en présence de particules, on constate une diminution forte de l'étendue du domaine linéaire par rapport au polymère pur. En diminuant la fréquence d'analyse, la limite du domaine non linéaire sera donc atteinte pour des contraintes de plus en plus basses.



Fig. 2 : Evolution des modules G' et G" en fonction de la déformation, à 80°C. (6.5 wt %, particules affamées/adsorbées).

3.2 Influence du traitement des particules

En comparant les modules dynamiques (Fig. 3) et les diffractogrammes des rayons X (Fig. 4) pour trois traitements, on observe que la qualité de la dispersion augmente lorsque le polymère est greffé sur les particules



Fig. 3 : Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence, à 80°C, 6.5 wt %, avec différents traitements de particules



Fig. 4 : Diffractogrammes de rayons X pour des échantillons à 6.5 w t%, avec différents traitements de particules

Effectivement, la diminution de la hauteur du pic de diffraction traduit une diminution du nombre de particules agrégées. La fraction volumique effective de particules augmente et le renforcement se manifeste par un module élastique au plateau. La dispersion semble être "optimale" dans le cas de particules saturées par du polymère greffé. Dans ce cas, nous observons la disparition du pic de Bragg qui traduit une individualisation des particules.

3.3 Loi d'échelle

La comparaison du comportement rhéologique pour différents modes de traitement (affamé ou saturé) des particules montre que seules les valeurs absolues des modules et la concentration de percolation varient. L'apparition d'un plateau en G' pour les faibles fréquences permet de déterminer le module élastique G_0 des réseaux obtenus. En traçant G_0 en fonction de la fraction volumique, normalisée par la fraction volumique de percolation, on observe un comportement universel en loi d'échelle.



Fig. 5 : Evolution du module élastique en fonction de la fraction volumique relative

En utilisant la relation proposée par Piau et al. [18] :

$$G_0 \propto \left(\frac{\phi}{\phi_{per}}\right)^{\frac{5}{3-D_f}}$$
(1)

on calcule une dimension fractale de 1,9, proche de celle trouvée pour des particules de Laponite seules dans l'eau [19].

3.4 Influence de la masse molaire du POE

Dans un premier temps, nous avons fait varier la longueur des chaînes adsorbées sur les particules. La Figure 6 présente l'évolution du module élastique G_0 en fonction de la masse molaire du POE adsorbé. Il semble exister un optimum dans le cas du POE adsorbé de masse 20 000 g/mol. La variation de la masse molaire du POE adsorbée en solution peut conduire à des phénomènes de pontage dans le cas de chaînes longues s'adsorbant sur plusieurs

particules, ce qui a pour effet de diminuer la dispersabilité dans la matrice polymère. L'adsorption du POE 2000 ne semble pas permettre de ralentir suffisamment la réagrégation en phase aqueuse.



Fig. 6 : Evolution de G_0 en fonction de la masse molaire du POE adsorbé, à 80°C, 6,5 wt % (matrice POE 20 000 g/mol)

On observe sur la Figure 7 que l'augmentation de la masse molaire de la matrice induit une diminution de l'effet des particules sur la viscosité réduite. Il semble que l'augmentation de viscosité lors du mélange en phase fondue ne soit pas le facteur prépondérant dans la dispersion des particules.



Fig. 7 : Evolution de η^* corrigée par la viscosité infinie en fonction de la fréquence, pour des matrice de différentes masses molaires, à 110°C, 6,5 wt%

3.5 Comportement non-linéaire

L'effet de forts cisaillements, suivis de longues périodes de repos, permet d'observer des restructurations plus au moins totales du réseau de particules (Fig. 8). En effet, les fortes déformations ont pour effet de détruire le réseau tridimensionnel, et conduisent de plus à une orientation des particules.



Fig. 8 : Variation des modules G' et G'' avant et après un cisaillement de forte amplitude, échantillon 6,5 wt %, particule affamée adsorbée, à 80°C.

4. Conclusion

Notre mode de préparation des nanocomposites par pré-traitement des particules dans l'eau a permis de montrer que nous pouvions améliorer la dispersion des particules en greffant une grande quantité de polymère à leur surface. Il en résulte une diminution de la fraction volumique critique de percolation. Les particules forment un agrégat fractal qui peut, dans certaines conditions, se restructurer totalement après destruction. L'augmentation de la viscosité de la matrice, et donc de la longueur des chaînes, limite la dispersion de particules par la diminution de la diffusion des chaînes. L'effet des particules apparaît ainsi écranté.

5. Références

[1] Usuki, A., et al., J. Mater. Res., 8, 1174-1178 (1993).

[2] Usuki, A., et al., J. Mater. Res., 8, 1179-1184 (1993).

[3] Dubois, P., M. Alexandre, *Materials Sci. Eng.*, 28, 1-63 (2000).

[4] Ray, S.S., M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641 (2003).

[5] Vaia, R.A., H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chemistry of Materials*, 5, 1694-1696 (1993).

[6] Galgali, G., C. Ramesh, A. Lele, *Macromolecules*, 34, 852-858 (2001).

[7] Wagener, R., T.J.G. Reisinger, *Polymer*, 44, 7513-7518 (2003).

[8] Lertwimolnum, W., B. Vergnes, *Rhéologie*, 5, 27-35 (2004).

[9] Kawasumi, M. et al., *Macromolecules*, 30, 6333-6338 (1997).

[10] Doeff, M.M., J.S. Reed, *Solid State Ionics*, 113-115, 109-115 (1998).

[11] Chen, H.-W., F.-C. Chang, *Polymer*, 42, 9763-9769 (2001).

[12] Aranda, P., E. Ruiz-Hitzky, Acta Polym., 45, 59-67 (1994).

[13] Chen, W., Q. Xu, R.Z. Yuan, *Materials Sci. Eng.*, B77, 15-18 (2000).

[14] Strawhecker, K.E., E. Manias, *Chemistry of Materials*, 15, 844-849 (2003).

[15] Loyens, W., P. Jannasch, F.H.J. Maurer, *Polymer*, 46, 903-914 (2005).

[16] Mongondry, P., T. Nicolai, J.-F. Tassin, J. Colloid Interf. Sci., 275, 191-196 (2004).

[17] Krishnamoorti, R., K. Yurekli, *Current Opin. Colloid Interf. Sci.*, 6, 464-470 (2001).

[18] Piau, J.M., et al., J. Rheol., 43, 305-314 (1999).

[19] Mongondry, P., J.F. Tassin, T. Nicolai, J. Colloid Interf. Sci., 283, 397-405 (2005).
Caractérisation du comportement anisotrope de tôles d'aluminium

Y. Chastel¹, V. Nalewajk², R. Forestier³ et E. Massoni¹

¹ CEMEF, Ecole des Mines de Paris – BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, <u>yvan.chastel@ensmp.fr</u>

² PSA Peugeot Citroën, Direction des Métiers Organiques du Véhicule

45 rue Jean Pierre Timbaud, 78307 Poissy Cedex, vincent.nalewajk@mpsa.com

³ ASCOMETAL CREAS BP 70045 57301 Hagondange Cedex, r.forestier@ascometal.lucchini.com

Résumé : Deux méthodes de caractérisation du comportement anisotrope de tôles sont comparées. Les coefficients de Lankford de tôles en alliage d'aluminium-magnésium sont tout d'abord déterminés via des essais de traction à température ambiante. Un système de reconnaissance automatique de motifs aléatoires est utilisé pour analyser ces essais en termes de comportement mécanique et pour identifier les coefficients d'anisotropie. En parallèle, des essais d'emboutissage de type Nakazima ont été réalisés, puis analysés à l'aide d'un module d'analyse inverse. Ce modèle s'appuie sur une méthode d'optimisation automatique couplée à un logiciel éléments finis tridimensionnel. Le comportement anisotrope des tôles d'aluminium est modélisé en utilisant un critère de Hill. Les mesures de champs de déformation obtenues avec le système de corrélation d'images sont utilisées pour identifier les paramètres du critère de Hill. Les coefficients de Lankford ainsi déterminés sont comparés à ceux issus des essais de traction.

Mots-clé : Alliages d'aluminium, Anisotropie, Méthode inverse

1. Introduction

Les tôles en alliages d'aluminium présentent aujourd'hui un grand intérêt car elles permettent de réduire le poids des carrosseries des véhicules. Mais elles s'avèrent difficiles à mettre en forme à froid et présentent de plus un comportement anisotrope marqué qu'il faut maîtriser ou du moins anticiper [1]. En effet, les coefficients de Lankford pour ces tôles sont souvent inférieurs à 1 et des ruptures précoces sont observées.

Une méthode s'appuyant sur des images obtenues avec une caméra rapide et sur un logiciel de corrélation d'images a été mise au point pour déterminer ces coefficients de Lankford à partir d'essais de traction.

En parallèle, une procédure a été développée sur la base d'essais d'emboutissage de type Nakazima pour identifier le comportement mécanique anisotrope des tôles. Le schéma de résolution est en fait une méthode inverse associée à un problème d'identification de paramètres.

Les méthodes inverses sont aujourd'hui utilisées pour de multiples problèmes de caractérisation des matériaux. Par exemple, Gavrus et al. [2] ont développé un modèle inverse couplé au logiciel éléments finis Forge2[®] pour obtenir les coefficients de lois de comportement à partir d'essais de torsion. Mahnken et Stein [3] ont utilisé des essais de traction hétérogène dans le même but, en utilisant comme données d'entrée pour l'analyse inverse, des mesures de champ de déformation fournies par un système de corrélation d'images.

Dans notre étude, une approche similaire a été retenue et appliquée à l'analyse d'essais Nakazima. Dans ces essais, l'écoulement du métal est complexe et tridimensionnel, et la méthode d'optimisation développée a donc été couplée au logiciel éléments finis tridimensionnel Forge3[®]. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont comparés en termes de coefficients de Lankford.

2. Essais de traction

Des échantillons ont été prélevés dans une tôle d'alliage d'aluminium 5754 O de 1 mm d'épaisseur. La traction est appliquée à froid de façon à maintenir une vitesse de déformation moyenne de 8 10^{-3} s⁻¹. Le montage utilisé a été développé initialement pour la caractérisation à chaud de matériaux polymères [4,5]. Une caméra rapide est installée pour prendre des images synchronisées avec les mesures d'effort tout au long de l'essai. Le champ de déformation est obtenu à l'aide d'un système de corrélation d'images automatique [6], puis analysé pour déterminer les déformations principales dans le plan tangent à l'échantillon de tôle, ε_I et ε_{II} . Ces enregistrements permettent d'obtenir la loi de comportement, et les coefficients de Lankford à partir du rapport de la déformation transverse sur la déformation dans l'épaisseur :

$$r_{\alpha} = \mathcal{E}_{II} / \mathcal{E}_{III} \tag{1}$$

en fonction de l'angle α entre la direction de la la tôle et la direction longitudinale de l'échantillon prélevé.

Le coefficient de Lankford est généralement mesuré pour une éprouvette découpée dans la direction de laminage (r_0), pour une éprouvette découpée dans la direction transverse (r_{90}), ainsi que pour une éprouvette découpée à 45° par rapport à la direction de laminage (r_{45}). Nous obtenons une variation significative en fonction de l'angle de prélèvement (voir Tableau 2).

3. Essais d'emboutissage Nakazima

3.1 Description des essais

L'essai Nakazima est un essai d'emboutissage de tôle utilisé classiquement pour déterminer des courbes limites de formage. Il s'agit d'emboutir une tôle avec un poinçon hémisphérique. Suivant la forme de l'éprouvette emboutie, on peut se trouver soit dans la zone de rétreint, soit dans la zone d'expansion. Ainsi, cet essai permet d'étudier l'influence du chemin de déformation sur la formabilité d'une tôle (Fig. 1).



Fig. 1. Exemples de géométries d'échantillons de tôles pour des essais Nakazima

Plutôt que d'utiliser l'essai Nakazima de manière classique, nous l'avons étudié comme un essai rhéologique. En effet, la mesure de l'effort au cours du temps fournit une information sur la contrainte d'écoulement. De plus, l'utilisation du système de corrélation d'images Aramis permet de recomposer le champ de déformation à la fin de l'essai. Cette dernière mesure fournit une information sur l'anisotropie du matériau. Contrairement à l'essai de traction, avec lequel il présente un certain nombre de similitudes, cet essai induit un écoulement de matière hétérogène.

3.2 Méthode inverse et loi de comportement

Dans les applications d'analyse d'essais mécaniques, l'observable utilisée est typiquement une mesure d'effort ou une mesure de couple. La méthode inverse que nous avons développée est suffisamment générale pour permettre d'utiliser d'autres types d'observables, tels que les mesures de champs de déformation effectuées à l'aide du système de corrélation d'images lors d'essais mécaniques de type Nakazima.

Expérimentalement, nous avons constaté qu'il n'y avait pas d'influence de la direction dans laquelle l'éprouvette a été découpée sur la mesure de l'effort, ce qui confirme que l'effort n'est pas sensible aux paramètres du critère d'anisotropie dans le plan de la tôle.

Afin d'analyser l'essai Nakazima, on peut utiliser un code de calcul 3D tel que Forge3[®] (Fig. 2). Pour se faire, une loi puissance a été utilisée pour modéliser le comportement du matériau :

$$\sigma_0 = K\overline{\varepsilon}^n \lambda = (K, n)$$
⁽²⁾

FORGE3 V6.1, DATAFILE= hotforging.don



Fig. 2. Simulation d'un essai Nakazima avec Forge3®

La première étape de l'analyse de l'essai Nakazima consistant à déterminer les paramètres de la contrainte d'écoulement indépendamment des paramètres du critère d'anisotropie, nous avons effectué les premières simulations en utilisant un critère de von Mises.

Après 7 itérations de l'algorithme de Gauss-Newton, une valeur de la fonction coût de 1,1 % est obtenue. Cette valeur correspond à une très bonne correspondance entre l'effort expérimental et l'effort simulé après recalage (Fig; 3). Les valeurs identifiées sont : K = 250 MPa, n = 0,31.

L'analyse de stabilité par rapport à une perturbation sur les données expérimentales en termes de l'effort d'emboutissage F montre que les valeurs de ces paramètres sont relativement bien déterminées :

$$\frac{dK}{K} \le 5.7 \frac{\left\|\Delta F\right\|}{\left\|F\right\|} \qquad \left|\frac{dn}{n}\right| \le 6.5 \frac{\left\|\Delta F\right\|}{\left\|F\right\|} \tag{3}$$

Le fait que la mesure de l'effort n'est pas sensible aux paramètres du critère d'anisotropie est l'hypothèse de base de cette première analyse. Il est donc important de vérifier a posteriori la validité de cette hypothèse.



Fig; 3. Comparaison entre l'effort calculé avec Forge3[©] après recalage avec l'effort expérimental

Pour ce faire, après avoir identifié les paramètres de la loi de comportement, nous avons effectué une analyse de sensibilité de l'effort par rapport aux paramètres du critère de Hill 1948 [7] :

$$\overline{\sigma} = \left[F_H \left(\sigma_{22} - \sigma_{33} \right)^2 + G_H \left(\sigma_{33} - \sigma_{11} \right)^2 + H_H \left(\sigma_{11} - \sigma_{22} \right)^2 \right] + 2L_H \sigma_{23}^2 + 2M_H \sigma_{13}^2 + 2N_H \sigma_{12}^2$$
(4)

pour $F_H = G_H = H_H = 0,5$ (matériau isotrope). Afin de déterminer si l'influence de ces paramètres est négligeable par rapport à l'influence de *K* et de *n*, nous avons comparé les sensibilités homogénéisées :

$$\left(\frac{dF}{d\lambda}\right)_{\text{hom }og} = \lambda \frac{dF}{d\lambda}$$
(5)

La Figure 4 montre bien que les paramètres du critère de Hill ont une influence négligeable sur l'effort. Nous pouvons donc bien découpler l'identification des paramètres de la contrainte d'écoulement et l'identification des paramètres d'un critère d'anisotropie tel que celui de Hill.



Fig. 4. Sensibilités homogénéisées de l'effort par rapport aux paramètres du critère de Hill et par rapport aux paramètres de la contrainte d'écoulement

3.3 Identification des paramètres du critère de Hill

Une fois les paramètres de la contrainte d'écoulement identifiés, nous avons voulu identifier les paramètres du critère de plasticité de Hill. Pour ce faire, nous disposons des déformations principales déterminées à l'aide du logiciel Aramis. Afin d'identifier les paramètres du critère de Hill anisotrope, il est nécessaire de trouver une grandeur qui soit sensible à ces paramètres. Les coefficients du critère de Hill peuvent s'écrire grâce à des relations avec les coefficients de Lankford r_0 , r_{45} et r_{90} :

$$G_{H} = \frac{1}{1+r_{0}}, \quad H_{H} = \frac{r_{0}}{1+r_{0}}, \quad F_{H} = \frac{r_{0}}{r_{90}(1+r_{0})},$$
$$N_{H} = \frac{2(F_{H} + G_{H})r_{45} + F_{H} + G_{H}}{2}$$
(6)

Nous avons raisonné par analogie avec l'essai de traction, et nous avons pris comme observable le rapport de deux des valeurs propres du tenseur des déformations de Green-Lagrange dans le cas de l'essai Nakazima :

$$r_n = \frac{\mathcal{E}_{II}}{\mathcal{E}_{III}} \tag{7}$$

Enfin, comme pour l'essai de traction, nous avons utilisé trois éprouvettes, découpées à 0°, 45° et à 90° par rapport à la direction de laminage. Le champ de déformation n'étant pas homogène, il faut définir le point où l'on mesure ce rapport. Une analyse de sensibilité préliminaire est donc effectuée et la dérivée de r_n par rapport aux paramètres du critère de Hill est calculée sur toute l'éprouvette. Nous avons constaté la présence de deux maxima de sensibilité par rapport à F_H et G_H sur l'axe central : un au centre et l'autre à environ 15 mm du centre (Fig. 5 par exemple pour F_H).



Fig. 5. Analyse de sensibilité de r_n par rapport à F_H sur les éprouvettes à 0° et à 90°

La position de ces points est la même quelles que soient les valeurs des paramètres du critère de Hill que nous avons testées. De même, nous avons détecté un maximum de sensibilité par rapport au paramètre L_H au centre de l'éprouvette à 45°. Le maximum d'information sur F_H et G_H est plutôt contenu dans les essais à 0 et à 90°, alors que l'information sur L_H est plutôt contenue dans l'essai à 45°.

Nous avons effectué l'analyse inverse en utilisant des mesures de r_n situées en des points pour lesquels la sensibilité par rapport aux paramètres présente un maximum local (Fig. 6). L'analyse converge en 5 itérations et fournit le jeu de paramètres donné dans le Tableau 1. Les coefficients de Lankford mesurés à partir d'essais de traction et les coefficients obtenus à partir de cette analyse inverse sont en très bon accord (Tableau 2).



éprouvettes à 0° et à 90° éprouvette à 45°

	Valeurs initiales	Valeurs identifiées
F_H	0,5	0,86
G_H	0,5	0,53
	1,5	1,54
$\phi_{ ext{final}}$		5 10 ⁻² %

Fig. 6. Points de mesure utilisés pour l'analyse inverse

Tableau 1. Résultat de l'identification des paramètres du critère de Hill

	Traction	Nakazima			
r ₀	0,82	0,88			
r ₄₅	0,70	0,66			
r ₉₀	0,58	0,54			

Tableau 2. Coefficients de Lankford obtenus par les deux approches

4. Conclusion

Les méthodes inverses ouvrent la voie à l'exploitation d'essais non classiques, dans lesquels l'écoulement de matière est très hétérogène. Et pour peu qu'on puisse les analyser en détail, ces essais peuvent s'avérer très riches en information de par la diversité des chemins de déformation subis par la matière. Mais il est très important de quantifier l'influence de variations de conditions opératoires sur le résultat de l'analyse inverse. Un module d'analyse de sensibilité semi-analytique nous a permis de détecter les paramètres expérimentaux critiques pour l'identification de paramètres mécaniques de tôles en alliage d'aluminium. Il a aussi été utilisé comme un outil aidant à la conception optimale d'expériences de type Nakazima. Sans ce type d'approche, la détermination d'une position acceptable voire optimale des points de mesure du champ de déformation serait presque inenvisageable.

4. Références

[1] Nalewajk, V., Chastel, Y., Nauzin, J.P., Warm deep drawing of aluminium: Identification of process parameters, Proc. of the 6th ESAFORM conference on Materials Forming, April 28-30, 2003, Salerno, Italy, 367-370.

[2] Gavrus, A., Massoni, E., Chenot, J.L., An inverse analysis using a finite element model for identification of rheological parameters. *J. Mat. Proc. Techn.*, 60, 447-454 (1996).

[3] Mahnken, R., Stein, E., A unified approach for parameter identification of inelastic material models in the frame of the finite element method. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 136, 225-258 (1996).

[4] Erner, A., Billon, N., Application de la corrélation d'images à l'étude du comportement à moyenne vitesse d'un polystyrène aux alentours de sa transition vitreuse. Actes du colloque DEPOS 18 sur la déformation plastique des polymères solides, Saint-Prix, France, 2003.

[5] Temimi, N., Billon, N., Plasticité et incompressibilité des polymères solides - Etude à basses et moyennes vitesses. 16ème Congrès Français de Mécanique, Nice, CD-ROM (2003).

[6] www.gom.com

[7] Hill, R. A theory of the yielding and of plastic flow of anisotropic metals, *Proc. Roy. Soc.*, Serie A, 193, 281-397 (1948).

Caractérisation rhéologique et structurale de gels à conversion de spin

P. Grondin¹, A. Colin², R. Clérac¹, S. Manneville¹ et O. Roubeau¹

(1) Centre de recherche Paul Pascal CNRS UPR-864, 115 av. Albert Schweitzer 33600 Pessac, <u>clerac@crpp-bordeaux.cnrs.fr</u>;

(2) Rhodia Laboratoire du Futur CNRS FRE-2771, 2 rue R. Escarpit 33607 Pessac Cedex <u>annie.colin-exterieur@eu.rhodia.com</u>

Résumé : Certains composés de métaux de transition, en particulier une famille de composés unidimensionnels de type $[Fe^{II}(triazole)_3](ptol)_2$ (ptol : para-tolylsulfonate), ont été proposés comme potentiels matériaux de stockage d'information ou composants de systèmes optiques. En effet, leurs propriétés couplées de conversion de spin thermique et thermochromisme ont permis de développer des prototypes utilisant ces matériaux. Cependant, jusqu'à aujourd'hui, aucune application n'a pu aboutir. Un des principaux problèmes étant la mise en forme de ces systèmes magnéto-optiques, nous avons donc orienté une partie de notre activité vers l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides.

En fonctionnalisant les groupements triazoles des chaînes $[Fe^{II}(triazole)_3](ptol)_2$, nous avons synthétisé de nouveaux composés $[Fe^{II}(R-triazole)_3](ptol)_2$ (où R est une longue chaîne aliphatique typiquement en C₁₆ ou C₁₈). Lorsque ces solides sont dissous dans un solvant (le décane par exemple), ils forment à haute température (T > 140°C) une solution homogène. En dessous d'une température critique, des gels sont obtenus. Ces gels possèdent les mêmes propriétés magnéto-optiques que le solide précurseur. Ils ont aussi des propriétés rhéologiques et structurales particulièrement remarquables.

Dans cette communication, nous présenterons les études préliminaires obtenues en rhéologie qui soulignent le comportement solide du système. La rhéologie linéaire montre un comportement visco-élastique gouverné par la composante élastique et met en évidence des temps caractéristiques très longs qui pourraient être liés aux réarrangements du gel. Ces systèmes ont aussi été étudiés sous écoulement en utilisant la vélocimétrie ultrasonore. En mesurant les profils de vitesses, nous avons ainsi pu mettre en évidence des phénomènes de glissement à la paroi et l'apparition de fractures dans l'échantillon. Pour compléter cette étude, la structure de ces gels, observée par microscopie de force atomique AFM en mode "tapping", révèle la présence d'agrégats anisotropes (150×10 nm), ce qui a été observé dans certains organogels. L'enchevêtrement de ces agrégats semble être la cause du comportement solide du système.

Mots-clé : Rhéologie, Gel, Conversion de spin

1. Introduction

Durant les vingt dernières années, les composés de coordination montrant un changement de leur état de spin par le biais d'une excitation extérieure ont suscité un intérêt marqué pour leurs implications possibles dans des domaines tels que le stockage de l'information, l'affichage ou les capteurs [1]. En particulier, des polymères de coordination du Fer^{II} connectés par des ligands triazoles (Fig. 1) présentent des conversions de spin abruptes et thermochromiques (Fig. 2), ce qui fait de ces matériaux des sondes optiques et magnétiques. De plus, leurs propriétés sont modulables par le choix du contre-anion et du substituant du triazole. Bien que des dispositifs d'affichage aient été réalisés avec ces composés, la mise en forme de ces systèmes reste encore un sujet de recherche. En nous inspirant des connaissances acquises sur certains organogels [2] généralement faciles à mettre en œuvre, nous avons fonctionnalisé les ligands triazoles en leur greffant de longues chaînes alkyles.

En dissolvant ces nouveaux matériaux à conversion de spin dans des solvants organiques, nous avons pu ainsi obtenir des gels hybrides [3]. Nous nous sommes intéressés aux gels synthétisés à partir du composé $[Fe^{II}(C_{18}trz)_3](ptol)_2$ et à leurs propriétés rhéologiques et structurales.



Fig. 1 : en haut : schéma de la chaîne $[Fe(trz)_3]^{2n+}$, en bas : ligand 1-4-R-1,2,4-triazole (Les atomes de fer sont en rose, ceux d'azote en bleu et les carbones en noir)



Figure 2 : Conversion de spin coopérative avec hystérèse pour les chaînes Fe^{II}/triazole

2. Gels : synthèse, diagrammes de phases, stabilité

En dissolvant le précurseur solide $[Fe^{II}(C_{18}trz)_3](ptol)_2$ (1) dans le décane et après plusieurs cycles de chauffe/refroidissement, on obtient des gels physiques thermoréversibles et thermochromiques qui présentent les mêmes propriétés magnétiques que le précurseur (Fig. 3). En effet, le gel à 2 % (en masse) de 1 est violet (état BS) à température ambiante, il devient incolore à 50°C (état HS) et liquide à partir de 80°C (T_{melt}). Ce phénomène est réversible. Des cristaux apparaissent dans le gel qui devient hétérogène un mois après sa formation. L'ajout de chloroforme au décane permet une meilleur solubilité du précurseur et on obtient ainsi des gels plus "stables" dans le temps (Fig. 4) et une T_{melt} plus basse. Ces gels ne sont pas thermodynamiquement stables car ils démixent (on voit apparaître deux phases : le gel et le solvant surnageant) lorsqu'ils sont centrifugés.



Fig. 3 : Diagramme de phase $[Fe(C_{18}trz)_3](ptol)_2 / décane$



Fig. 4 : Diagramme de phase à 3% en masse de [Fe(C_{18} trz)₃](ptol)₂ / décane / CHCl₃

3. Propriétés rhéologiques et structurales

3.1 Rhéologie linéaire/ structure

Pour des gels à 3 % en masse de 1 pour différentes décane/CHCl₃, des proportions mesures de balayages en fréquence sous une contrainte comprise dans le domaine linéaire montrent un comportement viscoélastique dominé par la composante élastique (Fig. 5). Ce comportement est caractéristique des gels. Lorsque la concentration phases de chloroforme augmente, le module élastique G' et le module visqueux G" diminuent. Dans la zone de fréquence étudiée, G' varie peu en fonction de la fréquence et la remontée de G" aux petites fréquences suggère l'existence d'un mode lent.



Fig. 5 : Balayages en fréquence à une contrainte de 5 Pa pour le gel de 3% en masse de 1 dans un mélange CHCl₃/décane: *G*' est représenté en symboles vides et *G*" en symboles pleins. Différentes concentrations en chloroforme sont représentées : 100% décane (o), 5% CHCl₃/ 95% décane (\Box), 35% CHCl₃/ 65% décane (Δ), 50% CHCl₃/ 50% décane (\Diamond).

L'observation en microscopie à force atomique (AFM) d'un gel de **1** au décane (Fig. 6) révèle la présence d'agrégats anisotropes de taille 150 x 10 nm, plus ou moins enchevêtrés. Cet enchevêtrement semble être la cause du comportement solide du système. Ces gels amorphes semblent résulter de la précipitation de petits agrégats de façon similaire à certains organogels [4]. Le mode lent observé en rhéologie linéaire peut correspondre aux temps de désenchevêtrement de ces agrégats.



Fig. 6 : Image d'AFM obtenue en mode "tapping" pour un gel de 5 % en masse de 1 dans le décane

3.2 Etude sous écoulement

Nous avons étudié l'écoulement de deux systèmes : à 3 % en masse de **1** dans un mélange 35 % CHCl₃/65 % décane et 50 % CHCl₃/50 % décane. Les expériences de rhéologie classique sont réalisées dans une géométrie cône plan et celles de vélocimétrie ultrasonore dans une géométrie de Couette.

Gel 3% en masse de 1 dans un mélange 35 % CHCl₃ /65 % décane

Les mesures réalisées en rhéologie classique présentent une forte dispersion des résultats. La courbe d'écoulement (Fig. 7) observée pour ce système laisse apparaître un plateau et une chute de la contrainte en fonction du cisaillement. Ce type de comportement ne signifie pas que la viscosité est négative mais que des fractures apparaissent au sein de l'échantillon ou que l'échantillon est éjecté de la cellule de mesure. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons donc réalisé des mesures locales de profils de vitesses par vélocimétrie ultrasonore [5]. Nous avons inséré, comme marqueurs aux ultrasons, des billes de verre creuses dans le mélange de solvants.

Cette étude confirme l'existence de glissement aux parois et de fractures au sein de l'entrefer.



Fig. 7 : Courbe d'écoulement à cisaillement imposé pour le gel de 3 % en masse de **1** dans un mélange 35 % CHCl₃ /65 % décane

Gel 3% en masse de 1 dans un mélange 50% CHCl₃ /50% décane

La courbe d'écoulement (Fig. 8) montre une croissance de la contrainte avec le cisaillement mais aussi un écroulement de la contrainte à partir de 2 s⁻¹ comme pour le système précédent. La décroissance de la contrainte avec le taux de cisaillement correspond à l'éjection de l'échantillon. Les raisons de ce phénomène sont différentes du cas précédent. En effet, nous avons relevé des contraintes normales élevées. Les profils de vitesses présentent une dynamique spatiale et temporelle. En observant les profils instantanés (Fig. 9), on remarque que la vitesse du fluide à la paroi du rotor V_{fr} est supérieure à la vitesse du rotor (2,5 mm.s⁻¹). Ce type de comportement est généralement caractéristique d'un écoulement 3D lié aux instabilités élastiques [6].



Fig. 8: Courbe d'écoulement à cisaillement imposé pour le gel de 3 % en masse de **1** dans un mélange 50 % CHCl₃ /50 % décane



Fig. 9 : Profils de vitesse instantanée pour l'expérience à 5 s⁻¹ pour le gel de 3 % en masse de **1** dans un mélange 50 % CHCl₃/50 % décane

(rotor : r = 0 mm et stator : r = 0,5 mm).

4. Conclusion et perspectives

Le composé à conversion de spin du type $[Fe(C_{18}trz)_3](ptol)_2$ gélifie des alcanes grâce aux longues chaînes alkyles. Les gels physiques résultant sont thermoréversibles et conservent les propriétés magnétiques et optiques des précurseurs. Ils se forment par la réticulation de petits paquets de chaînes agrégées. En utilisant du chloroforme, T_{melt} est proche de la température ambiante et de la température de conversion de spin, ce qui rend les deux phénomènes simultanés.

Des études en rhéologie locale nous ont permis de mettre en évidence deux types de comportements : l'écoulement sous forme de fractures et l'écoulement 3D dû aux instabilités élastiques. Des premières expériences en microfluidique ont été réalisées afin d'observer la structure des gels sous écoulement. Une étude plus approfondie est actuellement menée.

Parmi les expériences qui seront développées, nous allons tenter d'observer dans les microcanaux l'écoulement des gels sous l'effet d'un champ magnétique. Ces gels sont très intéressants pour diverses applications [7-9]. Ce type de matériaux hybrides ouvre la voie à toute une chimie Sol-Gel. On pourrait aussi imaginer mettre en forme une émulsion avec ce genre de composés.

Références bibliographiques

[1] Kahn O., Jay Martinez C. Spin-transition polymers : from molecular materials toward memory devices. *Science*, 279, 44-48 (1998).

[2] Terech P., Weiss R.G. Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels. *Chem. Rev.*, 97, 3133-3159 (1997).

[3] Roubeau O., Colin A., Schmitt V., Clérac R. Thermoreversible gels as magneto-optical switches. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 3283-3286 (2004)

[4] Lescanne M., Colin A., Mondain-Monval O., Fagès F., Pozzo J. -L. Structural aspects of the gelation process observed with low molecular mass organogelators. *Langmuir*, 19, 2013-2020 (2003).

[5] Manneville S., Bécu L., Colin A. High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids. *Eur. Phy. J. Appl. Phys.*, 28, 361-373 (2004).

[6] Larson R.G., Shaqfeh E. S. G., Muller S. J. A purely elastic instability in Taylor-Couette Flow. *J. Fluid. Mech.*, 218, 573-600 (1990).

[7] Sugiyasu K., Fujita N., Shinkaï S. Visible-lightharvesting organogel composed of cholesterol-based perylene derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed*, 116, 1249-1253 (2004).

[8] Van Bommel K. J. C., Van Der Pol C., Muizebelt I., Friggeri A., Heeres A., Meetsma A., Feringa B. L., van Esch J. Responsive Cyclohexane-Based Low-Molecular-Weight Hydrogelators with Modular Architecture. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 116, 1695-1699 (2004).

[9] Kuroiwa K., Shibata T., Takada A., Nemoto N., Kimizuka N. Heat-Set Gel-like Networks of Lipophilic Co(II) Triazole Complexes in Organic Media and Their Thermochromic Structural Transitions. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 2016-2021 (2004).

Modulation des propriétés viscoélastiques et morphologiques de gels d'alcoxydes de silicium par catalyse sélective

A. Ponton¹, S. Warlus¹ et P. Griesmar²

¹Laboratoire Matière et Systèmes Complexes, UMR 7057, Université Paris 7 , 2 place Jussieu, 75251 Paris

²Equipe circuits, instrumentation et modélisation électronique, Université Cergy Pontoise

Résumé : Nous avons étudié la formation de réseaux tridimensionnels covalents d'alcoxyde de silicium résultant d'une polymérisation inorganique basée sur des réactions d'hydrolyse et de condensation. Des mesures de spectroscopie mécanique, de diffusion de rayons X et de compression uniaxiale nous ont permis de montrer que l'on pouvait moduler les propriétés viscoélastiques et la morphologie des structures formées selon la nature d'un catalyseur acide ou basique qui modifie les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation. De plus, la description de la formation des gels en terme de transition continue entre trois états viscoélastiques nous a conduit à obtenir des informations sur les propriétés viscoélastiques déterminées jusqu'à présent uniquement à la transition sol-gel.

Mots-clé : Gel, Dimension fractale, Spectroscopie mécanique, Viscoélasticité, Diffusion rayons X

1. Introduction

L'hydrolyse et la polycondensation simultanées de précurseurs organo-métalliques, tels aue les alcoxydes de silicium (Si(OCH₃)₄ dans cette étude), peut conduire à la formation d'un réseau solide tridimensionnel interconnecté dont les pores sont remplis principalement d'alcool et d'eau [1]. Lors d'une première étape, le précurseur alcoxyde liquide formé par des tétraèdres avec au centre l'atome de silicium et les groupements méthyl aux quatre sommets (Si(OCH₃)₄) est hydrolysé avec formation de groupements silanol Si-OH. Les tétraèdres de silice hydratés interagissent soit entre eux soit avec un alcoxyde initial non hydraté pour former des ponts siloxane =Si-O-Si= lors d'une réaction de condensation. Quand un nombre suffisant de liens =Si-O-Si≡ est atteint dans une région, ils se comportent comme des particules submicrométriques et constituent la phase sol. En fonction du temps, ces particules colloïdales et les espèces hydratées de silice se lient entre elles pour former un réseau tri-dimensionnel, ou gel critique, temps de gélification t_g . Ensuite, au la polycondensation continue et l'élasticité du gel augmente lors de cette étape d'évolution. La structure du gel est déterminée par les taux d'hydrolyse et de condensation que l'on peut contrôler en particulier selon la nature acide ou basique d'un catalyseur [2].

L'évolution du système de la phase sol à la phase gel est caractérisée par des changements importants des propriétés rhéologiques : faible viscosité de la phase sol où les structures moléculaires sont plus ou moins liées entre elles et élasticité qui croit en fonction du temps pour la phase gel. La modification de ses propriétés rhéologiques peut être décrite [3] par un passage continu entre trois états viscoélastiques caractérisés par un module de relaxation G(t):

- $t < t_g$: fluide viscoélastique

$$G(t) = St^{-\Delta} \exp(-t/\lambda) \tag{1}$$

- $t = t_g$: gel critique

$$G(t) = St^{-\Delta} \tag{2}$$

$$t > t_g$$
 : gel

$$G(t) = St^{-\Delta} + G_e \tag{3}$$

où S est l'amplitude de gel, λ est un temps de relaxation moyen qui diverge à $t = t_g$ et G_e est le module de relaxation d'équilibre. Δ est l'exposant de relaxation, dont les valeurs théoriques sont comprises entre 0 et 1. Il est important de noter que quatre paramètres dépendent du temps ces d'évolution du système. L'expression particulière de G(t) en loi puissance (Eq. (2)) traduit une distribution continue de temps de relaxation du gel critique caractérisé par des propriétés autosimilaires. Cette invariance d'échelle suggère une nature fractale des espèces qui forment le gel. Des mesures de rayons X aux petits angles ont permis de donner une représentation schématique de la structure d'un gel d'alcoxyde de silicium à partir de liaisons entre particules secondaires (diamètre d'environ 6 nm) issues de l'agglomération de particules primaires (diamètre d'environ 2 nm) [1]. La masse M et le rayon R de ces agrégats de particules sont reliés à leur dimension fractale d_f par la relation sivante :

$$M \sim R^{d_{f}} \tag{4}$$

Il a été montré [4] que l'exposant de relaxation au temps de gélification Δ_{tg} peut être relié à une dimension fractale $d_{f, tg}$.

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés viscoélastiques lors de la formation de gels de tétraméthyloxysilane selon la nature acide ou basique du catalyseur.

2. Matériaux et méthodes expérimentales

2.1 Matériaux

L'alcoxyde étudié. de silicium le tétraméthyloxysilane, de concentration initiale [TMOS]₀, est dissous dans du méthanol. Les réactions d'hydrolyse-condensation sont initiées par l'ajout d'eau mesurée par le taux d'hydrolyse, défini par le rapport entre le nombre de moles d'eau et le nombre de moles de TMOS ($h = n_{eau}/n_{TMOS}$). Nous avons choisi trois catalyseurs basiques de type amine, la DiMéthylAminoPyridine (DMAP), le DiAzoBiCycloOctane (DABCO) et l'Imidazole, pour lesquels il existe peu d'études de leur influence sur la gélification d'alcoxydes [5]. Deux catalyseurs acides ont été étudiés : l'acide chlorhydrique (HCl en présence de sorbitol qui a pour fonction de détruire les agrégats aqueux formés lors de la mise en solution de HCl, diminuant ainsi son acidité) et l'acide nitrique (HNO₃). La quantité de catalyseur est définie par le rapport entre le nombre de moles de catalyseur et le nombre de moles de TMOS (R_c = n_{cat}/n_{TMOS}).

2.2 Diffusion de rayons X

Les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles réalisées sur la ligne D22 au LURE consistent à enregistrer l'intensité *I* diffusée par un échantillon placé dans une cellule d'épaisseur 1 mm, illuminée par un faisceau incident de longueur d'onde 1,49 Å. Les acquisitions, d'une durée de 5 à 10 s, sont effectuées à intervalle de temps régulier au cours de la formation du gel, à partir de la phase sol (température fixe de 30°C). La détermination de la dimension fractale d_f se fait à partir de la variation de *I* en fonction du vecteur d'onde *q* dont l'expression est la suivante pour des tailles caractéristiques entre la taille élémentaire des entités diffusantes et leur rayon de giration [6] :

$$I(q) \sim q^{-d_f} \tag{5}$$

2.3 Rhéologie

Les mesures rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'une géométrie cylindrique double entrefer, munie d'un piège à solvant contenant du méthanol. La formation du gel est étudiée en réalisant des balayages en fréquence entre 0,2 et 3 Hz pour une amplitude de contrainte fixe de 0,1 Pa. Les modules élastiques G' et visqueux G'' sont alors obtenus à différentes fréquences en fonction du temps d'évolution du système. Par ajustement de ces données expérimentales aux expressions théoriques obtenues par transformée de Fourier des modules de relaxation (Eqs. (1)-(3)), on obtient le temps de gélification et les quatre paramètres λ , G_e , S et Δ .

2.4 Compression uniaxiale

Un texturomètre TA-XT*plus*, muni d'un capteur de force fonctionnant dans la gamme 10^{-3} N et 5 10^{4} N avec une résolution de 10^{-3} N, a été utilisé pour les mesures de compression uniaxiale réalisées tous les 24 heures pendant une semaine. L'approche expérimentale consiste à appliquer à l'aide d'une cellule cylindrique de rayon r une force F_0 perpendiculaire à la surface de l'échantillon (hauteur au repos H_0) placé dans un récipient cylindrique de rayon R. Pour calculer le module d'Young E du matériau, il est nécessaire de soustraire à la force appliqué F_0 la force de poussée F_p pour tenir compte des contraintes du récipient sur le gel [7] :

$$F_c = F_0 - F_p = F_0 - [\pi \rho (H_0 - H) g r^2 R^2] / [R^2 r^2]$$
(6)

où ρ est la masse volumique du gel, *g* est l'accélération de la pesanteur et *H* est la hauteur du gel comprimé.

Le module d'Young E se déduit ensuite de la relation suivante :

$$F_c H = E \left(H_0 - H \right) \pi r^2 \tag{7}$$

3. Résultats et discussion

3.1 Diffusion de rayons X

Un exemple de variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde au cours de l'évolution d'une matrice sol-gel en catalyse basique est représentée sur la Figure 1.



Fig. 1 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une matrice sol gel $[TMOS]_0 = 2,7$ mol L⁻¹, h = 4, DMAP ($R_c = 0,001$), 30°C.

L'étendue du domaine fractal, qui se caractérise par un comportement linéaire dans la représentation logarithmique, augmente avec le temps d'évolution de la matrice. L'ajustement des points expérimentaux à l'aide de l'Eq. (5) permet de déterminer la dimension fractale d_f au cours de l'évolution du matériau.

L'effet de la nature du catalyseur sur les dimensions fractales des structures formées au cours du temps est illustré sur la Figure 2. On note que la catalyse acide conduit à la formation de structures plus ouvertes (dimension fractale plus faible) que la catalyse basique (dimension fractale plus élevée).



Fig. 2 : Variation de la dimension fractale déduite des mesures de diffusion de rayons X en fonction du temps d'évolution, pour deux matrices sol gel $[TMOS]_0 = 2,7$ mol L⁻¹, h = 4,30°C avec un catalyseur acide (HCl) et un catalyseur basique (DMAP) $R_c = 0,003$.

3.2 Viscoélasticité

Après avoir confirmé la nature fractale des structures formées au cours de la formation des gels d'alcoxydes de silicium, nous avons étudié les propriétés viscoélastiques de matrices sol-gel en fixant la concentration initiale $[TMOS]_0 = 1 \text{ mol } L^{-1}$, un taux d'hydrolyse stochiométrique h = 4, une température de réaction de 25°C et les différents catalyseurs (taux constant à $R_c = 0.03$). Le temps de gélification t_g est tout d'abord obtenu à partir du rapport constant des modules élastique G' et visqueux G''. A partir de l'Eq. (2), on montre en effet que $G''/G' = \tan (\Delta \pi/2)$. On peut ensuite calculer l'exposant de relaxation Δ_{tg} , la dimension fractale $d_{f, tg}$ et l'amplitude de gel S_{tg} du gel critique (gel à t_g). Les valeurs de ces paramètres sont données dans le Tableau 1.

La cinétique de gélification obtenue avec des catalyseurs acides (HCl, HNO₃) est fortement ralentie par rapport à celle en catalyse basique (DABCO). Cette différence s'explique par la compétition entre hydrolyse et condensation. L'hydrolyse est rapide avec un catalyseur acide tandis qu'en catalyse basique c'est la condensation qui est favorisée. Le cas de l'imidazole est particulier de par sa structure moléculaire. L'absence

de groupements alkyls donneurs diminue sa basicité [5].

Catalyseur	DABCO	Imidazole	HNO ₃	HC1
$t_{g}(s)$	9500	71750	44750	66800
	± 50	± 250	± 150	± 200
Δ_{tg}	0,451	0,453	0,776	0,780
5	$\pm 0,005$	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,002$
$d_{f, tg}$	2,057	2,058	1,632	1,622
	$\pm 0,006$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,003$
S_{tg} (Pa.s ^{Δ})	0,802	0,661	0,0170	0,0172
_	$\pm 0,024$	$\pm 0,004$	±0,0002	±0,0001

Tableau 1 : Paramètres de matrices sol-gel à t_g pour les différents catalyseurs.

On remarque également que la nature du catalyseur modifie aussi la morphologie des gels critiques. Les valeurs de l'exposant de relaxation Δ_{tg} pour les gels en catalyse acide (HCl, HNO₃) sont plus élevées que celles des gels en catalyse basique (DABCO, Imidazole). Parallèlement, les valeurs des amplitudes de gel S_{tg} sont plus faibles en catalyse acide.

La condensation en bout de chaînes des structures nanométriques obtenues en milieu acide conduit à la formation d'amas polymériques peu ramifiés. Au contraire, la catalyse basique favorise les réactions de condensation au milieu des chaînes et ainsi la formation de structures très ramifiées et plus denses. Les Figures 3, 4 et 5 montrent de façon très nette que ces différences de morphologie s'observent non seulement pour le gel critique mais aussi pour les structures formées autour de la transition sol-gel. Les valeurs de l'exposant de relaxation décroissent après t_g vers une valeur proche de 0,2 pour les gels en catalyse basique et une valeur de l'ordre de 0,5 pour les gels en catalyse acide (Fig. 3).



Fig. 3 : Variation de l'exposant de relaxation déduit des mesures de viscoélasticité en fonction du temps de réaction normalisé par le temps de gélification pour des matrices sol-gel avec $[TMOS]_0 = 1 \text{ mol } L^{-1}$, h = 4, 25°C avec deux catalyseurs acides (HCl, HNO₃) et deux catalyseurs basiques (Imidazole, DABCO) $R_c = 0.03$.



Fig. 4 : Variation de l'amplitude de gel déduite des mesures de viscoélasticité en fonction du temps de réaction normalisé par le temps de gélification (mêmes conditions expérimentales que la Figure 3).



Fig. 5 : Variation de l'élasticité d'équilibre déduite des mesures de viscoélasticité en fonction du temps de réaction normalisé par le temps de gélification (mêmes conditions expérimentales que la Figure 3).

L'amplitude de gel (Fig. 4) ou l'élasticité d'équilibre après t_g (Fig. 5) en catalyse basique est toujours supérieure quel que soit le temps de réaction après t_g à celle en catalyse acide. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de rayons X (dimension fractale en catalyse basique supérieure à celle obtenue en catalyse acide) et sont donc directement reliés à la connectivité des réseaux formés.

3.3 Compression uniaxiale

La variation du module d'Young en fonction du temps de réaction est illustrée sur la Figure 6 pour deux gels obtenus en catalyse acide (HCl) et en catalyse basique (DMAP), à titre d'exemple.

On constate qu'aux temps longs, supérieurs à 4 jours, l'élasticité du gel en catalyse basique atteint une valeur constante plus faible que celle du gel en catalyse acide qui continue d'évoluer.



Fig. 6 : Variation du module d'Young déduit des mesures de compression uniaxiale en fonction du temps de réaction pour des gels avec $[TMOS]_0 = 1 \text{ mol } L^{-1}$, h = 4, 25°C avec un catalyseur acide (HCl) et un catalyseur basique (DMAP) $R_c = 0,001$.

4. Conclusion

La cinétique de formation et la morphologie de gels élaborés à partir de réactions catalysées d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes de silicium ont été étudiées à l'aide de mesures viscoélastiques, de diffusion de rayons X et de compression uniaxiale. Nous avons montré qu'il était possible de moduler les propriétés cinétiques et structurelles selon la nature acide ou basique du catalyseur. Dans la zone de transition sol-gel, nous avons pu déterminer des paramètres caractérisant la viscoélasticité du matériau à partir d'une expression étendue du module de relaxation au temps de gélification. L'évolution de ces paramètres est directement reliée à la connectivité des réseaux formés.

5. Références

[1] Hench, L.L., West, J.K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.*, 90, 33-72 (1990).

[2] Brinker, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 31-50 (1988).

[3] Friedrich, C.H.R., Heymann, L. Extension of a model for crosslinking polymer at the gel point. *J. Rheol.*, 32, 235-241 (1988).

[4] Muthukumar, M., Screening effect on viscoelasticity near the gel point. *Macromol.*, 22, 4656-4658 (1989).

[5] Jones, S.M., Amine catalyzed condensation of tetraethylorthosilicate. *J. Non-Cryst. Solids.*, 291, 206-210 (2001).

[6] Schaefer, D.W., Martin, J.E., Wiltzius, P., Cannel, D.S. Fractal geometry of colloidal aggregates. *Phys. Rev. Lett.*, 52, 2371-2374 (1984).

[7] Gregson, C.M., Hill, S.E., Mitchel, J.R., Smewing, J. Measurement of the rheology of polysaccharide gels by penetration. *Carbohydr. Polymers*, 38, 255-259 (1999).

Génie des procédés et des produits assisté par rhéologie

L. Choplin

Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO), 1, rue Grandville, BP 20451 - 54001 NANCY Cedex, FRANCE

1. Introduction

Au cours des dernières années, de nombreux secteurs d'applications industrielles (chimie de spécialité, pharmacie, cosmétique, agro-alimentaire, peintures...) ont évolué vers une problématique de synthèse de fonctions et de propriétés d'usage. Cette évolution a donné naissance à ce qu'il est désormais convenu d'appeler une science et non plus un art, la formulation. La formulation se situe à un carrefour de différentes disciplines qu'elle intègre : la chimie, la biochimie, la physico-chimie, la rhéologie, la science des interfaces, la science des colloïdes, ... Elle présente plusieurs facettes et est hautement pluridisciplinaire. Elle consiste à gérer de façon optimale la complexité inhérente à l'association de plusieurs constituants (ingrédients), éventuellement incompatibles, en vue d'élaborer ou synthétiser un produit ayant une (ou des) propriété(s) ou fonction(s) d'usage macroscopique(s) [agroalimentaire, thérapeutique, organoleptique, cosmétique,...]. On considère aujourd'hui que le poids économique des activités de formulation représente près de la moitié de l'ensemble des activités industrielles. Ce simple constat montre à quel point la formulation représente un domaine à forts enjeux scientifiques et industriels.

Toute activité industrielle s'appuie sur une transformation de matière et d'énergie. Cette transformation est un processus complexe dont la mise au point à l'échelle productive pose des problèmes et des défis difficiles, où se mêlent réactions chimiques, échanges de chaleur et de matière, circulations de fluides et de solides, tenue des matériaux, ... Concevoir et développer des procédés performants, respectant les exigences drastiques de fiabilité des produits fabriqués performants ou de protection de l'environnement, constitue l'objectif essentiel du génie des procédés, dont les concepts et méthodes ne sont en fait qu'une généralisation de ceux du génie chimique. La partie du génie des procédés qui concerne spécifiquement la formulation et les produits (dits formulés) s'appelle le génie de la formulation ou encore le génie des produits.

La plupart des produits formulés (produits alimentaires, produits de soins ou cosmétiques, peintures et vernis, ...) exhibent une rhéologie complexe, en ce sens qu'ils ne peuvent être caractérisés par une mesure unique de viscosité. En effet, la viscosité de ces produits est une fonction du type et de l'intensité de la sollicitation mécanique impartie, de l'échelle de temps considérée, du niveau de structuration ou d'organisation des différents éléments constitutifs du produit formulé et de l'équilibre des forces d'interaction entre ces différents éléments. D'autre part, les produits formulés doivent présenter des propriétés et fonctions d'usage ou d'application. Par exemple, dans le domaine des peintures industrielles, différentes formulations peuvent présenter des semblables. viscosités Störmer mais un comportement visqueux fort différent sur une large plage de vitesse de cisaillement, ce qui peut conditionner le choix d'une formulation en relation avec les modes d'application ou d'utilisation. Qui plus est, ces formulations doivent posséder des propriétés thixotropes bien dosées pour éviter les coulures ou traces de pinceau. Ces propriétés sont souvent obtenues grâce à la présence d'additifs, dits modificateurs de rhéologie (polymères, additifs particulaires, surfactifs, ...). Contrôler l'action de additifs, leur mode et leur protocole ces d'incorporation au cours d'un procédé d'élaboration de produits formulés est crucial pour l'obtention des caractéristiques ultimes de ces produits. Il existe des couplages forts et irréductibles entre formulation, rhéologie et génie des procédés, qu'il est fondamental d'appréhender et de maîtriser. Afin d'étudier ces couplages, nous avons développé ce qu'il est convenu d'appeler une rhéologie systémique qui s'avère être un outil méthodologique original, dont le principe repose sur une intégration de connaissances provenant de plusieurs disciplines (génie des procédés et rhéologie principalement), en fait un "macroscope" dans le sens où la rhéologie permet de rendre compte à une échelle macroscopique de phénomènes qui se produisent à une échelle microscopique, voire moléculaire.

Cette approche méthodologique participe d'un génie des procédés ou des produits assisté par rhéologie, et est complémentaire d'une approche de type rhéophysique qui consiste à analyser par des moyens et des mesures physiques autres que rhéologiques des systèmes ou milieux complexes (dont les milieux formulés), dans des conditions d'écoulement contrôlées.

2. Le Rhéo-Réacteur

Les processus de transformation de matière et d'énergie s'effectuent généralement dans des réacteurs. Dans le contexte rhéologie systémique, il s'agit d'adapter un mini-réacteur (cuve munie d'un système d'agitation-mélange) sur un rhéomètre, afin d'extraire des informations rhéologiques pertinentes pendant et au terme d'un processus de transformation. Le mini-réacteur ainsi "instrumenté" s'appelle un rhéo-réacteur. Le principe d'obtention d'informations rhéologiques dans ce rhéo-réacteur est fondé sur une analyse utilisant une analogie de Couette [1]. Elle consiste à déterminer le rayon R_i du cylindre interne d'un système Couette virtuel, ayant même hauteur L que l'agitateur, pour lequel, à vitesse angulaire de rotation donnée N, le couple généré dans la cuve (cylindrique de rayon R_e) est identique à celui généré dans le système réel cuveagitateur. La résolution des équations de conservation dans cette géométrie virtuelle pour un fluide loi de puissance conduit à :

$$R_i = R_e \left/ \left(1 + \frac{4\pi N}{n} \left(\frac{2\pi k L R_e^2}{C} \right)^{1/n} \right)^{n/2}$$
(1)

Pour une série de couples de valeurs (N, C), il s'avère que R_i est une fonction faible de l'indice d'écoulement n. Par conséquent, R_i peut être déterminé dans le cas n = 1, c'est-à-dire pour un fluide newtonien de viscosité connue.

La contrainte de cisaillement s'exprime par :

$$\tau = \frac{C}{2\pi L r^2} \tag{2}$$

et la vitesse de cisaillement (toujours pour un fluide en loi de puissance) :

$$\dot{\gamma} = N \frac{4\pi}{n} \left(\frac{R_i}{r}\right)^{2/n} / \left(1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{2/n}\right)$$
(3)

L'analyse de cette dernière équation montre que, même dans le cas d'un entrefer large, il existe une position, $r = r^*$, pour laquelle la vitesse de cisaillement est essentiellement indépendante de n, donc en fait de la rhéologie du fluide considéré. Cette valeur r^* peut donc être calculée pour le cas particulier n = 1. La vitesse de cisaillement à cette position spécifique $r = r^*$ est donc proportionnelle à $N: \dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}}N$. En fait, $K_{\dot{\gamma}}$ n'est autre que la constante de K_S de Metzner-Otto, bien connue dans le domaine de l'agitation-mélange en régime laminaire, qui jusqu'ici ne pouvait être déterminée qu'à l'aide de corrélations empiriques [2]. Pour accéder à la viscosité, il suffit donc d'effectuer le rapport de la contrainte de cisaillement évaluée à r^* à la vitesse de cisaillement également évaluée à r^* et pour n=1 à l'aide des équations précédentes. Cette analogie de Couette a également été transposée pour des tests oscillatoires de faible amplitude de déformation. Dans ce cas, le module complexe est donné par :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau}{\gamma_0} e^{i\delta} \tag{4}$$

Les modules élastique *G*' et visqueux *G*'' peuvent être calculés en connaissant les expressions de la contrainte et de la déformation γ_0 dans la géométrie de Couette virtuelle pour $r = r^*$ et n = 1. Cette déformation γ_0 est donnée par :

$$\gamma_0 = \left(\frac{R_i}{r^*}\right)^2 2\theta \left/ \left(1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^2\right) \right.$$
(5)

où θ est l'angle de déformation. Les résultats expérimentaux obtenus avec cette méthode ont montré une bonne correspondance (erreur < 5 %) des géomètries avec ceux obtenus avec conventionnelles, en régime permanent et oscillatoire et pour divers agitateurs et systèmes fluides rhéologiquement complexes [3].

Le rhéo-réacteur est cependant bien plus qu'un réacteur dans lequel il est possible d'extraire des informations rhéologiques grâce à l'analogie de Couette. En effet, l'opération unitaire de mélange est très répandue dans nombre de procédés complexes de transformation. Elle peut consister à mélanger des produits miscibles, disperser des liquides non miscibles ou des solides dans un liquide, remettre en suspension des particules solides ayant sédimenté, ... La mesure du couple *C* dans des conditions d'agitation données permet l'accès à des grandeurs macroscopiques fondamentales, telles que la puissance consommée, les temps de macromélange (t_m) et de circulation (t_c) au sein du réservoir agité :



Fig. 1 : Détermination de t_m et t_c par mesure du couple C

Elle permet également d'appréhender les démarrages ou les conditions de réhomogénéisation (en particulier lorsque les milieux sont viscoélastiques) et la détermination des conditions d'incorporation séquentielle d'additifs modificateurs de rhéologie. Ces informations sont particulièrement utiles aux formulateurs pour la transposition de protocoles de formulation. De plus, entre les différentes étapes d'une formulation, on peut insérer des analyses rhéologiques, directement au sein dudit réacteur, sans échantillonnage, qui renseignent sur les évolutions rhéologiques d'une part, structurelles d'autre part, ainsi que sur l'influence des conditions d'incorporation des différents ingrédients constitutifs d'une formulation donnée. Lorsque les additifs modificateurs de rhéologie agissent de façon plus profonde sur le milieu (réactions chimiques, modifications physiques ou physico-chimiques par exemple), le suivi rhéologique in situ peut se révéler être un outil fort intéressant pour l'étude cinétique des mécanismes mis en jeu, à condition bien entendu que la cinétique d'évolution rhéologique soit rapport relativement lente par au temps d'homogénéisation des conditions propices à la caractérisation rhéologique, t_{exp} . Si F est la fonction rhéologique que l'on cherche à suivre au cours du temps, le nombre de mutation N_{mu} défini par [4] :

$$N_{mu} = \frac{t_{\exp}}{F} \cdot \frac{\partial F}{\partial t} \tag{6}$$

ne doit pas excéder quelques pourcents. Ceci ne peut cependant être vérifié qu'a posteriori. Ce temps d'homogénéisation peut être : le temps de macromélange (s'il s'agit de disperser un réactif ou un catalyseur), le temps de mise en température dans le cas de certaines réactions chimiques (réticulation, ...) ou d'un processus de gélification. Dans ces derniers cas, les rhéo-réacteurs, de par leur taille réduite, présentent l'avantage de permettre un contrôle thermique relativement aisé. De plus, grâce à la spectroscopie mécanique à transformée de Fourier, on peut maintenant effectuer non seulement un suivi de cinétiques d'évolution rhéologique relativement rapides, mais surtout étudier celles-ci sur une plage de fréquences plutôt qu'à une fréquence unique, la fréquence fondamentale, $\omega_o = 2k\pi/t_{exp}$

où k est le nombre de cycles par mesure. Cette technique permet entre autres une détermination précise du point de gel [5,6]. Qui plus est, il est possible d'analyser l'influence des conditions d'incorporation d'additifs sur les cinétiques d'évolution rhéologique. Ceci est particulièrement utile lorsque les interactions ou associations sont induites par des déformations ou des écoulements.

2. Application à la fabrication de la crème glacée

La crème glacée est sans doute l'un des produits alimentaires les plus complexes, qui, pour être de bonne qualité, exige une formulation spécifique et des conditions de fabrication contrôlées. Les clés du procédé de opérations fabrication, génératrices de la structure des produits, sont le foisonnement et la congélation, qui classiquement ont lieu simultanément dans un échangeur à surface raclée. Afin de contribuer à la compréhension de ces deux processus et de s'affranchir des difficultés d'études au sein de tels échangeurs, nous proposons de découpler en deux étapes successives le foisonnement et la congélation du mix [7] et de les étudier dans un rhéo-réacteur, doté d'accessoires spécifiques pour ces deux processus (Fig. 2).



Fig. 2 : Rhéo-réacteur pour le foisonnement et la congélation du mix

L'agitateur utilisé est un ruban hélicoïdal (RH : L = 42 mm, R = 22 mm). La cuve de 100 mL est installée sur un RFS II (Rheometric Scientific, USA). Une tige à embout de métal poreux (pores de 25 µm) permet l'injection de gaz (N₂) sous forme de fines bulles. Un débit constant de gaz est assuré par un contrôleur de débit massique.

Nous avons étudié trois mix (formulations de base) dont les ingrédients sont présentés dans le Tableau 1. Ces ingrédients sont mélangés et pasteurisés à 60°C pendant 30 minutes, puis homogénéisés en deux étapes à 18 et 7 MPa. Les mix sont ensuite refroidis à 4°C et stockés à cette température au moins 8h avant leur utilisation pour leur maturation.

Les mix, émulsions de globules gras de taille moyenne inférieure à 1 μ m (mesurée par granulométrie laser), sont des fluides rhéofluidifiants dont la courbe d'écoulement obéit au modèle de SISKO [8] :

$$\eta_{mix} = \eta_{\infty} + k\dot{\gamma}^{n-1} \tag{7}$$

	Α	В	С
Extrait sec dégraissé de lait	11	11	11
(ESDL)			
Matière grasse laitière	12	12	12
Saccharose	15	15	15
Gomme guar	0,15	0	0
Gomme xanthane	0	0,15	0
Tween 80	0,1	0,1	0,1
Mono et diglycérides	0,1	0,1	0,1
d'acides gras			
Eau déionisée	61,65	61,65	61,8

Tableau 1. Formulation des mix en % massique.

La Figure 3 montre la correspondance entre les mesures effectuées en rhéo-réacteur (RH) et celles obtenues en géométrie conventionnelle de type double Couette.



Fig. 3 : Rhéogramme du mix A, à 4°C. Les paramètres du modèle de Sisko sont $\eta_{\infty} = 0,10$ Pa.s., k = 0,851 Pa.s.ⁿ et n = 0,32.

La Figure 4 présente les courbes d'écoulement des 3 mix. Le comportement visqueux est de toute évidence fortement déterminé par le type et la concentration de stabilisant (gommes guar et xanthane).



Fig. 4 : Rhéogrammes des mix A, B et C à 4°C. Il en est de même du comportement viscoélastique :



Fig. 5 : Spectres mécaniques des mix A et B à 4°C, $\gamma = 0.01$.

Dans le rhéo-réacteur, les mix sont aérés à 4°C avec un débit d'azote de 20 mL/min jusqu'à 100 % de foisonnement, ce qui correspond à une fraction volumique de gaz ϕ de 0,5. Les vitesses de rotation (de la cuve) pendant le foisonnement sont de 400 et 600 tr/mn et correspondent à des vitesses de cisaillement effectives de 140 et 210 s⁻¹.

Le mix aéré n'est pas une mousse au sens conventionnel du terme puisque la fraction volumique d'air ne dépasse pas 0,6. De ce fait, nous pouvons considérer que les bulles d'air sont sphériques et suffisamment dispersées pour que leurs interactions soient négligeables. La variation de la viscosité en fonction de la fraction volumique de phase dispersée dans un système dilué proposée par Taylor, en étendant le résultat d'Einstein à des particules légèrement déformables, est :

$$\eta_{mousse} = \eta_{mix} \left[1 + \frac{1 + 5\lambda/2}{1 + \lambda} \phi \right]$$
(8)

où η_{mix} est la viscosité de la phase continue, λ est le rapport entre la viscosité de la phase dispersée et celle de la phase continue et ϕ la fraction volumique d'air. Dans le cas d'une mousse, λ est négligeable et l'équation antérieure se réduit à :

$$\eta_{mousse} = \eta_{mix} (1 + \phi) \tag{9}$$

Ce résultat prédit l'augmentation linéaire de la viscosité d'une dispersion de bulles dans un liquide. Cependant, comme pour le cas de sphères rigides, ce résultat n'est valable qu'à faibles concentrations. Nous avons représenté (Fig. 6) les variations de η_{rel} en fonction de ϕ , pour le mix A, ainsi que l'équation empirique de Maron-Pierce [9] :

$$\eta_{rel} = \eta_{sp} + 1 = \frac{\eta_{mousse}}{\eta_{mix}} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \tag{10}$$

Dans cette équation, ϕ_m est la fraction de solide (sphères) pour une compacité maximale, elle est égale à 0,68 pour une distribution de taille étroite et à 0,72 pour une large distribution de taille.

Nos résultats montrent une légère déviation de l'équation de Taylor simplifiée, jusqu'à une valeur de ϕ proche de 0,45. Au delà, la viscosité augmente de façon marquée, ce qui pourrait suggérer que dans les conditions hydrodynamiques prévalant dans le rhéo-réacteur, les interactions bulle-bulle deviennent importantes lorsqu'on approche 100 % de foisonnement.



Fig. 6 : η_{rel} vs. ϕ , pour le foisonnement de mix A avec RH. Vitesses de cisaillement effectif de 70 à 220 s⁻¹.

L'influence de la vitesse d'agitation sur le temps de foisonnement (temps nécessaire pour atteindre 100% de foisonnement) est présentée Figure 7. Le suivi visuel au cours du temps a par ailleurs montré que les mousses qui sont fabriquées à 400 tr/min présentaient des bulles plus grandes et un crémage important, alors qu'à 600 tr/min, les bulles sont plus petites et les mousses semblaient plus stables.



Fig. 7. Foisonnement du mix A à 400 et 600 tr/min et du mix B à 600 tr/min avec RH.

Cette tendance est confirmée par le suivi rhéologique du mix B aéré en mode oscillatoire (Fig. 8). On observe effectivement une variation très importante du module élastique G' de la mousse fabriquée à 400 tr/min au cours des 5 premières minutes, alors que le module complexe reste constant pour les deux mousses (non montré sur la figure). On observe donc une destabilisation (crémage) nette de la mousse fabriquée à plus faible vitesse d'agitation. Les paramètres de procédé ont donc une influence directe sur la taille des bulles, ce qui modifie alors le temps de foisonnement et la qualité de la mousse. Par ailleurs, l'effet du type de stabilisant sur le temps de foisonnement (Fig. 7) est remarquable, ce qui montre l'importante influence de la viscosité (et donc de la formulation) de la phase continue sur la création et la dispersion de bulles sous l'effet de cisaillement [10].

La congélation est provoquée par refroidissement progressif du mix aéré à l'aide d'un cryo-thermostat, selon le protocole suivant : pendant que la température diminue, la cuve est en rotation à une vitesse générant une vitesse de cisaillement effective de $25s^{-1}$; périodiquement, l'action de macromélange est stoppée afin de permettre l'obtention d'un spectre mécanique du milieu (dans le domaine de viscoélasticité linéaire : 1 % de déformation). Ce protocole permet de suivre in situ l'évolution de la structure du milieu pendant le refroidissement et la congélation. Comme les modules G' et G'' sont essentiellement indépendants de la fréquence dans la plage expérimentale examinée (0,1 – 100 rad/s), nous avons choisi de suivre l'évolution desdits modules à une fréquence de 10 rad/s, permettant leur rapide détermination. La Figure 9 montre l'évolution de ces modules, ainsi que l'évolution de la température moyenne dans la cuve.



Fig. 8 : Suivi du module élastique G' du mix B aéré à 400 et 600 tr/min.

Jusqu'à -3°C, les modules n'évoluent pratiquement pas. La cristallisation (nucléation et croissance) commence aux environs de -3°C et est accompagnée d'une augmentation substantielle de température en raison de son exothermicité. La cinétique de cristallisation peut être divisée en deux étapes : une augmentation brutale (en moins d'une minute) des modules de deux ordres de grandeur, suivie d'une augmentation plus lente d'un ordre de grandeur pendant environ 30 minutes. Lorsque la température atteint de nouveau -3°C, le module élastique croît plus vite que le module visqueux.

Même si les conditions de refroidissement et congélation ne représentent pas nécessairement celles prévalant dans un procédé réel, un tel suivi rhéologique in situ est particulièrement intéressant pour évaluer comment la cinétique de congélation, le nombre et la taille des cristaux (et par conséquent la qualité de la crème glacée) peuvent être influencés par les conditions opératoires pour une formulation donnée [11].



Fig. 9 : Evolution des modules élastiques et visqueux pendant le refroidissement et la congélation d'un mix aéré $(\omega = 10 \text{ rad/s}; 1\% \text{ de déformation})$

Références

[1] Aït-Kadi, A., P. Marchal, L. Choplin, A.S. Chrissemant, M. Bousmina, *Can. J. Chem. Eng.*, 80, 1166 (2002).

[2] Brito de la Fuente, E., J.C. Leuliet, L. Choplin, P.A. Tanguy, *A.I.Ch.E. Symp. Series*, 286, 28 (1992).

[3] Choplin, L., P. Marchal, Ann. Trans. Nordic Rheol. Sec, 7, 5 (1999).

[4] Winter, H.H., P. Morganelli, F. Chambon, *Macromolecules*, 21, 532 (1988).

[5] In, M., R.K. Prudhomme, *Rheol. Acta*, 32, 556 (1993).

[6] Doublier, J.L., S. Durand, J. Lefebvre, *Proc. XIIIth Int. Congr. on Rheology* (A. Aït-Kadi et al. eds), 843 (1996).

[7] Windhab, E., S. Bolliger, *Evr. Dairy Magazine*, 7, 28 (1995).

[8] Barnes, H.A., J.F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier Ed., Amsterdam (1989).

[9] Carreau, P.J., D. De Kee, R.D. Chhabra, *Rheology of Polymeric Systems*, Verlag Ed., Munich (1997).

[10] Djelveh, R., J.B. Gros, J.F. Cornet, *Chem. Eng. Sci.*, 53, 3157 (1998).

[11] Hartel, R.W., *Trends Food Sci. Technol.*, 7, 315 (1996).

Rhéologie et transformation des polymères consacrées à l'innovation chez ARKEMA

D. Silagy

ARKEMA - CERDATO - Route du Rilsan® - 27470 Serquigny - FRANCE

Résumé : L'innovation est l'un des axes stratégiques de la R&D d'ARKEMA. Parmi les voies d'innovation qui existent dans le domaine des polymères techniques, l'association des polymères entre eux par le procédé de coextrusion occupe une place prépondérante. Malgré la maturité affirmée du procédé de coextrusion et les nombreux outils rhéologiques qui existent pour le maîtriser, la complexité des cahiers de charges applicatifs conduit à des solutions innovantes de plus en plus exigeantes en terme de maîtrise de la rhéologie des nouveaux polymères. Le présent article illustre quelques cas récents qui retracent la mise au point de nouveaux polymères d'ARKEMA dans le domaine de la coextrusion-soufflage de corps creux et dans des procédés élongationnels, tels que le cast-film et le soufflage de gaine, et qui témoignent de l'importance de la compréhension et de la prédiction des phénomènes d'instabilité d'interface ou des limites d'étirabilité à l'état fondu.

Mots-clé : Rhéologie, Coextrusion, Etirage, Cast Film, Soufflage de Gaine, Instabilité

1. Introduction

L'innovation est l'un des axes stratégiques de la R&D d'ARKEMA. Parmi les voies d'innovation qui existent dans le domaine des polymères techniques, l'association des polymères entre eux par le procédé de coextrusion occupe une place prépondérante. Malgré la maturité affirmée de ce procédé de transformation et les nombreux outils rhéologiques existant pour le maîtriser, la complexité des cahiers de charges applicatifs conduit à des solutions innovantes de plus en plus exigeantes en terme de maîtrise de la rhéologie des nouveaux polymères. Le présent article retrace quelques cas récents qui illustrent la mise au point de nouveaux polymères d'ARKEMA, dans le domaine de la coextrusion soufflage de corps creux et dans des procédés élongationnels, tels que le cast-film et le soufflage de gaine.

2. Le développement des nouveaux polymères face aux phénomènes d'instabilités d'interface en coextrusion

La coextrusion consiste à associer des polymères de propriétés complémentaires afin d'obtenir une structure multicouche qui puisse répondre à un cahier des charges donné. Ce procédé est particulièrement développé dans le les applications pour lesquelles il est nécessaire d'associer résistance mécanique, propriété d'imperméabilité aux fluides et des propriétés de résistance thermique, chimique ou au vieillissement extérieur. C'est le cas, par exemple, dans le domaine de l'emballage alimentaire où il est courant d'associer une polyoléfine (polyéthylène ou polypropylène) à un polymère barrière à l'oxygène (polyamide ou EVOH) afin d'obtenir un film ou une feuille multicouche. C'est également fréquent dans le domaine de l'automobile, pour lequel il est courant d'associer une polyoléfine (polyéthylène haute densité) et un polymère barrière aux essences (EVOH), afin d'obtenir un réservoir essence multicouche.

La Figure 1 montre qu'il est extrêmement rare de pouvoir associer directement des polymères aux propriétés intrinsèques complémentaires sans utiliser de liant de coextrusion, dont le rôle consiste essentiellement à générer de l'adhésion entre les différentes couches. Cette raison, alliée aux exigences toujours plus fortes des applications, tant sur le plan technique, qu'économique conduit à des structures dont le nombre de couches atteint couramment 5, 6, 7, pour aller jusqu'à 11 couches.

PE	с		_							
PP	EVA LOTRYL*	LOTRYL	O : Nexiste pas C : Compatible : pas besoin de liant							
PS	EVA" LOTRYL"	EVA LOTRYL*								
PVC	EVA" LOTRYL"	LOTRYL	LOTRYL	LO TRYL						
PA	OREVAC	OREVAC LOTADER	OREVAC	OREVAC	0		_			
EVOH	OREVAC	OREVAC	OREVAC	OREVAC	OREVAC	с				
PV DC	EVA" LOTRYL"	LOTRYL	LOTRYL	LO TRYL	LOTRYL	o	0			
PET	LOTRYL	LOT RYL	LOTRYL	LO TRYL	0	с	OREVAC	0]	_
PC	LOTRYL	LOTRYL	LOTRYL	LO TRYL	o	OREVAC	OREVAC	o	LO TRYL	
Coextrusion	EVA	PE	PP	PS	PVC	РА	EVOH	PVDC	PET	PC

Fig.1 : Tableau des compatibilités des polymères en coextrusion

Les propriétés qu'il est nécessaire d'apporter dans une structure multicouche sont très souvent liées directement à l'épaisseur des couches de polymères. Dans des structures multicouches dans lesquelles l'épaisseur d'une couche peut être de l'ordre de quelques dizaines de microns, il est donc extrêmement important de contrôler avec précision l'uniformité de chacune des couches individuellement. L'une des principales difficultés que présente le procédé de coextrusion sont les instabilités d'interface, qui se manifestent par une fluctuation périodique des épaisseurs de chaque polymère. La Figure 2 illustre ce phénomène qui peut se produire dans la plupart des procédés classiques dans lesquels la coextrusion est rencontrée (cast-film, soufflage de gaine, soufflage de corps creux, feuille calandrée, tube....).



Fig. 2. Illustration du phénomène d'instabilité d'interface en technologie de coextrusion de feuille (a) (vue de dessus) et de soufflage de corps creux (b)

La modélisation de ce phénomène a été abondamment étudiée au cours des dernières décennies [1-5].

Un premier type d'approche consiste à calculer le profil de vitesse de l'écoulement multicouche en effectuant l'hypothèse d'un écoulement de Poiseuille multifluide [6]. La forme du profil de vitesse, et en particulier la convexité à l'interface, permet de définir un critère de stabilité, comme l'illustre la Figure 3.



Fig. 3 : Critère de stabilité/convexité d'après [6]

Valette [5] montre les limitations de ce critère, au caractère par ailleurs extrêmement opérationnel, en faisant une approche de la stabilité linéaire asymptotique d'un tel écoulement, lorsqu'un comportement viscoélastique des polymères est pris en compte. Cette limitation peut être levée en prenant en compte le caractère convectif du phénomène d'instabilité de coextrusion, en introduisant la notion de taux d'amplification spatiale, mais l'utilisation opérationnelle d'une telle approche est difficile dans un contexte industriel.

En définitive, la richesse de ces travaux est d'étayer d'une part l'extrême complexité du phénomène d'instabilité de coextrusion et d'en définir les facteurs clés pour le concepteur de polymères :

- la rhéologie, et en particulier la viscoélasticité des polymères utilisés.
- la géométrie de l'outillage dans lequel se déroule l'écoulement, afin de prendre en compte la dépendance spatiale du développement des instabilités.

L'exposé oral de la présente conférence illustrera comment utiliser de façon pratique ces notions pour la mise au point d'un nouveau polymère d'ARKEMA qui entre dans la composition d'une structure multicouche innovante. Nous montrons en particulier les limitations d'un telle approche vis à vis du mode de caractérisation rhéologique du polymère. Nous montrerons également l'importance du passé thermomécanique sur les prédictions des instabilités, ce que les modèles actuels ne prennent pas encore en compte.

3. Le développement de nouveaux polymères face aux limites d'étirabilité dans les procédés élongationnels

Au cours des dix dernières années, ARKEMA a consacré un effort significatif à la compréhension des limites d'étirabilité de ses polymères dans les procédés élongationnels. Ce travail nous a permis de mettre au point de nouveaux produits, par exemple dans le domaine du soufflage de gaine avec les Films Kynar[®], et d'améliorer très significativement la processabilité de nos polyoléfines fonctionnelles (Lotader[®], Lotryl[®] et Orevac[®]) dans le procédé d'extrusion-couchage.

Il existe deux types de limitations dans les procédés élongationnels:

- les instabilités d'étirage qui se manifestent par des fluctuations périodiques de la géométrie du film au-delà de conditions d'étirage critiques;
- la rupture d'extrudat qui se manifeste également au-delà de conditions d'étirage critiques.

Ces deux types de limitations peuvent être rencontrés dans trois technologies de transformation importantes:

- le cast-film;
- le soufflage de gaine;
- -l'extrusion-couchage.

Nous allons illustrer au cours du présent exposé l'utilisation de la modélisation dans ces procédés pour la mise au point de nos polymères.

3.1 Le cast-film

Le cast-film consiste à extruder un polymère fondu à travers une filière plate, à l'extruder dans l'air sur une courte distance et à le refroidir brutalement sur un rouleau thermostaté. Au cours de l'étirage, on peut observer un rétrécissement latéral ainsi qu'une diminution inhomogène de la section du polymère, comme cela est schématisé sur la Figure 4.



Fig. 4: Schéma du procédé de cast-film.

Plusieurs modèles théoriques de complexité croissante ont été établis dans la littérature [7-12]. Les modèles 1D (newtonien et viscoélastique) permettent d'utiliser la méthode de stabilité linéaire afin de prédire le phénomène d'instabilité d'étirage. Cette approche permet ainsi d'établir des cartes de stabilité de l'étirage, à partir de nombres adimensionnels, comme cela est décrit Figure 5. Le taux d'étirage Dr est le rapport entre la vitesse de ligne et la vitesse d'extrusion du polymère. Le nombre de Deborah De est le rapport d'un temps de relaxation caractéristique du polymère sur un temps caractéristique du procédé, qui est généralement le temps pendant lequel a lieu l'étirage. L'approche de Silagy et al. [10] est la première qui permette de prendre en compte simultanément les fluctuations d'épaisseur et de largeur. Elle confirme que les polymères de niveau de viscoélasticité élevée sont plutôt sujets au phénomène de casse, alors que ceux qui sont faiblement viscoélastiques vont plutôt générer des instabilités d'étirage.



Fig. 5: Limites d'étirabilité pour le procédé de cast-film dans un plan (*Dr*, *De*).

L'intérêt d'une telle approche pour l'industriel est qu'elle permet de rassembler les limitations du procédé sur une seule figure, tout en réduisant le nombre important de paramètres procédé à seulement deux nombres adimensionnels. Elle permet également de mettre en évidence des zone de stabilités inattendues, pour des nombres de Deborah compris entre 0,015 et 0,02, comme le montre la Figure 5.

Nous allons voir maintenant comment cette approche a pu être étendue au procédé de soufflage de gaine.

3. 2 Le soufflage de gaine

Le procédé de soufflage de gaine est utilisé intensément dans la production de films minces, mono ou multicouches, dans lesquels ARKEMA développe beaucoup de ses polymères techniques, comme les polymères fluorés (PVDF), les copolyamides, certains alliages de polyamides et de polyoléfines ou les polyoléfines fonctionnelles. Dans ce procédé, le polymère fondu est extrudé à travers une filière annulaire pour former une paraison, qui est simultanément étirée dans le sens longitudinal à l'aide de rouleaux et dans le sens transversal grâce à un soufflage d'air. Le film est ensuite refroidi et enroulé comme le schématise la Figure 6.



Fig. 6 : Schématisation du procédé de soufflage de gaine

Plusieurs travaux de recherche nous ont permis de contribuer à la modélisation du procédé et à établir des relations entre les propriétés du film et les conditions d'étirage et de refroidissement [13,14]. Plus récemment, Laffargue et al. [15] ont travaillé à la réécriture du modèle pour pouvoir y appliquer la méthode de stabilité linéaire développée en cast-film. Ce travail met en évidence la multiplicité des instabilités que l'on peut rencontrer dans le procédé de soufflage de gaine, mais permet de décrire quantitativement les deux principaux types d'instabilité d'étirage que sont la Draw Resonance et l'instabilité hélicoïdale.

Cette approche permet, comme dans le procédé de cast-film, d'établir des courbes de stabilité de l'étirage du procédé, comme l'illustre la Figure 7, dans un plan *Dr* (taux d'étirage) en fonction du *Bur*

(taux de gonflage, défini comme le rapport entre le rayon de la bulle et le rayon initial de la filière annulaire).



Fig. 7 : Exemple de courbe de stabilité obtenue expérimentalement avec un LLDPE (a) et comparaison avec le modèle (b), d'après [15].

Une telle approche met en évidence une région stable inattendue pour les taux de gonflage compris entre 2,2 et 2,6 et extrêmement dépendante du gradient de refroidissement de la bulle.

L'exposé oral de la présente conférence illustrera la façon d'exploiter ces résultats pour la mise au point de nouveaux produits d'ARKEMA, les films Kynar[®]. Ces films sont réalisés à partir d'un polymère fluoré, le PVDF, dont la rhéologie faiblement viscoélastique est propice à l'établissement du phénomène d'instabilités d'étirage dans ce procédé. Nous verrons comment la modélisation des écoulements qui ont lieu dans ce procédé de transformation a permis de contourner cette difficulté.

4. Conclusions

Développer des matériaux innovants à partir de procédés de transformation classiques, souvent vieux de plus de 50 ans et mis au point pour les polyoléfines, nécessite d'en connaître finement les enjeux et les limitations. Ainsi, le producteur de matière première doit concevoir la rhéologie de ses nouveaux polymères à partir de méthodes peu conventionnelles qui conduisent parfois à la mise au point de protocoles originaux. Malgré la complexité et la richesse des approches thermomécaniques décrites dans les quelques exemples de la présente communication, les perspectives de progrès dans ce domaine sont encore nombreuses. On citera par exemple le couplage entre passé thermomécanique et prédiction des limites d'étirabilité, récemment abordé dans le domaine de l'extrusion-couchage par Bourrigaud et al. [16]. Une autre perspective est de prendre en compte le caractère multimatériaux du procédé de coextrusion aux prédictions de limites d'étirabilité, en se basant par exemple sur les récents modèles développés par Gamache et al. [17].

Références

[1] Laure, P., Le Meur H., Demay, Y., Saut, J. C., Scotto, S., Linear stability of multiplayer plane Poiseuille flows of Oldroyd-B fluid, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 71, 1-23 (1997).

[2] Brevdo, L., Laure, P., Dias, F., Bridges, T. J., Linear pulse structure and signaling in film flow on an inclined plane, *J. Fluid Mech.*, 396, 37-71 (1999).

[3] Ganpule, H.K., Khomami, B., The effect of viscoelastic properties on interfacial instabilities in superposed pressure driven channel flows, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 80, 217-249 (1999).

[4] Ganpule, H.K., Khomami, B., An investigation of interfacial instabilities in the superposed channel flow of viscoelastic fluids, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 81, 27-69 (1999).

[5] Valette, R., Etude de la stabilité de l'écoulement de Poiseuille de fluide viscoélastiques. Application au procédé de coextrusion de polymeres, *Thèse de Doctorat*, Ecole des Mines de Paris (2001).

[6] Charru, F., Fabre, J., Long waves at the interface between two viscous fluids, *Phys. Fluids*, 6, 1223-1235 (1994).

[7] Pearson J. R. A., *Mechanical Principles of Polymers Melt Processing*, (Pergamon Press, 1966).

[8] D'Halewyn S., Agassant J.F., Demay, Y., *Polym. Eng. Sci.*, 30, 335-340 (1990).

[9] Barq, P., Haudin J.-M., Agassant J.F., Bourgin P., *Int. Poyml. Proc*, 9, 350 (1994).

[10] Silagy D., Demay, Y., Agassant J.F., Study of stability of the film casting process, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1614-1625 (1996).

[11] Silagy, D., Demay, Y., Agassant, J.F., J. Non-Newt. Fluid Mech, 79, 563-583 (1998).

[12] Agassant, J.F., Demay, Y., Sollogoub, C., Silagy, D., Cast film extrusion; an overview of experimental and theoretical approaches, *Int. Polym. Proc.*, 20, 136-148 (2005).

[13] André, J.M., Modélisation thermomécanique et structurale du soufflage de gaine de polyéthylène, *Thèse de doctorat*, Ecole des Mines Paris (1999).

[14] Bellet, G., Relations structure-propriétés optiques et mécaniques de films de Polyéthylène basse densité linéaire mis en œuvre par soufflage de gaine, *Thèse de doctorat*, Ecole des Mines de Paris (1999).

[15] Laffargue, J., Demay, Y., Agassant, J.F., Investigation of bubble instabilities in film blowing process, *Int. Polym. Proc.*, 17, 347-353 (2002).

[16] Bourrigaud, S., Marin, G., Dabas, V., Dupuy C., Silagy, D., The Dr-De diagram: a useful tool for coating applications, à paraître dans *Polym. Eng. Sci.*

[17] Gamache, E., Détermination de la biréfringence en ligne et modélisation du procédé de soufflage de gaines multicouches, *Thèse de doctorat*, Ecole Polytechnique de Montreal (2004).

Du quasi-statique au dynamique rapide avec un unique moyen d'essai

G. Gary

CNRS UMR 7649 - LMS, Ecole Polytechnique 91128, Palaiseau Cedex

Résumé : On rappelle le principe de la mesure de forces et de déplacements au moyen de barres. Une méthode fondée sur l'utilisation de mesures redondantes est ensuite présentée et illustrée par son application à un chargement dynamique expérimental simple. Cette méthode permet une durée de mesure illimitée et couvre donc un domaine qui va du quasi-statique à celui des barres de Hopkinson.

Mots-clé : Dynamique, Quasi-statique, Mesure, Ondes, Barres

1. Introduction

Qui n'est pas familier des essais dynamiques peut s'étonner de l'utilisation très répandue de machines d'essai constituées de barres. La première raison est la qualité des mesures qu'elles permettent lorsque ne peuvent plus être négligés les effets transitoires dans la machine.

On s'en convainc facilement en considérant l'essai dit du « puits de chute » dans le cas extrême où le dépouillement de cet essai « dynamique » est fondé sur des hypothèses quasi-statiques : homogénéité des champs mécaniques dans l'impacteur. Un exemple particulier [1] montre que les résultats sont vrais « en moyenne » mais que les écarts à la moyenne, dont l'amplitude peut être de l'ordre de cette valeur, ne sont négligeables que lorsqu'on se rapproche des conditions quasi-statiques : temps de montée allongés, fréquences de vibrations du système élevées devant la durée de l'essai...

La prise en compte explicite de la propagation des ondes dans la machine d'essai est la condition première d'obtention de mesures de qualité et l'utilisation de machines unidimensionnelles, constituées de barres, rend cette prise en compte relativement aisée.

2. Mesures à une barre

Dans le cas très particulier d'une onde longitudinale se propageant suivant l'axe d'une barre élastique libre de contraintes latérales et considérée comme unidimensionnelle, on montre facilement [2] la proportionnalité entre trois grandeurs mécaniques attachées à un point de la barre : contrainte σ , déformation ε et vitesse particulaire v.

 $\sigma = E\varepsilon$ (élasticité linéaire)

$v = -c\varepsilon$ (onde unidimensionnelle)

où E est le module d'Young du matériau et c la célérité des ondes considérées.

Des lois de propagation, on déduit également que la connaissance de ces grandeurs à l'instant t en un point d'abscisse x est équivalente à celle de la même grandeur en un point y au temps t+(y-x)/c. La plus simple application est l'essai dit « block-bar ». Il s'agit d'une barre chargée à une extrémité O et équipée d'un jauge de déformation en un point A situé à une distance l de l'extrémité chargée.

La mesure en A de la déformation ε , facile d'accès avec l'utilisation d'un jauge de déformation, permet de connaître la force et le déplacement au point O :

$$F = S\sigma_0(t) = SE\varepsilon_0(t) = SE\varepsilon_A(t - l/c)$$
(1)

$$\delta(t) = \int_{0}^{t} -c\varepsilon_{O}(t)dt = \int_{0}^{t} -c\varepsilon_{A}(t-l/c)dt$$
(2)

L'onde est quasi plane au point A situé à quelques diamètres de O, ce qui n'est pas le cas en O. On n'a donc qu'une mesure axiale moyenne (force résultante, déplacement moyen).

La principale limitation du système est la durée de mesure qui n'est plus possible lorsqu'une onde (inconnue) réfléchie au bout de la barre vient se superposer à l'onde utilisée pour la mesure. La durée de mesure est donc limitée par le temps de parcours de l'onde du point de mesure au bout du système et retour.

3. Mesures à deux barres

La mesure à deux barres (dont la configuration classique est celle des barres de Hopkinson ou SHPB) [3,4] n'est autre que l'addition d'une deuxième mesure du même type que la précédente et indépendante de cette dernière (Fig. 1).



Fig. 1. Schéma des barres de Hopkinson

On place une éprouvette entre deux barres (dites chargement entrante et sortante). Le doit « traverser » une barre (la barre entrante) et on doit mesurer l'onde qu'il produit (dite incidente) puis les ondes induites par la présence de l'éprouvette, dites réfléchie (dans la barre entrante) et transmise (dans la barre sortante). La barre sortante fonctionne comme le block-bar. Pour la barre entrante, on doit faire en sorte que les ondes incidente et réfléchie ne se superposent pas. Ensuite, après transport, on ajoute algébriquement la contribution de chacune. On a ainsi construit une machine qui mesure force et déplacement de chaque côté de l'éprouvette. On imagine aisément comment la durée de mesure est limitée de façon analogue au cas du block-bar.

La méthode souffrait à l'origine de quelques autres limitations qui sont seulement évoquées ici : adaptation des barres à l'amplitude des efforts et des déplacements à mesurer, conduisant à l'utilisation de barres viscoélastiques pour les efforts faibles – prise en compte du caractère tridimensionnel des barres pour un transport précis : dispersion des ondes. Ces limitations sont aujourd'hui maîtrisées [5 - 10].

4. Durée de mesure illimitée

4.1 Formulation du problème

La limitation de durée a un statut particulier. A moins d'utiliser de très longues barres, elle laisse un domaine presque inaccessible à la mesure en deçà des barres de Hopkinson (en termes de vitesse de chargement et en termes de vitesse de déformation lorsqu'on étudie le comportement d'un échantillon) et au delà des machines d'essai quasi-statiques dites rapides.

Nous avons indiqué au paragraphe précédent que la mesure effectuée sur chaque barre était indépendante. La généralité de l'approche n'est donc en rien réduite si on considère, dans la suite, le cas d'une seule barre.

L'idée de s'affranchir de cette limite date de 1977 [11]. Une formule itérative, tenant compte de la connaissance du transport de proche en proche, fondée sur deux mesures en deux points distincts, permet un calcul des efforts et des déplacements sur une longue durée. Il faut noter à ce propos qu'un bout libre peut constituer un point de mesure (où $\varepsilon(t)=0, \forall t$). Toutefois, la méthode fournit des résultats rapidement bruités, puis instables. Elle n'est en effet pas correcte, dans le domaine temporel, même lorsqu'elle prend en compte la dispersion dans chaque transport élémentaire [12].

Le passage au plan fréquentiel complexe, par transformée de Fourier, conduit au contraire à une formule exacte.

On utilise la transformée de Fourier définie par :

$$\widetilde{g}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt$$

La transformée inverse est donnée par :

$$g(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \widetilde{g}(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

Ainsi, si on considère une onde ascendante se propageant suivant l'axe de la barre, la composante axiale de la déformation $\mathcal{E}_{asc}(x,t)$ peut être exprimée de la façon suivante où $\tilde{\mathcal{E}}$ représente la composante fréquentielle de la transformée de Fourier :

$$\varepsilon_{asc}(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \widetilde{\varepsilon}_{asc}(\omega) e^{i\left[\omega t - \xi(\omega)x\right]} d\omega \qquad (3)$$

De même pour l'onde descendante :

$$\varepsilon_{des}(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \widetilde{\varepsilon}_{des}(\omega) e^{i\left[\omega t + \xi(\omega)x\right]} d\omega \qquad (4)$$

 $\xi = \xi(\omega)$ est la relation entre le nombre d'onde ξ et la pulsation ω , qui décrit la propagation de chaque composant de la fréquence. Elle est solution des relations de dispersion [7,9]. Dans le cas des barres viscoélastiques, le nombre d'onde est une fonction complexe [13]. Considérons deux points A et B d'abscisses *a* et *b*. De (3) et (4), on déduit :

$$\widetilde{\varepsilon}_{ascB}(\omega) = \widetilde{\varepsilon}_{ascA}(\omega)e^{-i\xi(\omega)(b-a)}.$$
(5)

On écrit une formule semblable pour l'onde descendante. On utilise ensuite le fait que la déformation en un point est la somme des déformations associées aux ondes montante et descendante. Par exemple, en A et B :

$$\widetilde{\varepsilon}_{A}(\omega) = \widetilde{\varepsilon}_{ascA}(\omega) + \widetilde{\varepsilon}_{desA}(\omega),
\widetilde{\varepsilon}_{B}(\omega) = \widetilde{\varepsilon}_{ascB}(\omega) + \widetilde{\varepsilon}_{desB}(\omega).$$
(6)

On en déduit alors un couple de formules montrant que les ondes montante et descendante peuvent être obtenues en tout point de la barre. Pour le cas particulier d'une extrémité d'abscisse 0, elles s'écrivent :

$$\widetilde{\varepsilon}_{ascO}(\omega) = \frac{\widetilde{\varepsilon}_{B}(\omega)e^{-i\xi(\omega)a} - \widetilde{\varepsilon}_{A}(\omega)e^{-i\xi(\omega)b}}{e^{-i\xi(\omega)(b-a)} - e^{-i\xi(\omega)(b-a)}}$$
(7)
$$\widetilde{\varepsilon}_{desO}(\omega) = \frac{\widetilde{\varepsilon}_{A}(\omega)e^{-i\xi(\omega)b} - \widetilde{\varepsilon}_{B}(\omega)e^{-i\xi(\omega)a}}{e^{-i\xi(\omega)(b-a)} - e^{-i\xi(\omega)(b-a)}}$$
(8)

4.2 Difficultés du problème et solutions

Les principaux résultats présentés dans les paragraphes suivants (4.2 et 4.3) sont tirés de [14]. La résolution numérique de l'une ou l'autre de ces équations n'est pas immédiate : elle a en effet de nombreux pôles réels chaque fois que le dénominateur s'annule, ce qui correspond à toutes les ondes de période multiple du temps de parcours entre les deux points de mesure [15]. Ce problème est mathématiquement soluble en suivant un chemin d'intégration dans le plan complexe. Toutefois, cette solution totalement exacte et satisfaisante pour des mesures non bruitées s'avère sensible au bruit de mesure (Fig. 2).



Fig. 2. Influence du bruit sur le signal reconstruit, à partir de **deux points de mesure**, au bout entrant d'une barre de longueur *l* percutée par un impacteur de longueur 0,8 *l*.

Avec au moins trois points de mesure, l'utilisation de la méthode du maximum de vraisemblance (dont la méthode des moindres carrés est un cas particulier) permet de résoudre ce problème (Fig. 3).

On s'aperçoit cependant que pour des très longues durées de mesure, lorsqu'on s'approche de la situation quasi-statique, la méthode doit être stabilisée par une mesure de vitesse (ou de déplacement) à basses fréquences. Une explication mathématique est l'inévitable légère variation du zéro électrique de la mesure au cours de l'essai. On conçoit toutefois, avec un raisonnement plus physique, qu'une mesure de déplacement ne puisse être accessible dans toutes les conditions à partir de mesures de déformation.



Fig. 3. Influence du bruit sur le signal reconstruit, à partir de **trois points de mesure**, au bout entrant d'une barre de longueur l percutée par un impacteur de longueur 0,8 l.

Cependant, avec au moins trois mesures de déformation et une mesure de déplacement à basses fréquences, la méthode n'a pas de limitation de durée. Pourvu que seul soit activé le premier mode solution des relations de dispersion (ce qui est le cas pour les barres de dimensions habituelles dans le domaine où les jauges sont préservées) la méthode est utilisable. Elle nécessite impérativement que soient connues les relations de dispersion mais s'applique alors sans difficulté ni limitations à tous les types de barres, élastiques ou viscoélastiques.

4.3 Vérification expérimentale

On utilise une barre équipée de trois jauges et de deux extensomètres optiques dont l'un suit un point de la barre et est utilisé pour la mesure. L'autre extensomètre mesure le déplacement de l'extrémité de la barre et contrôle le résultat.

On considère un essai pour lequel un impacteur de 0,40 m de long percute une barre de 3 m à une vitesse de 3 m/s. L'impacteur et la barre sont en Nylon et ont un même diamètre de 0,04 m. Les mesures et les résultats sont présentés sur les Figures 4 à 6.

5. Conclusion

C'est une méthode puissante qui permet de calculer force et vitesse en tout point de la barre, puisque les ondes « montante » et « descendante » sont reconstituées en tout point. Elle est industriellement opérationnelle dans le laboratoire de l'auteur (LMS, Ecole Polytechnique) sur une installation de type SHPB chargée par un vérin. On peut donc, par exemple, vérifier la vitesse appliquée par le vérin et calculer le déplacement et la force au bout sortant du système. Ceci permet de calibrer le système de façon redondante grâce à un capteur à quartz.



Fig. 4. Déformations enregistrées aux deux jauges les plus proches de l'extrémité de la barre.



Fig. 5. Reconstitution de la contrainte au bout impacté



Fig. 6. Comparaison des déplacements mesuré et calculé

La méthode autorise un recouvrement total avec les conditions de chargement quasi-statiques. Elle couvre donc un domaine, entre les machines quasi-statiques dites rapides et les barres de Hopkinson, jusqu'alors mal exploré.

Le traitement des données donnant accès aux forces et vitesses en tout point ne prend que quelques secondes sur un ordinateur moderne.

Références

[1] Gary, G. Comportement des métaux et alliages métalliques à grande vitesse de déformation: identification expérimentale et modélisation. *Techniques de l'Ingenieur*. BM 7 176 - 1, 10 - (2001).

[2] Kolsky, H. *Stress Waves in Solids*, Clarendon Press, Oxford (1963)

[3] Kolsky, H. An investigation of the mechanical properties of materials at very high rates of loading. *Proc. Phys. Soc.*, **B62**, 676-700 (1949).

[4] Davies, R.M. A critical study of Hopkinson pressure bar. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A240**, 375-457 (1948).

[5] Bancroft, D. The velocity of longitudinal waves in cylindrical bars. *Phys. Rev.* **59**, 588-593 (1941).

[6] Davies, E.D.H., Hunter, S.C. The dynamic compression testing of solids by the method of the split Hopkinson pressure bar. *J. Mech. Phys. Solids*, **11**, 155-179 (1963).

[7] Chree, C. The equations of an isotropic elastic solid in polar and cylindrical co-ords, their solutions and applications. *Cambridge Phil. Soc. Trans.*, **14**, 250-369 (1889).

[8] Pochhammer, L. Uber die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten kleiner Schwingungen in einem unbergrenzten isotropen Kreiszylinder. *J. reine angew. Math.*, 81, 324-336 (1876).

[9] Zhao, H., Gary, G. On the use of SHPB technique to determine the dynamic behavior of the materials in the range of small strains, *Int. J. Solid. Struct.* **33**, 3363-3375 (1996).

[10] Zhao, H., Gary, G., Klépaczko, J.R. On the use of a viscoelastic split Hopkinson pressure bar, *Int. J. Impact Eng.* **19**, 319-330 (1997).

[11] Lundberg, B., Henchoz, A. Analysis of elastic waves from two-point strain measurement. *Exper. Mech.* **17**, 213-218 (1977).

[12] Zhao, H and Gary, G. A new method for the separation of waves. Application to the SHPB technique for an unlimited measuring duration. *J.Mech.Phys.Solids*. **45**, 1185-1202, (1997)

[13] Hunter, S. C. Viscoelastic waves, *Progress in Solid Mechanics*, 1, Sneddon I.N. and Hill R. eds, North Holland, Amsterdam, 1-57, (1960)

[14] Bussac, M.N., Collet, P., Gary, G., Othman, R. An optimisation method for separating and rebuilding onedimensional dispersive waves from multi-point measurements. Application to elastic or viscoelastic bars, *J. Mech. Phys. Solids*, 50, 2, 321-350 (2002).

[15] Bacon, C. Separating waves propagating in an elastic or viscoelastic Hopkinson pressure bar with threedimensional effects. *Int. J. Impact Eng.*, **22**, 55-69 (1999).