Constitutive equations for linear and long-chain branched polymer melts

M.H. Wagner

Polymertechnik/Polymerphysik, TU Berlin, Fasanenstr. 90, D-10623 Berlin

Abstract: By generalising the Doi-Edwards (DE) model to the Molecular Stress Function (MSF) theory [1], the extensional viscosities of polymer melts in uniaxial, equibiaxial and planar constant strain-rate experiments can be described quantitatively. While the strain-hardening of linear polymer melts (high-density polyethylene, polystyrene, polypropylene) can be accounted for by a tube diameter, which decreases affinely with the average stretch, long-chain branched polymer melts (low-density polyethylene, long-chain branched polypropylene) show enhanced strain-hardening in extensional flows, which was quantified by a molecular stress function, the square of which is quadratic in the average stretch and followed from the junction fluctuation theory of Flory. Here, a new strain energy function for long-chain branched polymer melts is presented, which gives additional insight into the origin of the enhanced strain hardening of long-chain branched polymer melts.

1. Introduction

Intermolecular interaction of concentrated systems of monodisperse linear polymer chains is modelled by the tube concept: The mesh of constraints caused by surrounding chains confines the macromolecular chain laterally to a tubelike region. Doi and Edwards assumed that the diameter a_0 of the tube is not changed even by large non-linear deformations, or equivalently that the tension in the deformed macromolecular chain remains constant and equal to its equilibrium value.

Consequently, the DE model does not account for any strain hardening in extensional flows (Figs.1and 2). However, from an analysis of stress-strain data of many polymer melts and rubbers, it was found that the tension in the molecular chains increases and the tube diameter decreases with increasing deformation [2].

2. The molecular stress functions theory

The relative tension (relative to its equilibrium value) in the macromolecular chain is expressed by a molecular stress function *f*, which is the inverse of the relative tube diameter a/a_0 , $f = a_0 / a$

(1)

The extra stress tensor $\sigma(t)$ of the Molecular Stress Function (MSF) theory is then given by

$$\sigma(t) = 5 \int_{-\infty}^{t} m(t - t') f^{2} \left\langle \frac{u'u'}{u'^{2}} \right\rangle_{o} dt'$$

$$= 5 \int_{-\infty}^{t} m(t - t') f^{2} \mathbf{S} dt'$$
(2)

with memory function $m(t-t') \cdot u'u'$ is the dyad of a deformed unit vector and u' its length, and <..> represents an orientational average. *S* is the second order orientation tensor. The molecular stress function for linear melts was derived from a strain-energy function w_{MSF} of the form

$$\frac{W_{MSF}}{3kT} = \left(f^2 - 1\right)$$

Neglecting dissipative constraint release, the power input into the system is assumed to increase the strain energy by tube deformation [1], and f^2 is found as solution of the differential equation (with velocity gradient κ and plateau modulus G_N^0)

$$\frac{1}{3kT} \frac{\partial w_{MSF}}{\partial t} = \kappa : \frac{\sigma}{G_N^o}$$
(4)
to be
 $f^2 = e^{\langle \ln u' \rangle o}$
(5)



Figure 1. Uniaxial viscosity μ_u of a PS melt [2]. Comparison of experimental data (symbols) to predictions of the LMSF (zero parameter) model.





Figure 2: Uniaxial (μ_u), equibiaxial (μ_e), and planar (μ_{p1} , μ_{p2}) viscosities of a HDPE melt. Comparison of experimental data (symbols) to predictions of DE and LMSF (zero parameter) models [2].

As f^2 is linear in the scalar stretch field $L = L_0 e^{<\ln u'>}$, this was called the "Linear Molecular Stress Function (LMSF) model". Predictions of the LMSF model are compared in Fig.1 to uniaxial viscosity data of a polystyrene melt, and in Fig.2 to uniaxial, equibiaxial and planar viscosities of a HDPE melt.

For long-chain-branched polymer melts, a strain energy function of the form

$$\frac{w_{MSF}}{3kT} = \frac{1}{2} \left(f^2 - 1 \right) + \frac{1}{2} \left\langle \ln u' \right\rangle$$
(6)

was proposed [1], and f^2 is then given by

$$f^{2} = \frac{1}{2}e^{2\left\langle \ln u' \right\rangle_{O}} + \frac{1}{2}$$
(7)

As f^2 is quadratic in the stretch, it was called the "Quadratic Molecular Stress Function (QMSF) model", which is in excellent agreement with experimental data (Fig.3). Note that the increase in elongational viscosity is steeper for long-chain branched melts than for linear melts.



Figure 3. Uniaxial viscosity η_u of a long-chain branched PP melt [2]. Comparison of experimental data (symbols) to predictions of the QMSF (zero parameter) model.

3. A new strain energy function for longchain branched polymer melts

We now introduce the following assumption for the strain energy function of a chain segment in a tube of variable diameter a:

$$\frac{w_{MSF}}{3kT} = \left(\frac{a_o^2}{a^2} - 1\right) = (f^2 - 1) \text{ for } a < a_0$$

(8)

$$\frac{w_{MSF}}{3kT} = \left(1 - \frac{a_o^2}{a^2}\right) = (1 - f^2) \quad \text{for } a > a_0$$

(9)

The free energy of the system relative to equilibrium is increased, if the tube is compressed (a<a₀) and the chain segment is stretched (f>1). But the free energy is also increased, if the tube is dilated (a>a₀) and the chain segment is compressed (f<1). In the limit of vanishing end-to-end vector (f=0), a thermal energy of 3kT is recovered. The most simple model of a section of a long-chain branched polymer melt consists of a chain segment in tube direction and a crosslinked chain segment perpendicular to it (Fig.4). If the tube is stretched, one segment is extended, while the other is compressed, leading to a strain energy function of the form

$$\frac{w_{MSF}}{3kT} = \frac{1}{2} \left(f^2 - 1 \right) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{f^2} \right)$$
(1)

The resulting molecular stress function is then given by the equation

$$f^{2}e^{-\frac{1}{2}f^{4}} = e^{-\frac{1}{2}}e^{2\langle \ln u' \rangle_{O}} \approx 0.61e^{2\langle \ln u' \rangle_{O}}$$
(1

This molecular stress function agrees within line width with the QMSF model predictions.





Figure 4. Tube segment of a long-chain branched polymer molecule before and after deformation: one chain segment is stretched, while the other is compressed.

4. The molecular stress function theory with dissipative constraint release

Now constraint release (CR) is introduced as a dissipative process [1], which modifies the energy balance of tube deformation, and leads to a strain-dependent evolution equation for the molecular stress function of the form for linear melts:

 $\frac{\partial f^2}{\partial t} = f^2 \left[(\boldsymbol{\kappa} : \boldsymbol{S}) - \frac{1}{f^2 - 1} CR \right]$ (13)

for long-chain branched melts:

$$\frac{\partial f^2}{\partial t} = \frac{2f^2}{1 + \frac{1}{f^4}} \left[\left(\mathbf{\kappa} : \mathbf{S} \right) - \frac{1}{f^2 - 1} CR \right]$$
(14)

Constraint release is considered to be the consequence of different convection mechanisms for tube orientation and tube-cross section, and for constant strain-rate flows can be expressed as

$$CR = a_1 (f^2 - 1)^2 \sqrt{\mathbf{D}^2} : \mathbf{S} + a_2 (f^2 - 1)^2 \sqrt{|\mathbf{W} \cdot \mathbf{D} : \mathbf{S}|}$$
(15)

with **D** and **W** being the rate of deformation and rate of rotation tensor, respectively. The nonlinear material parameters verify $a_1 \ge 0$ and $a_2 \ge 0$. Note that in extensional flows, constraint release depends only on the parameter a_1 , while in simple shear flow, both the parameters a_1 and a_2 are of relevance.

5. Conclusions and Significance

This new, dissipative constraint release model emphasises that tube kinematics is fundamentally different for rotational and irrotational flows, and thus distinguishes explicitly between simple shear and pure shear (planar extension). For start-up of simple shear and extensional flows, the predictions of this set of constitutive equations consisting of a history integral for the stress tensor, eq.(2), and a differential evolution equation for the molecular stress function (eq.(13) or (14)), with only two non-linear material parameters $a_1 \ge 0$ and $a_2 \ge 0$, are in excellent agreement with experimental data of a high-density polyethylene (HDPE) and a low-density polyethylene (LDPE) melt [1].

The enhanced increase of elongational viscosity of long-chain branched polymer melts in comparison to linear melts is caused by the fact that a significant percentage of the chain segments of a long-chain branched molecule is compressed by elongational flow, and only part of the chain segments is stretched. In the model developed, one half of the chain segments is compressed, and the other half is stretched. Detailed data analysis shows that this seems to be the case for many commercial LDPE melts.

6. Acknowledgement

This work was supported in part by the European Commission through the TMR network "Dynamics of Polymeric Liquids" (FMRX-CT98-0210) and through the Brite Euram project ART (BRPR-CT96-0278), and by the German Science Foundation (DFG) through various grants.

[1] Wagner MH, Rubio P, and Bastian H, J. Rheol. (2001) <u>45</u> 1387-1412.

[2] Wagner MH et al., Rheol. Acta (2000) <u>39</u> 97-109.

Uniaxial elongational rheometry

Th. Schweizer

Institute of Polymers and Swiss Rheocenter, ETH Zurich, CH-8092 Zurich, Switzerland

Abstract: The elongational behaviour of polymer melts is discussed in this paper. Rheometers for and the properties of polymer solutions are not considered here. Only uniaxial elongation is discussed because most existing rheometers are designed for this test mode. Uniaxial tensile tests are the most easiest to perform from all tensile tests except probably for lubricated squeeze flow (no free surface). Therefore, this test mode is particularly suited to explore structure-property relations because small quantities of sample (0.6 g per test) are needed and up to ten samples per day can be screened. To show what experiments are possible to explore the tensile properties of a polymer, linear and branched polyethylene and a copolymer of ethylene with octene (LLDPE) have been tested on a Meissner-type rheometer RME at 150°C. Shown are results at constant strain rate and recovery and relaxation thereafter. In addition polystyrene melts with wide and narrow molecular weight distribution have been tested at 190°C to show the difference in elongation behaviour molecules of well defined architecture show in comparison with mass produced material.

Keywords: Elongational rheology, strain hardening, recovery, relaxation, rupture

1. Introduction

The work of Meissner has pioneered uniaxial elongational rheometry [¹]. Elongational rheometry allowed for the first time seeing structural differences of the macromolecules undistinguishable



^[1] Meissner, J. Dehnungsverhalten von Polyäthylen-Schmelzen. *Rheol. Acta*, 10, 230-242 (1971).

Figure 1: Molecular stretch in shear (top) and elongation (bottom) calculated from POM-POM model [2].

by simple shear tests. The reason for this is that elongation allows to stretch molecules to an extent that can never be reached in a shear flow. The molecular stretch of the core segments of a macromolecule cannot be measured, but there exist calculations based on the POM-POM model for the molecular stretch in both shear and uniaxial elongation flows (Fig. 1, $[^2]$). From this it can be seen that due to the rotary component in the shear flow shear thinning sets in before the molecules can be stretched to their full extent. In elongation, beyond a not to high critical elongation rate of order $\dot{\varepsilon} = 1/\lambda$ strain hardening sets in as a consequence of the core segments being stretch to a maximum value which depends on the molecular architecture. λ is the characteristic or reptation time of the melt. For some time it was believed that exponential shear was a strong flow and equivalent to elongation $[^3]$, but Venerus $[^4]$

^[2] Inkson, N.J., McLeish, T.C.B., Harlen, O.G., Groves, D.J. Predicting low density polyethylene melt rheology in elongational and shear flows with "pompom" constitutive equations. *J. Rheol.*, 43(4), 873-895 (1999).

^{[&}lt;sup>3</sup>] Zülle, B., Linster, J., Meissner, J., Hürlimann, H.P. Deformation hardening and thinning in both elongation and shear of a low density polyethylene melt. *J. Rheol.*, 31(7), 538-598 (1987).

recently showed that it is weak in fact. It took several years to turn elongational rheometry into a widespread rheological technique providing repeatable results. Consistency problems at the early stage were due to insufficient sample preparation and to the difficulty to reliably determine the true strain rate [5]. Today there are several uniaxial rheometers available working to the principles of double moving metal belts (RME, ETH Zürich, Meissner et al., [⁶], commercialized), displacing metal plates (University of Erlangen, Münstedt et al., $[^7]$), double rotating clamps (University of Yamagata, Koyama et al., [^{*}], commercialized), and single rotating clamps (MRR, University of Minho, Maia et al., [⁹]). This paper only deals with results from the metal belt rheometer RME.

2. Experimental

All data in this paper has been measured on the prototype RME at ETH Zurich, designed by Meissner at al. [6]. The features of this instrument are: 50 < T < 380 °C, $0.001 < \dot{\epsilon} < 1 \text{ s}^{-1}$, $0.2 < \epsilon_H < 7$, built in scissors for recovery tests, nitrogen cushion to keep sample floating, polarised laser through table for birefringence measurements or video camera for particle tracking analysis (true strain rate). The samples of size 1.5 x 7 x 56

^[4] Venerus, D.C. Exponential shear flow of branched polymer melts. *Rheol. Acta*, 39, 71-79 (2000).

[⁵] Schulze, J.S., Lodge, T.P., Macosko, C.W. A comparison of extensional viscosity measurements from various RME rheometers. *Rheol. Acta*, 40, 457-466 (2001).

^[6] Meissner, J., Hostettler, J. A new elongational rheometer for polymer melts and other highly viscoelastic liquids. *Rheol. Acta*, 33, 1-21 (1994).

[⁷] Münstedt, H. New universal extension rheometer for polymer melts. Measurements on a polystyrene sample. *J. Rheol.*, 23(4), 421-436 (1979).

[⁸] Ishizuka, O., Koyama, K. Elongational viscosity at a constant elongational strain rate of polypropylene melt. *Polymer*, 21, 164-170 (1980).

[⁹] Maia, J.M., Covas, J.A., Nóbrega, J.M., Dias, T.F., Alves, F.E. Measuring uniaxial elongational viscosity using a modified rotational rheometer. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 80, 183-197 (1999). mm³ have been prepared as described in [¹⁰]. All elongational viscosities in this paper are given as $\mu_u = \sigma/3\dot{\epsilon}$. This allows a direct comparison with shear viscosity. The main characteristics of the polymers used in this study are listed in table 1.

Table 1: Polymers used in this study

-					
Polymer	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	M _w /M _e	T [°C]	η₀ (T) [kPas]
LDPE 1810H BASF	186	9.3	224	150	65.5
HDPE 6011L BASF	125	9.84	150	150	21.1
LLDPE 5056E DOW	?	?	?	150	19.2
HDPE 870H Statoil	104	5.2	125	150	175
PS 158k BASF	125	2.85	9.6	190	44.5
PS 376 Polyscience	376	1.04	29	190	218

Me is the entanglement molecular weight

3. Results and Discusssion

3.1. Tests at constant Hencky strain rate

If the sample has been sufficiently relaxed after preparation to warrant for a homogeneous cross-section during elongation, then Hencky strains $\varepsilon_H = \ln(L/L_0)$ of up to 7 can be achieved. In the best case, a thin thread is left standing at $\varepsilon_H = 7$ with a cross-section of 0.01 mm². Since the tensile stress σ keeping this thread stretched is in the order of the RME force resolution of 0.1 N, it is difficult to say whether the stress-strain curve shows a maximum or levels off to a steady state (see the error bars in Fig. 2 as a worst case). If the tensile stress attained a steady state, this would be a highly unstable

^{[&}lt;sup>10</sup>] Schweizer, T. The uniaxial elongational rheometer RME - six years of experience. *Rheol. Acta*, 39, 428-443 (2000).



Figure 2: Uniaxial elongational viscosity of HDPE 6011L at 150°C.



Figure 3: Uniaxial elongational viscosity of HDPE 870H at 150°C.



Figure 4: Uniaxial elongational viscosity of LLDPE 5056E at 150°C.

situation for the sample. The faintest irregularity in the cross-section or in the homogeneity of the sample would immediately lead to necking and rupture. In practice, only samples showing a high degree of strain hardening achieve $\varepsilon_{\rm H} = 7$ (e.g. LDPE). If the strain hardening is too strong, the molecules will be stretched to their limits and the sample will rupture brittle (e.g. bread dough).

With the video camera, particle tracking analysis can be performed to find that the true strain rate of the tests is within 5% of the set value. It is found that for the smallest strain rates around 0.01 s^{-1} , the homogeneity is the best. This offers the possibility to determine the surface tension of polymer melts from the measurement of samples with different ratios of cross-sectional area to circumference [10]. A positive curvature $\partial \sigma^2 / \partial^2 t$ of the stressstrain curve stabilizes the flow. The degree of strain hardening is conveniently defined by the ratio $\mu(t)/\eta^{0}(t)$. η^{0} is the linear start-up viscosity measured in shear. Up to a strain of about 1 ± 0.1 , this Trouton ratio is three. Beyond this strain, polymer melts can be distinguished from their differing Trouton ratio. Another representation for the degree of strain hardening is shown in Fig. 5. The normalization of the maximum viscosity with η_0 clearly distinguishes between different polymers. Linear moderately entangled molecules only show little strain hardening (see HDPE 6011L in Fig. 2).



Figure 5: Maximum elongational viscosity normalized by η_0 for the polymers shown in table 1.

If small fractions of very long molecules of the same polymer or another are added, strain hardening is substantially increased, without deteriorating processability to much (see HDPE 870H in Fig. 3 which has a bimodal molecular weight distribution). The finding that melts of narrow molecular weight distribution (NMWD), e.g. PS376, show less strain hardening than technical melts, e.g. PS158k with the same average M_w corroborates this fact (Fig. 5). In technical melts, the broad molecular weight distribution always contributes some longer molecules that cause some slight strain hardening. The shorter molecules in the distribution act as lubricant and explain why technical melts can always be elongated to higher strains than NMWD melts (see Fig. 8).

3.2. Tensile creep tests

During strain hardening, the tensile stress can increases by more than an order of magnitude. This goes in hand with a strong molecular stretch (Fig. 1). If dynamic relaxation is the subject to study, tensile creep tests are the experiments to perform. At the onset of strain hardening, the measured strain rate slows down the quicker, the stronger strain hardening was observed in the constant strain rate experiment. In the RME, creep tests are still at there infancy, but the Münstedt group already produced some systematic investigations on polyolefine melts [¹¹].

3.3. Rupture

Some remarks concerning the failure of an elongating sample have already been made under 3.1. There are several researchers who have tried to establish criteria for the failure of stretched melts. The oldest one is from Considère [12], stating that a



[¹¹] Münstedt, H., Kurzbeck, S., Egersdörfer, L. Influence of molecular structure on rheological properties of polyethylene, Part II: Elongational behavior." *Rheol. Acta*, 37, 21-29 (1998).

[¹²] McKinley, G., Hassager, O. The Considère condition and rapid stretching of linear and branched polymer melts. *J. Rheol.*, 43(5), 1195-1212 (1999).

Figure 6: Considère criterion for rupture. All data shifted to 150°C.

tensile flow is stable as long as the tensile force is increasing. Fig. 6 shows, that this is a fairly inappropriate measure for polymer melts. The strain at the maximum tensile force is below 1, i.e. still in the linear branch of the stress-strain curves. Therefore, this criterion does not capture the strain hardening features of polymer melts. Some other criteria are given my Malkin, based on eather a critical energy the sample has to accumulate ¹³] or on the limited lifetime of the filament. The only criterion that leads to a clear distinction between two different polymers is the one shown in Fig. 7. This graph shows that for the same elastic strain, the branched polymer develops higher stresses by about an order of magnitude!



Figure 7: Rupture criterion after Malkin [13] based on recoverable strain.

An interesting parameter for rupture is of course the strain at break. Since due to necking this is difficult to determine, Fig. 8 shows an equivalent quantity

^{[&}lt;sup>13</sup>] Malkin, A.Ya., Petrie, C.J.S. Some conditions for rupture of polymer liquids in extension. *J. Rheol.*, 41(1), 1-25 (1997).



Figure 8: Elongational strain at the maximum viscosity.

much easier to determine, namely the strain at the maximum viscosity $\mu_{u,max}$. For different polymers the strain at $\mu_{u,max}$ is below the strain at break by less than 20%. The difference between the strain at break and the strain at $\mu_{u,max}$ is the smaller, the stronger the strain hardening exhibited by the sample. Fig. 8 clearly shows two things, namely that PS376 can hardly attain a strain of three because the missing small molecules hamper the relief of stress singularities and the curing of inhomogeneities in the cross-section, and that the LLDPE melt reaches higher strains than LDPE. The rather flat linear baseline and the late onset of strain hardening seem to prevent an "overstraining" effect as in LDPE or bread dough.

3.4. Relaxation after steady elongational flow

Relaxation measurements in shear from step strain experiments are performed to determine the linear relaxation modulus $G^{0}(t)$ and to find time-strain seperability beyond a few 0.1 s when the relaxation behaviour is no longer dominated by Rouse dynamics. An increase of the strain height leads to a shear thinning behaviour of G(t) described by the damping function $h(\gamma)$. In elongation, experiments comparable to the shear experiments cannot be performed but rather "relaxation after steady elongational flow". Fig. 9 shows such an example, in which steady flow was interrupted at strains of $\varepsilon_{max} = 0.5$, 1, and 2 for two strain rates of 0.1 and 1 s⁻¹. The results are represented as σ/ϵ_{max} in order to make a clear distinction from true relaxation tests.



Figure 9: Stress relaxation after steady elongational flow stopped at ε_{max} . HDPE 6011L at 150°C [14].



Figure 10: Full weighted relaxation time spectrum of HDPE 6011L at 150°C (----) and truncated (symbols) to calculate the dotted lines in Fig. 9.

For the slow strain rate, the data approaches three times $G^0(t)$. The approach to this curve can be approximated by a truncated relaxation spectrum model where σ/ϵ_{max} is calculated from the spectrum H(τ) truncated at a time τ_i (Fig. 10, [¹⁴]). Interestingly, σ/ϵ_{max} for the strain rate of 1 s⁻¹ lies above three times $G^0(t)$, showing thus a strain hardening behaviour. It is not possible to derive a quantity similar to h(γ) since the RME does not allow tests faster than $\dot{\epsilon}=1$ s⁻¹.

3.5. Recovery after steady elongational flow

The use of a pneumatically driven pair of scissors allows to perform recovery tests, in

^{[&}lt;sup>14</sup>] Schweizer, T. Uniaxial elongational rheometry with little strain hardening linear polyethylene. *Proc. XIIIth Int. Congr. Rheol.*, 1, 219-221, August 20-25, 2000, Cambridge, England.

that the tensile stress σ is set to zero after steady elongational flow. Fig. 11 shows results, where a strain of $\varepsilon_{max} = 0.5$, 1, 2 and 4 was attained at a strain rate of 0.1 s⁻¹. Fig. 12 compares data for $\varepsilon_{max} = 2$, attained at strain rates of 1 down to 0.01 s⁻¹. Fig. 11 clearly shows that for $\varepsilon_{max} = 0.5$ and 1, the recovered strain (open symbols, from particle tracking) is larger than ε_{max} . This is unphysical and means, that the surface tension α of the sample has to be taken into account. Assuming a value of $\alpha = 25$ mN/m for polyolefine melts, the



Figure 11: Recovery after steady elongational flow, HDPE 6011L at 150°C [14].



Figure 12: Recovery after steady elongational flow, HDPE 6011L at 150°C [14].

data was corrected. The solid symbols now show steady states, which are summarized in Fig. 13. In this graph, the finding is remarkable that for $\varepsilon_{max} = 0.5$ and $\dot{\varepsilon} = 0.01$ s⁻¹, a recovery of roughly 30% is observed. This can only be explained by the long relaxation time of the melt ($\lambda = 300$ s), revealing the presence of a high molecular weight tail. The surprising thing is that when Fig. 13 is compared to Fig. 14, there is not much of a difference in the amount of recovered strain, although the two materials show strong differences in their strain hardening behaviour.

Recovery measurements are particularly useful for the investigation of blends. When blends of immiscible polymers are deformed, additional interface area is created and the system becomes more elastic. On cessation of flow, the deformed particles approach their spherical equilibrium shape on a very long time scale accessible only in a recovery experiment. From the time dependent retraction of the sample, the interfacial tension can be calculated [¹⁵, ¹⁶].



Figure 13: Recovered strain after steady elongational flow stopped at ε_{max} . HDPE 6011L at 150°C.



Figure 14: Recovered strain after steady elongational flow stopped at ε_{max} . LDPE 1810H at 150°C.

^{[&}lt;sup>15</sup>] Gramespacher, H., Meissner, J. Melt elongation and recovery of polymer blends, morphology, and influence of interfacial tension. *J. Rheol.*, 41(1), 27-44 (1997).

^{[&}lt;sup>16</sup>] Vinckier, I., Schweizer, T., Laun, H.M. Interfacial tension in a lower critical solution temperature blend: Effect of temperature, blend composition, and deformation of the interphase. *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.*, 40, 679-690 (2002).

3.6. Birefringence

The RME at ETH Zurich is equipped with an optical set-up described by Venerus [¹⁷]. With this, the stress in the sample can be measured via polarimetry and simultaneously also mechanically via the deflection of leaf springs. This unique combination allows to verify up to which stresses the stress-optical rule (SOR) is fulfilled. This knowledge is crucial fur such devices, where a mechanical stress measurement is not possible. It has been shown that for a polystyrene melt PS 158k, the SOR is valid up to stresses of about 1 MPa.

4. Acknowledgment

I would like to thank above all Prof. J. Meissner for teaching me elongational rheometry and for the many fruitfull discussions I had with him. Then I would like to thank Prof. H.C. Öttinger and the ETH Zürich to have given us the possibility to further use Meissner's rheological measuring park and to explore it under the label of the "Swiss Rheocenter". The birefringence equipment was added to the RME by Prof. D.C. Venerus and I thank him guiding me into the secrets of polarimetry. Finally, non of the data in this paper would have been possible without the maintaining hands of the workshop, namely Jürg Hostettler, Fredy Mettler, and Werner Schmidheiny. And finally, I also express my thanks to all the students who have performed measurements on the RME and provided data.

^{[&}lt;sup>17</sup>] Venerus, D.C., Zhu, S.H., Öttinger, H.C. Stress and birefringence measurements during the uniaxial elongation of polystyrene melts. *J. Rheol.*, 43(3), 795-813 (1999).

Effects of flow on the microstructure of concentrated dispersions

J. Vermant, H. Hoekstra, R. Scirrocco, J. Mewis

Laboratory of Applied Rheology and Polymer Processing, Department of Chemical Engineering, K. U. Leuven, Belgium

Abstract: The wide variety of flow-induced structures in concentrated colloidal dispersions will be briefly reviewed. Some recent results for concentrated stable suspensions will be reported before turning to the case of weakly aggregated ones. For the latter system, flow-visualization experiments on 2D suspensions will be presented and compared to results obtained on 3D suspensions using SALS techniques. The effects of changing the medium to a non-Newtonian fluid are also explored. For dilute systems, subtle effects of the rheology of the suspending fluid are shown to occur.

Keywords: Rheo-optics, colloidal dispersions, 2D-suspensions, flow-induced structures.

1. Introduction

Controlling the rheological properties of colloidal suspensions is an important aspect in the rational design of many products or processes. It can be achieved in different manners. Changing the interparticle forces can lead to a wide range of structures, ranging from crystalline to non-equilibrium aggregate networks [0. But also changes in the hydrodynamic forces, e.g. by making the suspending media viscoelastic can induce drastic changes in the suspension microstructure [2]. Understanding the link between the changes in the flow-induced structure and the changes in the rheological properties is crucial for predicting the processing behavior of suspensions. To demonstrate the rich variety of structures that can be encountered, an overview will be given for different classes of suspensions. Mainly time-resolved scattering techniques, but also some novel techniques involving 2Dsuspensions will be presented.

2. Sterically stabilized dispersions

One of the well-known examples is that of colloidal crystals subjected to shear flow. Threedimensional crystals can be transformed into two-dimensional layered structures and eventually to liquid like structures at high shear rates [2-4]. Most data available in the literature are for model "hard sphere" colloids [2,3] or for highly charged particles [4]. Recent experiments on polybutylacrylate latex suspensions, sterically stabilized by adsorbed polymer layers, as a function of volume fraction, shear rate and particle size, displayed some unusual features [6]. In-situ SAXS measurements reveal the typical transition from a polycrystal at low shear rates (not shown) to a layer sliding crystal at higher shear rates (figl. a and b) gradually melting away (fig Lc and d).

Figure 1 : 2D- SAXS patterns observed during steady state flow of a concentrated dispersion of polybutylene acrylate suspensions ((Dc=0.48, QS=254nm, 8h=17nm) during steady state flow (a,b) 5 s' (c,d) 50 s'.



Patterns (a,c) correspond to the structure in the velocity gradient plane, (b,d) correspond to the velocity plane.

The SAXS measurements were performed using a Couette geometry, sending the X-ray

beam either along the velocity gradient direction (a,c), or along the flow direction (b,d). The experiments were performed at the ESRF (beamline ID2).

SALS measurements on the same systems, however, revealed that large-scale bundle structures could be observed [5]. These measurements were performed by sending the light of a He-Ne laser along the velocity gradient direction of a parallel plate flow cell mounted on a controlled stress rheometer.



Figure 2 : Typical iso-contours of a SALS **patterns observed** in the velocity gradient plane during steady state flow of a concentrated dispersion of polybutylene acrylate latex suspensions ((Dc=0.48, QS=254nm, 8,,=17nm) at high volume fraction (data shown : 10 s', maximum scattering vector g_{n,ax^-} 0.23 [Lm) [5].

A detailed analysis of the SAXS patterns suggests that a coexistence of crystalline and amorphous material occurs during flow [6]. Moreover, the crystalline zones seem to organize in bundles, consisting of layered material. The latter is in qualitative agreement with Stokesian dynamic simulations by Melrose and coworkers [7]. It has also been shown experimentally that under large amplitude oscillatory shear flow, the experimental system can be made to crystallize to almost perfect crystalline order for given values of strain amplitudes and frequencies [8]. Too low strains or frequencies yield a polycrystal, high frequencies and strain amplitudes result in a molten structure. It is however only during steady shear flow that the co-existence of crystalline and amorphous material in bundles can be observed.

3. Weakly aggregated dispersions

When the stability of a colloidal system is reduced, the resulting interparticle potential can display a local minimum as a function of the interparticle distance. For small values of the well depth the resulting aggregate structure can be reversibly broken down by flow. This entails a complex rheological behaviour, including phenomena like yield stresses and thixotropy and "aging", which are closely related to the flow-induced changes in the microstructure. The details of the relation between rheology and microstructure are, however, poorly understood. One significant result, reported for various suspensions, is that small angle light scattering experiments during flow reveal anisotropic, butterfly shaped, scattering patterns reflecting a pronounced anisotropy in the structure during flow [8-11]. Fig. 3 shows an example of the isointensity contours of a SALS pattern corresponding to the velocity gradient plane on a 10% stearyl silica in n-tetradecane ("sticky spheres" at T=29.0 °C) as obtained during shear flow in a plate plate flow geometry.



Figure 3 : SALS pattern observed during steady state flow of a sticky sphere dispersion (10% stearyl silica in n-tetradecane at T=29.0 °C) during steady state flow (Hoekstra, work in progress).

Because of inherent problems related to multiple scattering, experiments on such flocculated systems have been limited to projections of the 3D structure in the velocity gradient plane. As a tool to visualize the phenomena in the vorticity plane, particles were deposited onto an interface. For such a particle monolayer, structural information in one single plane provides a complete description of the interparticle structure. The interparticle potential of particles at liquid/liquid and liquid/air interfaces can be tailored to give the same structures as in their 3D counterparts. By inserting a shear band apparatus into the interface, the evolution of the microstructure on the stagnation line of the shear field can be tracked by means of optical microscopy [12,13]. Polystyrene particles with a diameter of 2.5 gm and low

surface charge were spread out onto a subphase of glycerine-water (70/30). A small amount of surfactant could be added to weaken the interaction between the particles. At sufficient surface coverage, a large-scale anisotropy develops, as exemplified by the 2D FFT shown in fig.4.



Figure 4. (a) Structure observed in the microscope for a sheared weakly aggregated dispersions obtained at the glycerine/water air interface. The dashed line shows the compressional axis. (b) Iso-contour FFT of the structure observed during steady state flow. Surface coverage of 0.38 and a shear rate of 0.098s'. The arrow indicates the velocity direction.

The presence of this large-scale anisotropy can be attributed to a directional dependence of break-up and aggregation in combination with a difference in the rotation speed of the flocs.

Aggregation into larger flocs occurs preferentially when the backbones of the constituent flocs are oriented along the compressional axis of the flow field. Break-up on the other hand occurs typically when the major axis of the floc is oriented along the extensional axis. The newly formed flocs have a larger aspect ratio than those that are broken up. Larger flocs are hindered more in their rotation (as a consequence of their hydrodynamic properties and "jamming"), leading to different resident times along different directions. Currently it is being investigated whether or not this mechanism is also responsible for the anisotropy in "3D" weakly aggregated colloids.

4. Dispersions in viscoelastic media

When the nature of the suspending media is changed from Newtonian to viscoelastic, effects on the particulate structure can be observed at much lower volume fractions. Flow-induced alignment and particle aggregation have been reported for suspensions in viscoelastic media. Such structures cannot be produced in Newtonian media (except for when external fields are applied). Michele et al [14] reported that subjecting suspensions of glass spheres (6070 gym) in highly viscoelastic polyacrylamide or polyisobutylene solutions to oscillatory shear produced long string-like structures oriented in the flow direction. Shear rates such that the Weissenberg number, i.e., the ratio of the first normal stress difference and the shear stress, for the suspending fluid exceeded 10 were necessary. Such behavior seems to be quite general. A typical example of a micrograph of a such a shear-aligned suspension is shown in fig.3, in this case monodisperse 3 ~tm PS spheres in a VE solution of hydroxypropylcellulose in water [15,16]. Strings or necklaces can be clearly observed after prolonged shearing.



Figure 5. Micrograph of a sheared dispersion of 3 micrometer PS particles (0.8 v/v%) in a solution of 30% hydroxypropylcellulose in water, sheared at a shear rate of 30 s' [Scirocco, work in progress].

Viscoelastic fluids can, however, only seldom be characterized by a single dimensionless group. This is especially true when considering the complex flow to which the fluid in between the particles is subjected. Scirrocco et al. [16] explored the subtle effect of changing the suspending medium rheology on the alignment. To assess the alignment in a more objective manner and to extend the investigation to smaller particle sizes, SALS experiments were performed. The corresponding SALS patterns were analyzed by determining an alignment factor Af which captures the anisotropy in the scattering pattern and which is given by an integration over the CCD detector area as given in eqn (1). The alignment factor was investigated over an extensive range of shear rates.

$$A_{f}(q) = \frac{\int_{0}^{2\pi} I(q, \phi) \cdot \cos(2\phi) \cdot d\phi}{\int_{0}^{2\pi} I(q, \phi) \cdot d\phi}$$

Fig. 6 shows the alignment factor as a function of shear rate for dilute suspensions in different suspending media. Somewhat surprisingly, no alignment effects are observed when Boger fluids are used as a suspending media. From the absence of string formation in the Boger Fluids, it can be concluded that a critical We number is not a sufficient condition to produce alignment. Some shear-thinning seems to be required [16].



Figure 6. Alignment factor as a function of shear rate for three different types of suspending fluids, two viscoelastic shear thinning fluids (BPC2, BPC3) of different elasticity, a Boger fluid (BF2) and a modified Boger fluid, which is slightly shear thinning.

Recently, Lyon et al [17] also reported the formation of particle strings for moderately concentrated suspensions with a corresponding quantitative reduction in the simultaneously measured shear stress. However, the subtle effects of the rheological behavior of the medium on these more concentrated dispersions have not yet been investigated.

5. Conclusions

Pronounced flow-induced anisotropy can be observed in a wide variety of colloidal dispersions. Several experimental techniques are at our disposal to quantitatively investigate these phenomena. This should enable us to understand and predict evolution of the rheological properties.

6. Acknowledgments

The financial support of ATOFINA and of the Fund for Scientific Research-Flanders -FWO-Vlaanderen (Grant No. FWO-G.0208.00.NLOT) is gratefully acknowledged. The ESRF is acknowledged for beamtime and financial support. Collaborations with Dr. T. Narayan (ESRF), Prof N. Wagner (U. Delaware) and Prof. G. Fuller (Stanford) during the course of the work presented were greatly appreciated.

[1] Russet W.R. Saville, Showalter, Colloidal dispersions, cambridge university press (1989).

[2] Ackerson and N. A. Clark, Phys. Rev. Lett. 46, 123, 1981. [31 R. L. Hoffmann, Trans. Soc. Rheol. 16, 155 1972!; J. Colloid Interface Sci. 46, 491 1974

[4] M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, O. Hess, K. Hahn, E.Hadicke, R. Hingmann, and P. Lindner, J. Rheol. 36, 743, 1992.

[5] J. Vermant, L. Raynaud, J. Mewis, B. Ernst and G.G. Fuller, J. Colloid and Interface Science, 211, 221-229 (1999).

[6] J. Vermant, J. Mewis; N. Wagner, T. Narayan, to be published (2002).

[7] Catherall AC, Melrose JR, Ball RC, JRheol 2000, 44:1-25 [81 P. Panine, T. Narayanan, J. Vermant and J. Mewis, Physical Review E 66, 022401 (2002)

[8] De Groot JV, Macosko CW, Kume T, Hashimoto R: J Coll Int Sci 1994, 166:404-413

[9] Pignon F, Magnin A, Piau JM : Phys Rev Lett 1997, 79: 4689-4692.

[10] Varadan P, Solomon MJ, Langmuir 2001, 17:2918-2929 [111 J. Vermant, Curr. Op. Colloid Interface Sci 6, 489-495 (2001)

[12] H. Hoekstra, J. Vermant, J. Mewis, G. Fuller, Proc. 61h Eur. Congr. on Rheology, 59-60 (2002)

[13] J. Vermant, H. Hoekstra, J. Mewis and G. Fuller (submitted, 2002).

[14] Michele, J., R. Patzold, and R. Donis, Rheol. Acta 16, 317321(1977).

[15] P. Moldenaers, J. Vermant , E. Heinrich and J. Mewis, Rheol.Acta, 37,463-469 (1998)

[16] R. Scirroco, J. Vermant, J. Mewis, submitted (2002).

[17] Lyon, M. K., D. W. Mead, R. E. Elliott and L. G. Leal, J. Rheol. 45, 881-890 (2001).

Modélisation d'écoulements d'élastomères chargés par une loi de comportement viscoélastique intégrale

M. Cartault, A. Mongruel.

Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Rhéologie et de Mise en Œuvre des Polymères ,60, rue Auber 94408 Vitry-sur-Seine.

Résumé : Divers écoulements d'élastomères, comportant ou non des particules de noir de carbone, sont analysés par une loi de comportement viscoélastique intégrale. Les paramètres du modèle concernant les déformations de cisaillement sont validés en oscillations de grandes amplitudes et en fluage sous grandes contraintes. L'extraction des paramètres contrôlant les déformations d'élongation est effectuée à l'aide de mesures de pression en entrée de filière d'un rhéomètre capillaire. Le modèle complet vise à être utilisé dans un code de calcul aux éléments finis (POLYFLOW) pour la simulation des écoulements de mise en œuvre.

Mots-clé : Elastomères, modèle viscoélastique intégral, simulation numérique, mise en oeuvre.

Abstract: Various flows of unfilled and carbon black-filled elastomers are analyzed using an integral viscoelastic constitutive equation. The model parameters in shear are validated on two original experiments : large amplitude oscillatory shear and large stress creeping flows. The extraction of parameters in elongation is carried out using measurements at the die entrance of a capillary rheometer. The completed model is aimed at being used in a finite element code (POLYFLOW) in order to investigate complex flows of polymer processing.

1. Introduction

Les élastomères sont des polymères amorphes qui présentent, aux températures de mise en œuvre, des déformations d'écoulement à caractère fortement viscoélastique. Parmi les lois de comportement macroscopiques susceptibles de bien représenter la viscoélasticité non-linéaire, les modèles intégraux de type K-BKZ sont utilisés depuis longtemps pour les écoulements de thermoplastiques $[^1]$. L'objectif de ce travail est de tester l'applicabilité de tels modèles à des élastomères comportant éventuellement des charges. En effet, l'utilisation du modèle K-BKZ repose sur une propriété de factorisation, prédite par les modèles moléculaires développés pour des macromolécules à chaînes linéaires $[^2]$, et qui est bien vérifiée dans le cas des élastomères que nous utilisons. De plus, ce modèle offre la possibilité de prendre en compte un spectre étendu de temps de relaxation, ce qui le rend intéressant pour les élastomères très polymoléculaires utilisés en mise en œuvre.

Nous utilisons des mélanges bien caractérisés constitués d'un élastomère de synthèse (copolymère styrène-butadiène SBR1500) et de particules de noir de carbone colloïdal (série N330, taille des particules primaires : 30nm). Les mélanges sont préparés dans un mélangeur interne de type Banbury, à iso-énergie. La gamme de fraction volumique en particules reste inférieure à la fraction volumique correspondant au seuil de percolation des particules (des mesures de conductivité électrique montrent que cette valeur se situe aux alentours de 0.15). En effet, au-delà de cette fraction volumique, les élastomères chargés au noir de carbone sont susceptibles de présenter un seuil d'écoulement, comportement qui n'entre pas dans le cadre de cette étude. Nous les résultats discutons ici obtenus pour l'élastomère, et pour un mélange élastomère - noir de carbone comportant une fraction volumique de particules $\Phi = 0.123$. Toutes les expériences sont effectuées à une température de 100°C.

2. Relaxation en viscoélasticité non-linéaire

A l'origine de ce travail de modélisation, il y a la constatation expérimentale de la propriété de factorisation du module de relaxation dans le domaine de viscoélasticité non-linéaire, propriété que nous avons observée non seulement pour l'élastomère, mais aussi pour certains mélanges élastomère-particules.

2.1. Propriété de factorisation

Les expériences de relaxation à cisaillement imposé sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre torsionnel spécialement conçu pour les mélanges d'élastomères (Rubber Process Analyser, RPA

2000. Alpha Technologies). Cet appareil fonctionne également en mode dynamique, ce qui permet une caractérisation préalable des propriétés de viscoélasticité linéaire [³]. Le calcul du spectre des temps de relaxation (G_i, λ_i) à partir des modules visqueux et élastique se fait par une méthode de régularisation non-linéaire $[^4]$. Les spectres ainsi obtenus permettent de calculer $G_0(t)$, module de relaxation de la viscoélasticité linéaire, avec un très bon accord avec les expériences de relaxation. Différents niveaux de déformation γ , situés dans le domaine de viscoélasticité non-linéaire, sont ensuite imposés. Les résultats montrent que la propriété de factorisation du module de relaxation $G(t, \gamma)$ suivant la relation :

$$G(t, \gamma) = G_0(t). h(\gamma)$$
⁽¹⁾

où $h(\gamma)$ est une fonction de la déformation seulement, est possible non seulement pour l'élastomère seul, mais aussi pour l'élastomère chargé.

Cette propriété de factorisation conduit à l'utilisation d'un modèle viscoélastique intégral factorisé (de type K-BKZ, [5]) où la contrainte à l'instant t s'écrit :

$$\underline{\sigma}(t) = \frac{1}{1-\theta} \int_{-\infty}^{t} m(t-t') h(I) \cdot [C^{-1}(t') + \theta C_{t}(t')] \cdot dt'$$
(2)

Dans l'équation (2), la non-linéarité est introduite par une fonction scalaire h(I), dite d'amortissement. Elle est fonction d'un invariant généralisé du tenseur des déformations de Finger $\underline{C}_{+}^{-1}(t')$, défini par :

$$I = \beta I_1 + (1 - \beta) I_2$$

(3)

 $\begin{array}{ll} a vec: & I_1 = Tr[\underline{C}_t^{-1}(t')] \\ & I_2 = Tr[\underline{C}_t(t')] \,. \end{array}$

La fonction mémoire m(t-t') est calculée à partir du module de relaxation $G_0(t)$ de la viscoélasticité linéaire :

$$\mathbf{m}(\mathbf{t}-\mathbf{t}')=\frac{\mathrm{d}\mathbf{G}_{0}(\mathbf{t}-\mathbf{t}')}{\mathrm{d}\mathbf{t}'}\,.$$

Dans le cas du cisaillement simple, les paramètres β et θ n'interviennent pas, si bien que la contrainte de cisaillement s'écrit simplement :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t} m(t - t') \cdot h(I) \cdot [\gamma(t) - \gamma(t')] \cdot dt'$$
(4)

avec $I = 3 + [\gamma(t) - \gamma(t')]^2$. En relaxation, l'équation (4) conduit à l'équation (1), avec une fonction d'amortissement qui ne dépend, dans ce cas, que de la déformation de cisaillement γ .

2.2. Fonctions d'amortissement

Les fonctions d'amortissement sont obtenues par une procédure de superposition des différentes courbes de relaxation sur la courbe du module de relaxation de la viscoélasticité linéaire $G_0(t)$. Il faut noter que cette superposition ne donne de bons résultats que dans la gamme de temps supérieure à 10^{-2} s. L'allure des fonctions h(γ) ainsi calculées est tracée sur la Figure 1, pour l'élastomère seul et pour l'élastomère chargé. Pour comparaison, nous avons reporté aussi sur la figure 1 la fonction d'amortissement prédite par un modèle moléculaire récent [6], amélioration du modèle de Doï-Edwards [2]. En ce qui concerne l'élastomère chargé, la présence des charges n'empêche pas la propriété de factorisation, mais entraîne simplement une modification de la fonction d'amortissement par rapport à celle de l'élastomère seul, avec une sensibilité accrue à la déformation. Ceci semble indiquer que la présence des particules, une fois prise en compte la modification qu'elles induisent sur le spectre de relaxation de la viscoélasticité linéaire [3], ne modifie pas fondamentalement, dans cette gamme fraction volumique en particules, de les mécanismes de la dynamique macromoléculaire non-linéaire.



Figure 1 : Fonction d'amortissement mesurées : (\blacktriangle) élastomère seul, (\blacksquare) élastomère chargé avec une fraction volumique Φ =0.123 de noir de carbone. Tirets : Modèle moléculaire [6]. Traits continus : fits par l'équation (5).

3. Validation du modèle en cisaillement

Nous avons choisi de représenter les fonctions d'amortissement obtenues précédemment par la forme analytique suivante :

$$h(I) = A \exp\left[-n_1(I-3)^{1/2}\right] + (1-A) \exp\left[-n_2(I-3)^{1/2}\right]$$
(5)

qui donne un bon accord avec les données sur l'ensemble de la plage de déformations accessibles expérimentalement (Figure 1). Afin de valider les paramètres A , n_1 , n_2 , nous avons utilisé deux séries d'expériences de rhéométrie originales développées au laboratoire sur les élastomères.

3.1 Cisaillement oscillant à grande déformation

Le RPA a été spécialement instrumenté pour recueillir l'intégralité du couple transmis (et non simplement la première harmonique du signal) lors de mesures en cisaillement oscillant à grande déformation, l'amplitude γ_0 de la déformation étant située dans le domaine de viscoélasticité non-linéaire du matériau. L'équation (4) fournit pour une déformation sinusoïdale de la forme $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ l'évolution de la contrainte de cisaillement au cours du temps $\sigma(t)$. Un exemple de comparaison entre l'expérience et le calcul est présenté sur la Figure 2 pour l'élastomère seul et l'élastomère chargé.



Figure 2. Contrainte en cisaillement oscillant dans le domaine de viscoélasticité non-linéaire : comparaison entre les mesures au RPA (points) et le modèle K-BKZ, (traits continus) pour l'élastomère seul (a) et pour l'élastomère chargé avec une fraction volumique Φ =0.123 de noir de carbone (b).

L'accord entre modèle et expérience obtenu pour les deux matériaux testés permet de conclure que les paramètres du modèle K-BKZ déterminés en cisaillement sont corrects.

3.2 Fluage sous grande contrainte

Des mesures de fluage sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre à cylindre coulissant, prototype développé à l'origine pour atteindre de très faibles vitesses de déformation à contrainte donnée [⁷]. Ici, les contraintes imposées sont choisies de manière à obtenir des déformations dans le domaine de viscoélasticité non-linéaire [3]. L'équation (4) est inversée numériquement (suivant la méthode développée dans [1]) pour fournir l'évolution de la déformation $\gamma(t, \sigma)$ en fonction du temps, pour une contrainte σ donnée. Les résultats sont présentés sur la Figure 3 en termes de déformation rapportée à la contrainte imposée (complaisance de fluage). Un très bon accord entre modèle et expérience est obtenu pour l'élastomère seul. Pour l'élastomère chargé, l'accord est également satisfaisant, même si le

modèle a tendance à surestimer les expériences aux temps longs.



Figure 3. Complaisances de fluage mesurées dans le domaine de viscoélasticité non-linéaire, (\blacktriangle) élastomère seul, (\blacksquare) élastomère chargé avec une fraction volumique Φ =0.123 de noir de carbone. Traits continus : modèle K-BKZ.

La fonction d'amortissement déterminée précédemment permet donc de prédire de manière satisfaisante la dépendance en contrainte de la complaisance de fluage.

4. Rhéométrie capillaire

Nous utilisons un rhéomètre capillaire (Rheograph 2002, Göttfert) fonctionnant à débit imposé, pour effectuer des expériences d'extrusion à travers différents types de filières.

4.1. Viscosité de cisaillement

La viscosité de cisaillement est déduite des mesures de pression corrigées par la méthode de Bagley, et de cisaillement apparent corrigées par la méthode de Rabinowisch. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la Figure 4 pour l'élastomère seul. Les valeurs de viscosité dynamique mesurée avec le RPA dans le domaine de viscoélasticité linéaire sont également portées sur ce graphe, la règle de Cox-Merz étant bien vérifiée dans ce cas.



Figure 4. Viscosité de cisaillement et viscosité élongationnelle obtenues pour l'élastomère seul à partir des mesures au rhéomètre capillaire pour deux jeux de filières (symboles ouverts : entrée plate, symboles pleins : entrée convergente). Pour le modèle K-BKZ (traits continus) : $\theta = 0$, $\beta = 0.02$ et h(I) a la forme de l'équation (7) avec $n_0 = 0.23$.

Par ailleurs, l'équation (4) fournit la viscosité de cisaillement η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{1}{\dot{\gamma}} \int_{0}^{\infty} m(s).h(\dot{\gamma}.s).(\dot{\gamma}.s).ds$$
(6)

Pour des raisons pratiques, la forme analytique de fonction d'amortissement utilisée dorénavant pour les calculs est une exponentielle à un seul paramètre n_0 (forme disponible dans le logiciel POLYFLOW):

$$h(I) = \exp[-n_0(I-3)^{1/2}]$$
(7)

Il faut noter que bien que cette fonction analytique représente médiocrement les données de fonction d'amortissement $h(\gamma)$ aux grandes déformations (l'équation (7) sous-estime de 20% la valeur de $h(\gamma = 10)$), ceci n'a pas d'incidence notable sur la qualité des résultats du calcul de $\eta(\dot{\gamma})$ présenté sur sensibilité du la Figure 4. La modèle viscoélastique intégral à la fonction d'amortissement est en effet modulée par la fonction mémoire, qui privilégie les petites déformations dans l'histoire des déformations subies par le matériau.

En ce qui concerne l'élastomère chargé, l'équation (6) permet également de reproduire de façon

satisfaisante les données expérimentales (Figure 5).



Figure 5. Comparaison des viscosité de cisaillement obtenues à partir des mesures au rhéomètre capillaire pour l'élastomère seul (\blacktriangle) et l'élastomère chargé (\blacksquare), et par le modèle K-BKZ (traits continus).

On peut souligner en particulier le fait que dans la plage de vitesses de cisaillement accessibles avec le rhéomètre capillaire, l'effet d'augmentation de la viscosité par les particules est faible, et que ceci est bien pris en compte par le modèle.

4.2. Viscosité élongationnelle

Les mesures de pression ΔP_E en entrée de capillaire déduites des droites de Bagley sont traitées par la méthode de Cogswell [⁸] pour obtenir la viscosité élongationnelle. Sur la Figure 4, les données expérimentales provenant de deux jeux de filières, à entrée plate et à entrée convergente (angle de convergence 45°), donnent lieu à une seule courbe de viscosité élongationnelle, ce qui montre que les résultats de la méthode de Cogswell sont indépendants de la géométrie d'entrée de la filière.

La fiabilité de la méthode de Cogswell demeure un sujet de discussion, bien qu'elle fournisse souvent des résultats cohérents avec d'autres méthodes, directes ou indirectes, de détermination de la viscosité élongationnelle [⁹]. En effet, elle ne prend pas en compte explicitement la viscoélasticité du matériau, et la modifier en ce sens nécessite justement la connaissance des paramètres d'élongation du modèle K-BKZ [¹⁰]. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser les données déduites de la méthode de Cogswell pour obtenir une estimation des paramètres d'élongation. Ces paramètres sont ensuite utilisés dans un calcul numérique complet de l'écoulement d'extrusion, ce qui constitue un test de leur validité. La viscosité élongationnelle η_E est donc calculée à partir de l'équation (2) appliquée à l'élongation uniaxiale, en fonction de la vitesse d'élongation $\dot{\epsilon}$ (avec $\theta = 0$ en l'absence de seconde différence des contraintes normales) :

$$\eta_{\rm E}(\dot{\epsilon}) = \frac{1}{\dot{\epsilon}} \int_{0}^{\infty} m(s)h(I)(\exp(2\dot{\epsilon}s) - \exp(-\dot{\epsilon}s)) ds$$
(8)

où l'invariant généralisé de la déformation s'exprime comme :

$$I = \beta [\exp(2\dot{\epsilon}.s) + 2\exp(-\dot{\epsilon}.s)] + (1-\beta) [\exp(-2\dot{\epsilon}.s) + 2\exp(\dot{\epsilon}.s)]^{-1}$$
(9)

(

Dans l'équation (8), β demeure donc le seul paramètre ajustable. Les résultats du calcul avec $\beta = 0.02$ montrent un très bon accord avec les données de viscosité élongationnelle (Figure 4), en particulier dans la plage des taux d'élongations la plus élevée pour laquelle la méthode de Cogswell est réputée donner les meilleurs résultats.

5. Utilisation du modèle dans une géométrie d'écoulement de mise en oeuvre

Un des objectifs de ce travail est d'utiliser le modèle K-BKZ en simulation numérique afin d'aborder des géométries d'écoulement complexes rencontrées en mise en œuvre des élastomères. Jusqu'ici, l'ensemble des paramètres du modèle ont été extraits des diverses mesures rhéométriques dont nous disposons. Le spectre des temps de relaxation et le paramètre n_0 de la fonction d'amortissement ont été validés avec succès. Seul le paramètre d'élongation ß a été déterminé à partir de données problématiques (méthode de Cogswell). Dans une première étape, il paraît donc naturel de chercher à retrouver par le calcul numérique les mesures de l'écoulement d'extrusion afin de tester ce dernier paramètre.

5.1. Déroulement de la simulation numérique

Nous utilisons un code de calcul aux éléments finis (POLYFLOW, Fluent SA) spécialement dédié aux écoulements dominés par les effets visqueux non-linéaires et les effets viscoélastiques. L'utilisation d'un modèle viscoélastique intégral dans un code de calcul aux éléments finis soulève des difficultés numériques même lorsque le produit de la vitesse de déformation par le temps caractéristique de relaxation est relativement faible. Cependant, de plus en plus de travaux récents utilisent ce genre de calcul avec des résultats encourageants [¹¹].

La géométrie de l'écoulement est celle de l'extrusion à travers une filière axisymétrique à entrée convergente (angle de convergence 45°) dans un tube capillaire de diamètre 1.3mm et de longueur 13mm. Le capteur de pression est situé à 15mm de l'entrée du capillaire. Le diamètre du réservoir est de 12mm.

Le calcul est effectué sur un maillage 2D correspondant à la partie délimitée par les parois du rhéomètre (Figure 6), avec un débit d'entrée imposé. La condition à la limite en sortie de capillaire est, en l'absence de relaxation complète des contraintes viscoélastiques, un débit sortant avec un profil de vitesse complètement développé. Le calcul est réalisé en deux étapes. La première étape consiste à augmenter progressivement la contribution viscoélastique du tenseur des contraintes, avec un critère de convergence relativement élevé (10⁻²). En effet, le problème étant très non-linéaire, ceci permet d'assurer la convergence, avec un nombre raisonnable d'itérations. Dans une seconde étape, le calcul viscoélastique complet est poursuivi avec un critère de convergence plus petit en partant de la solution obtenue dans la première étape. Ces deux étapes permettent de s'approcher numériquement d'une solution. Cependant, les critères de convergence restent relativement élevés $(10^{-3} au)$ minimum).

λ_i (s)	G _i (Pa)
7.88 10 ⁻⁴	1.83 10 ⁵
10-2	$1.75 \ 10^5$
1.36 10 ⁻¹	9.37 10 ⁴
1.786	3.19 10 ⁴
23.46	$1.03 \ 10^4$
$3.08 \ 10^2$	$3.36\ 10^3$
$4.04\ 10^3$	$1.09\ 10^3$
$3.00\ 10^4$	$3.54 \ 10^2$

Tableau 1. Spectre à 8 modes de relaxation utilisé dans les calculs numériques pour le SBR1500 à 100°C.

5.2. Résultats

Nous présentons ci-après les résultats des premiers calculs effectués pour l'élastomère. Les paramètres du modèle sont ceux de la Figure 4, avec le spectre des temps de relaxation présenté

dans le Tableau 1. Les valeurs mesurées et calculées de la perte de pression en entrée de filière, ΔP_E , et de la perte de pression dans le capillaire, ΔP_C , sont comparées dans le Tableau 2, pour deux valeurs du taux de cisaillement apparent, $\dot{\gamma}_a$.

	$\dot{\gamma}_a = 10 \text{ s}^{-1}$		$\dot{\gamma}_a = 100 \text{ s}^{-1}$		
	mesuré	calculé	mesuré	calculé	
$\Delta P_{\rm C}$	6.13 10 ⁶	$6.50\ 10^6$	$1.32 \ 10^7$	$1.32 \ 10^7$	
(Pa)	$\pm 3.10^5$		$\pm6.6~10^5$		
$\Delta P_{\rm E}$	2.43 10 ⁶	$1.31 \ 10^6$	$4.01\ 10^6$	$3.38 \ 10^6$	
(Pa)	$\pm 1.2 \hspace{0.1in} 10^5$		$\pm 2.10^{5}$		

Tableau 2. Comparaison des mesures d'extrusion et de la simulation numérique pour l'élastomère SBR1500 à 100°C.

La perte de pression dans le capillaire est très bien reproduite par le calcul, comme attendu. En ce qui concerne la perte de pression à l'entrée, le calcul sous-estime largement la valeur mesurée, avec cependant un écart plus faible (15%) pour la plus grande vitesse de cisaillement. Au vu de ces premiers résultats, nous pensons que le calcul numérique est réaliste, même s'il doit encore être amélioré, notamment en ce qui concerne les critères de convergence.



Figure 6. Maillage du domaine de calcul limité par les parois du rhéomètre capillaire avec position des mesures de pression.

6. Conclusion

Le modèle viscoélastique intégral utilisé dans cette étude donne de bons résultats pour les écoulements d'élastomères, y compris chargés (fraction volumique en particules en-dessous du seuil de percolation). Les prédictions du modèle sont en effet en très bon accord avec les d'écoulement rhéométriques expériences en cisaillement. Cependant, question la des déformations d'élongation n'est pas tout à fait résolue, le calcul numérique associé à des déformations complexes ne donnant pour l'instant que des résultats sommaires. Des expériences complémentaires, notamment de mesures directes de la viscosité élongationnelle ou des contraintes normales, seraient utiles pour étayer le modèle. En ce qui concerne l'approche numérique, nous devons améliorer notre compréhension des problèmes de convergence avant de poursuivre plus avant la simulation numérique avec par exemple le calcul du gonflement de jet.

Références

[1] Wagner, M.H., A constitutive analysis of uniaxial elongational flow data of a low density polyethylene melt, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 4, 39-55 (1978).

[1] Doï, M., Edwards, S.F., "*The theory of polymer dynamics*", (Clarendon Press, Oxford, 1986).

[1] Barrès, C., Mongruel A., Cartault, M., Leblanc, J.L., Linear and non-linear viscoelasticity of carbon black-filled elastomers : use of complementary rheological characterisations, *J. Applied Polymer Sci.*, in press.

[1] NLREG, logiciel développé à la Freiburg Universität.

[1] Bird, R.B., Armstrong, R.C., Hassager, O., "*Dynamics of polymeric liquids*", (Wiley, New-York, 1987).

[1] Methar, V., Archer, L.A., Nonlinear viscoelasticity of entangled polymeric liquids, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 81, 71-81 (1999).

[1] Barrès, C, Leblanc, J.L., Recent developments in shear rheometry of uncured rubber compounds, I. Design, construction and validation of a sliding cylinder rheometer, *Polymer Testing*, 19, 177- (2000).

[1] Cogswell, F.N., Converging flow of polymer melts in extrusion dies, *Polym. Eng. Sci.*, 12, 64-73, (1972).

[1] Revenu, P., Guillet, J., Carrot, C., Arsac, A., Validation of Cogswell's convergent flow analysis, *J. Applied Polymer Sci.* 62, 1783-1792 (1996).

[1] Carrot, C., Guillet, J., Fulchiron, R., Converging flow analysis, entrance pressure drops and vortex sizes : measurements and calculated values, *Polym. Eng. Sci.*, 41, 2095-2107, (2001).

[1] Lee, K., Mackley, M.R., The significance of slip in matching polyethylene processing data with numerical simulation, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 94, 159-177 (2000).

Etude par DNS de l'effet de modifications d'une loi de comportement d'une solution de tensio-actif sur la réduction de la traînée

S. Guillou et R. Makhloufi

Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg Site Universitaire, BP 78, 50130 Octeville, FRANCE

Résumé : Dans ce travail, nous avons développé un modèle numérique tridimensionnelle pour effectuer des simulations directes d'écoulements de fluides complexes (solution aqueuse de tensio-actif) dans un canal plan. Plusieurs lois de comportement de type visqueux ont été testées, dont une que nous proposons qui tient compte du caractère rhéo-épaississant de ce genre de solution. Seule cette dernière induit un effet de réduction de la traînée.

Mots-clé : Simulation numérique directe, réduction de la traînée, fluide non-Newtonien

Abstract: We develop a three dimensional model to apply to direct numerical simulation of an incompressible plane channel flow of water, in presence of a surfactant. Several viscous models were tested in order to taking into account the shear-thickening of a surfactant solution and to study its effect on the drag reduction. One model is proposed and presents interesting effect on drag reduction.

1. Introduction

La réduction de la traînée active est un phénomène d'écoulement qui, de par la présence de très petites quantités d'additifs (polymères ou tensioactifs) dans un fluide quelconque, consiste en une importante réduction des frictions dans le régime turbulent. Bien que cet effet soit connu depuis près d'un demi-siècle, le mécanisme fondamental qui conduit à la réduction de la traînée n'est pas encore élucidé.

Les travaux sur les solutions micellaires de tensioactifs ont conduit notamment à mettre en évidence l'effet positif de certaines propriétés rhéologiques comme la viscoélasticité ou le caractère de rhéo-épaississement sur la réduction de la traînée. Certaines de ces solutions, qui sont pour la plupart non-Newtoniennes, sont en effet rhéo-épaississantes. Ce comportement rhéologique qui est caractérisé par une augmentation de la viscosité dans un certain domaine de gradient de vitesse semble jouer un rôle crucial dans ce phénomène.

La simulation numérique directe peut permettre d'étudier de manière indépendante certaines hypothèses sur les propriétés du fluide. Elle est donc une aide à la construction de modèles rhéologiques par l'étude de leurs conséquences sur l'écoulement. Le contenu de cette communication est basé sur l'utilisation d'un modèle numérique tridimensionnel, que nous avons développé, pour étudier les effets de modifications d'une loi de comportement qui tient compte du caractère rhéoépaississant, sur les caractéristiques de l'écoulement.

2. Equations de bases

considérons fluide Newtonien Nous un (typiquement de l'eau comme solvant) auquel on ajoute une petite quantité d'éléments tensioactifs. Le mouvement d'un tel fluide peut être décrit par le système d'équations (1) dans lequel le tenseur des contraintes τ est à évaluer. Dans le cas présent, nous supposons que le fluide adopte un comportement de type visqueux. Aussi. l'hypothèse d'un fluide Newtonien généralisé est faite, ce qui conduit à poser l'équation constitutive $\tau = 2\mu \mathbf{D}$. Dans le cas d'un fluide newtonien μ est constant. Ici ce n'est pas le cas, la viscosité est fonction de la déformation, c'est à dire du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. Plusieurs lois de comportement, bâties à partir de mesures viscosimétriques, ont été testées. Elles sont décrites dans la section suivante. Quoique le modèle ne fasse pas apparaître explicitement le caractère viscoélastique de la solution, l'un des comportements visqueux, que nous proposons, peut être le résultat d'effets élastiques du fluide.

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \frac{1}{\rho}\nabla x$$
(1)

3. Modèle visqueux

Il existe, dans la littérature, un certain nombre de données expérimentales, concernant la viscosité solutions de tensio-actifs, ayant de un comportement rhéo-épaississant, en fonction du taux de cisaillement. Dans ce travail, nous nous reportons aux travaux de Usui et al.[1] portant sur une solution aqueuse d'Ethoquad O/12 (Oreylbishydroxyethyl-methyl-ammonium chloride à 500 ppm de concentration) + NaSal (à 300 ppm). Sur la figure 1 (symbole O), une augmentation brusque de la viscosité apparente, caractéristique des effets du rhéo-épaississement, apparaît pour des taux de cisaillement compris entre 5 et 10 s^{-1} .



Figure 1 : viscosité apparente de la solution aqueuse Ethoquad O/12 à 500ppm+ NaSal à 300ppm, symbole O, valeurs de Usui et al. [1] pour une température de 293K, ligne plaine, modèle de viscosité présenté.

Usui et al. [1] ont suggéré que ce comportement rhéologique pouvait être approché par une loi de Bird-Carreau par morceau. Aussi, ont-ils proposé de modéliser ce comportement en deux parties, l'une pour des taux de cisaillement plus faibles que le taux de cisaillement critique (cisaillement à partir duquel il y a une soudaine augmentation de la viscosité apparente), et une autre pour des taux de cisaillement plus élevés. Pour chacune de ces deux lois, ces auteurs ont proposé des coefficients dépendant de la température. A partir de leurs mesures de viscosité apparente, nous avons d'abord déterminé des coefficients nécessaires pour approcher le comportement de la solution par une loi de Carreau définit par plage de taux de cisaillement. Au dessus, du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$, le fluide suit le comportement décrit par la loi de Carreau notée μ_1 (viscosité plateau), et en dessous de ce taux, le fluide suit le comportement décrit par la loi de Carreau notée μ_2 (viscosité initiale). Les valeurs présentées dans le tableau 1, permettent à ces deux lois d'approcher la viscosité apparente relevée par Usui et al. pour une température de 293K. Ensuite, à partir de ces deux comportements distincts, nous avons proposé une loi de Carreau modifiée (équation 2) représentée par une ligne continue (figure 1). Cette loi est une combinaison, à l'aide de la fonction hyperbolique tanh, des deux comportements μ_1 et μ_2 définis ci-dessus. apparaître Elle fait deux variables supplémentaires : $\dot{\gamma}_c$, la valeur moyenne du taux de cisaillement critique; et r le paramètre (homogène à un taux de cisaillement) qui contrôle les effets de l'opérateur tanh. Pour le cas considéré (figure 1), $\dot{\gamma}_c$ a été estimé à 7 s⁻¹ et r à 1 s⁻¹. Dans la suite, ces trois comportements (μ_1 , μ_2 , _{et} μ qui est une combinaison de μ_1 et μ_2 en fonction $\dot{\gamma}$) ont été testés à l'aide du modèle numérique dont nous donnons quelques détails dans la section suivante.

$$\mu(\dot{\gamma}) = \frac{\mu_1(\dot{\gamma}) + \mu_2(\dot{\gamma})}{2} + \frac{\mu_1(\dot{\gamma}) - \mu_2(\dot{\gamma})}{2} \tanh\left(\frac{\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_c}{r}\right)$$
(2)

Tableau 1 : Valeurs des paramètres des deux comportements de Carreau étudiés (Ethoquad O/12).

Loi de Carreau : $\mu(\dot{\gamma}) = \mu_{\infty} + (\mu_0 - \mu_{\infty}) \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2\right)^{(n-1)/2}.$					
μ (Pa.s)	μ_0 (Pa.s)	$\mu_{\infty}(\text{Pa.s})$	λ (s)	n	
μ_1	3x10 ⁻²	1.8x10 ⁻³	0.02	-0.8	
μ_2	1.4×10^{-2}	1.56x10 ⁻³	1.8	0.55	

4. Intégration numérique des équations du mouvement du fluide

4.1. Méthode numérique

Nous avons appliqué un algorithme de type projection de Chorin [2] - Temam [3] pour approcher le système d'équations (1). Plus précisément, nous utilisons la forme que

Guermond [4] a nommée incrémentale. Dans cette algorithme, la vitesse et la pression sont découplées. Une équation de Poisson est construite et résolue pour calculer la pression tandis que l'équation des moments sert au calcul de la vitesse. L'approximation temporelle des termes de diffusion et de convection de l'équation des moments est effectuée à l'aide d'un schéma du second ordre explicite de type Adams-Bashforth. Le terme de convection est écrit sous la forme skew-symmetric. Actuellement, l'algorithme est traité par la méthode des différences finies. Le maillage est de type entrelacé et tous les opérateurs spatiaux sont approchés par un schéma centré du deuxième ordre.

4.2. Domaine de calcul et conditions d'utilisation

Nous considérons l'écoulement turbulent entre deux plaques parallèles largement étudié par Kim et al. [5] et un certain nombre d'autres auteurs. On note *h* la distance d'une paroi au plan de symétrie du canal. Des conditions de périodicité sont dans la direction principale de imposées l'écoulement ainsi que dans la direction transverse, tandis qu'une condition de nonglissement est imposée sur les parois. Ceci entraîne une contrainte sur les dimensions du domaine dans les directions d'homogénéité. Aussi, comme Kravchenko et al. [6], nous prenons un canal de taille $2\pi h^* 2h^* \pi h$. Le maillage est uniforme dans les directions d'homogénéité (longitudinale et transverse) et non uniforme dans la direction normale aux parois. Les équations sont adimensionnalisées par la distance de l'axe à la paroi, la viscosité du solvant (c'est à dire de l'eau pour ce qui nous concerne) et la vitesse au centre de l'écoulement laminaire équivalent $U_{ml}=3U_m/2$ (U_m est la vitesse débitante). Les calculs présentés ont été conduits sur un maillage de 21x61x21 dans les directions x, y et z respectivement, et à débit fixé.

Nous prenons comme simulation de référence celle effectuée pour un fluide Newtonien, pour un nombre de Reynolds $Re_m = U_m 2h/v = 5600$ basé sur la vitesse débitante U_m , la viscosité cinématique du solvant v et le diamètre hydraulique 2h. Ceci correspond au nombre de Reynolds Turbulent $Re = U \cdot h / v$ (basé sur la vitesse de frottement $U \cdot h$ et v) de 180 utilisé par Kim et al. [5], et permet de vérifier la viabilité du modèle vis à vis de résultats et de expérimentaux simulations directes antérieures. Dans ce genre de simulation, les conditions initiales ont de l'importance. Nous utilisons, comme Kim et al.[5], un profil parabolique de Poiseuille perturbé par une fluctuation aléatoire de 10% d'amplitude pour effectuer les simulations du cas de référence. Puis, nous utilisons les résultats instantanés de ce cas comme conditions initiales des simulations avec les différents comportements rhéologiques présentés dans la section précédente.

5. Résultats et discussions

En premier lieu, une comparaison de nos résultats pour un fluide Newtonien avec ceux de Kim et al. [5] indique un bon comportement du code de calculs. Le but de ce papier n'est pas de fournir ces comparaisons, néanmoins nous proposons quelques éléments de validation. Avec les conditions décrites précédemment, le modèle fournit un rapport entre la vitesse moyenne au centre du canal $\langle U_c \rangle$ et la vitesse débitante U_m , $\langle U_c \rangle / U_m$ de 1.159, et une coefficient de frottement C_f de 8.32x10⁻³. Ces valeurs sont proches de celles obtenues à partir des corrélations de Dean [7] :

et

$$< U_c > /U_m = 1.28 Re_m^{-0.0116} = 1.16.$$

 $C_f = 0.073 Re_m^{-0.25} = 8.44 \times 10^{-3}$

Dans notre modèle le calcul est mené à débit constant. Re_* est une conséquence du calcul et l'on obtient pour celui-ci une valeur proche de 180. Sur la figure 2, la ligne continue représente le profil de vitesse normalisé par U_{ml} . La figure 3a présente le profil moyen (statistiquement) de vitesse et divisé par la vitesse de cisaillement à la paroi u* (symbole \blacksquare). Le profil calculé suit la loi de paroi. La figure 3b montre l'intensité de la turbulence suivant l'axe du canal, tandis que sur la figure 3c, on retrouve les caractéristiques propres aux contraintes de Reynolds dans le cas d'un écoulement pleinement turbulent, à savoir, que la contrainte de Reynolds suive une ligne droite de pente -1.



Figure 2 : profil moyen de vitesse adimensionalisé par la vitesse axiale de Poiseuille U_{ml}

Le modèle a été appliqué pour les trois lois décrites dans le paragraphe 3 (μ_1 et μ_2 sont décrites par la table 1 et μ donnée par la relation 2) pour une température de 293K. Dans le cas d'un fluide réducteur de la traînée [8], le coefficient de frottement ne dépend pas que du nombre de Reynolds, mais aussi du diamètre (dans le cas d'un canalisation cylindrique), ou de la distance entre les deux parois (dans le cas d'un écoulement dans un canal plan). Dans le cas présent, une distance *h* de la paroi à l'axe de symétrie de 5 mm à été considérée et les calculs ont été menés pour plusieurs nombres de Reynolds.



Figure 3 : Résultats de simulations pour un fluide Newtonien (symbole \blacksquare , $Re_m=5600$), de comportement visqueux μ_1 (symbole Δ , $Re_m=50000$), μ_2 (symbole \blacksquare , $Re_m=25000$), et μ (symbole \bullet , $Re_m=10000$) : a) Profil moyen de vitesse (u⁺=<u>/u_{*}) en coordonnées de paroi, b) Intensités axiales de la turbulence, c) Contrainte de Reynolds

Les figures 2, 3a à 3c présentent les résultats de calculs pour les 3 comportements rhéologiques, pour des nombres de Reynolds correspondants au minimum du coefficient de frottement obtenu dans chacun des cas (figure 4), les résultats obtenus avec un comportement Newtonien ($Re_m =$ 5600) y figurent également à titre comparatif. Ainsi, pour μ_l , les résultats sont donnés pour Re_m = 50 000, pour μ_2 , $Re_m = 50 000$, et pour μ , Re_m $= 10\ 000$. La figure 2 présente le profil moyen de vitesse adimensionnée par U_{ml} . On constate que la loi μ_l conduit à un profil de Poiseuille, et que la loi μ_2 conduit à un profil proche du profil de Poiseuille mais de maximum plus faible (0.95) et plus aplatie. En contrepartie, la loi μ conduit à un profil très différent, de forme semblable au profil moyen de vitesse pour le fluide Newtonien en régime turbulent. Cette différence entre les lois μ_l et μ_2 d'une part et μ d'autre part est plus nette sur la figure 3a (le profil moyen de vitesse $u^+ = \langle u \rangle / U_*$ représenté en coordonnées de paroi). Dans la sous-couche visqueuse $(0 \le y^+ \le 11.6)$, il semble ne pas y avoir de différences entre les 4 lois visqueuses. Dans la zone intermédiaire, les profils obtenus pour des lois non-Newtoniennes voient leurs pentes augmenter. Les profils pour μ_l et μ_2 se superposent et atteignent des maxima respectifs à 23 et 27, en longeant par valeur inférieure l'asymptote de Virk [9]. Pour la loi μ , le profil de vitesse suit l'asymptote de Virk $(u^{+}=11.7\ln y^{+}-17.0)$. A $y^{+}\approx 20$, le profil change et semble suivre une loi logarithmique proche, en forme, de celle du fluide Newtonien, mais décalée suivant l'axe des ordonnées. Un tel profil est typique des solutions de polymère. Virk [9] décrit celui-ci en 3 régions : la sous couche visqueuse ; la sous couche élastique (asymptote de Virk) ; la région externe d'équation $u^+=2.5lnv^++5.5+\Delta B$. Ceci semble indiquer un comportement de type solutions de polymères. En effet, Bewersdorff et Ohlendorf [10] ont observé que pour de faibles niveaux de réduction de la traînée (ce qui est notre cas comme on le verra plus loin), les profils de vitesse de solutions de tensio-actifs suivent le profil décrit par Virk [9], pour les solutions de polymères.

La figure 3b montre que l'intensité axiale de la turbulence $(\sqrt{u^2}/U_*)$ est cinq à dix fois plus faible

pour le comportement non-Newtonien que pour le comportement Newtonien. On note que pour la loi μ des pics d'intensité sont observables en proche paroi. Le fait que la contrainte de Reynolds $(-\overline{u'v'}/U_*^2)$ soit nulle (figure 3c) est une des caractéristiques des solutions réductrices de la traînée [11]. Cependant, la faiblesse des intensités de la turbulence (figure 3b) semble indiquer que l'on se trouve encore en régime laminaire ou en limite du régime transitoire.

Comme Zakin [8], nous définissons le taux de réduction de la traînée à débit constant par $DR = (C_{fs} - C_f) / C_{fs} x 100$, où C_f est le coefficient de frottement de la solution et C_{fs} celui du solvant. Ce dernier est estimé à l'aide de la corrélation de les introduite auparavant. Dean [7] Dans conditions des figures 2, 3a à 3c, les comportements dus aux lois μ_1 et μ_2 ne permettent pas d'obtenir un effet de réduction de la traînée. En effet, comme on peut le voir sur la figure 4, leurs coefficients de friction sont supérieurs ou égales à ceux obtenus par la corrélation de Dean. En revanche, la loi μ (proposée) permet d'atteindre un taux de réduction de 32 %. Ce taux est faible en comparaison des 80 % observées par ailleurs, mais il peut expliquer aussi la présence d'un profil de vitesse de type solution de polymère (figure 3b).



Figure 4 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de Re_m . Comparaison entre les résultats expérimentaux de Usui et al. [1], pour une solution aqueuse d'Ethoquad O/12 à 500 ppm + NaSal à 300 ppm, et nos résultats de calculs.

Sur la figure 4 où est reportée l'évolution de C_f avec Re_m , on trouve également les résultats expérimentaux de Usui et al.[1], obtenus dans une conduite de 11 mm de diamètre, à une température de 280K (symbole \bigcirc). A bas nombres de Reynolds, le coefficient de frottement est plus fort que celui obtenu pour un fluide Newtonien, puis il décroît avec une pente proche de celle du régime laminaire jusqu'à $Re_m \approx 10\ 000$ où une augmentation de C_f se produit jusqu'à atteindre la droite de Dean et la suit. D'après Bewersdorff et Ohlendorf [10], cette augmentation de C_f correspond à une destruction des structures micellaires et donc des propriétés réductrices de traînée de la solution. Les coefficients de frottement obtenus pour chacune des lois (avec h=5mm et T=293K) en fonction de Re_m y sont portés (symbole • pour μ , symbole **□** pour μ_2 , symbole Δ pour μ_1). On constate que les 3 courbes présentent une pente négative, puis une augmentation, puis de nouveau une diminution. Cependant seule, la courbe relative à μ descend en dessous de la droite de Dean, et donc met en évidence un phénomène de réduction de la traînée. Seule cette courbe également, après avoir atteint son minimum, remonte pour suivre la droite de Dean. Ce comportement se confirme pour une distance paroi-axe h de 13 mm (symbole ∇) sur la figure 4. Dans ce cas, on assiste à un décalage de la forme vers des nombres de Reynolds plus important avec une diminution du coefficient de frottement sans pour autant atteindre l'asymptote de Virk.





Figure 5 : Résultats de simulations pour un fluide de comportement μ (symbole •, $Re_m=50000$) et pour un fluide Newtonien (symbole **I**, $Re_m=5600$), a) Profil moyen de vitesse (u⁺=<u>/u_{*}) en coordonnées de paroi, b) Intensité axiale de la turbulence, c) Contrainte de Reynolds

Le fait que C_f tende à tangenter la droite de Dean après son augmentation (Re_m>25000 et h=5mm) devrait conduire à un régime pleinement turbulent et quasi Newtonien [10]. C'est ce que confirment les figures 5a à 5c où sont portés respectivement le profil moyen de vitesse, l'intensité de la turbulence, et la contrainte de Reynolds pour Re_m = 50 000 et h = 5 mm. On y observe une forme typique d'un comportement Newtonien avec cependant un exhaussement des valeurs de l'ordre de 20 %.

6. Conclusions

Dans ce travail, nous avons développé un modèle numérique tridimensionnelle pour effectuer des simulations directes d'écoulements de fluides complexes dans un canal plan. Trois lois de comportement visqueux ont été testées, deux de type Carreau, la troisième étant une composition des deux premières. Les résultats semblent indiquer que seule cette dernière, qui fait apparaître une augmentation brusque de la viscosité apparente, induit un effet de réduction de la traînée et une évolution du coefficient de frottement proche de celui observé par Usui et al. La loi constitutive utilisée pour estimer le tenseur des contraintes dans les équations est de type visqueux pur. Mais l'évaluation de la viscosité même (équation 2) fait apparaître des effets résultant vraisemblablement d'un comportement viscoélastique.

Le taux de réduction maximum enregistré avec le comportement de Carreau modifié est de 32 % ce qui est faible et conduit à une réponse du fluide de type solution de polymère. Ce taux de réduction est obtenu dans un domaine laminaire (contrainte de Reynolds et intensité de la turbulence nulles) juste à la limite du passage progressif, avec l'augmentation de Rem, à un régime pleinement turbulent. Ce type de comportement a été observé expérimentalement par Bewersdorff et Ohlendorf [10], ainsi que Li et al. [12]. Ils expliquent que dans des conditions particulières de température et de géométrie, les faibles concentrations de tensioactifs ne permettraient pas à l'écoulement de passer en régime turbulent avec une action importante de ces éléments (contrainte de Reynolds nulle mais intensité de la turbulence non nulle) mais de passer directement à un régime pleinement turbulent avec destruction des structures micellaires.

Ces résultats préliminaires indiquent donc que le modèle visqueux décrit par l'équation 2 pourrait sous certaines conditions être utilisé pour simuler les écoulements de solution de tensio-actifs à partir de mesures viscosimétriques.

Références

[1] Usui H., T. Itoh and T. Saeki, On pipe diameter effects in surfactant drag-reducing pipe flows, *Rheo. Acta*, 37, 122-128 (1998).

[2] Chorin A.J., Numerical solution of the Navier-Stokes equations, *Math. Comput.*, 22, 745-762 (1968).

[3] Temam R., Arch. Ration. Mech. Anal., 32, 377-385 (1969).

[4] Guermond J.-L., Some error estimate for the approximation of the unsteady Navier-Stokes equations by means of projection methods, *Notes et Documents du LIMSI*, N°30, 20-47 (1993).

[5] Kim J., P. Moin and R. Moser, Turbulence statistics in fully developed channel flow at low Reynolds number, *J. Fluid Mech.*, 177, 133-166 (1987).

[6] Kravchenko A. G., P. Moin and R. Moser, Zonal Embedded Grids for Numerical Simulations of Wall-Bounded Turbulent Flows, *Journal of Computational Physics*, 127(2),412-423 (1996).

[7] Dean R.B., Reynolds number dependence of skin friction and other bulk flow variable in twodimmensional rectangular duct flow, *Tran. ASME J. Fluids Eng.*, 100, 215-223 (1978).

[8] Zakin J.L., Surfactant drag reduction, *Reviews in Chemical Engineering*, 14(4-5), 253-320 (1998).

[9] Virk P.S., J. Fluid Mech., 45, 417-440 (1971).

[10] Bewersdorff H.W. and D. Ohlendorf, The behavior of drag-reducing cationic surfactant solutions, *Colloid Poly. Sci.*, 266, 941-953 (1988).

[11] Schmidt G., *Surfactant induced drag reduction in a channel flow facility*, B.S. Thesis, University of Illinois, Urbana-Champaign (1997).

[12] Li P., Y. Kawaguchi, H. Daisaka, K. Hishida and M. Maeda, Heat transfer enhancement to the dragreducing flow of surfactant solution in twodimensional channel with mesh-screen inserts at the inlet, *J. Heat Transfer*, 123, 779-789 (2001)

New numerical strategies for the prediction of 3D fiber orientation in steady recirculating flows

F. Chinesta¹, K. Chiba², A. Poitou³ G. Chaidron⁴

¹LMSP UMR CNRS-ENSAM-ESEM, 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris

² Faculty of Education, Shiga University, 2-5-1 Hiratsu, Otsu, Shiga, 520-0862 Japan

³LMT Cachan, 61 Avenue du President Wilson, 94235 Cachan cedex

⁴ LRTMM – CNAM Paris, 292 rue Saint Martin, 75141 Paris cedex 03

Résumé : Ce travail porte sur la proposition des nouvelles stratégies numériques bien adaptées au traitement de l'équation de Fokker-Plank 3D gouvernant la distribution de l'orientation des fibres dans une suspension renforcée avec des fibres courtes. Ces stratégies combinent les idées propres de la méthode de particules avec un traitement plus original pour le traitement des écoulements stationnaires recirculants.

Abstract: In this work we propose some new numerical strategies to treat the 3D Fokker-Planck equation. These strategies combine some ideas of the method of particles, with a more original treatment of the periodicity condition, which characterize the steady solution of the Fokker-Planck equation in steady recirculating flows.

Keywords: Non-Newtonian flows, Fokker-Planck equation, Numerical modelling, Short fibers suspensions

1. Introduction

Numerical modelling of non-Newtonian flows typically involves the coupling between equations of motion characterized by an elliptic behaviour, and the fluid constitutive equation, which is an advection equation linked to the fluid history. Thus, the numerical modelling of short fiber suspensions requires a description of the microstructural evolution (fiber orientation), which affects the flow kinematics and that is itself governed by this kinematics. There are different ways to describe the microstructural state. The use of orientation tensors, whose evolution is governed by advection equations, is widely considered. Other possibility consists in describing the fiber orientation state from its probability distribution whose evolution is described by the Fokker-Planck equation (which does not involves any closure relation). The numerical treatment of advection problems is not a simple matter. Moreover, many industrial flows show often steady recirculating areas which introduce some additional difficulties, because in these flows neither boundary conditions nor initial conditions are known. In some of our former papers, we have proposed accurate techniques to solve the linear and non-linear advection equations governing the evolution of the second order orientation tensor, in steady recirculating flows. These techniques combine a standard treatment of the non-linearity

with a more original treatment of the associated linear problems imposing the periodicity condition.

In this paper we generalize those numerical strategies to compute the steady solution of the Fokker-Planck in steady recirculating flows, when the equation character is governed by the advection term.

2. Short fiber suspension flow model

In short fiber suspension flow models, the extrastress tensor $\underline{\tau}$ depends on the fiber orientation

$$\tau_{ij} = 2\eta (D_{ij} + N_p a_{ijkl} D_{kl}) \tag{1}$$

where η is the equivalent suspension viscosity, N_p a scalar parameter depending on both the fiber concentration and the fiber aspect ratio, D_{ij} the strain rate tensor components and a_{ijkl} are the components of the fourth order orientation tensor, defined by

$$a_{ijkl} = \int p_i p_j p_k p_l \psi \, dp \tag{2}$$

where the fiber orientation distribution ψ depends on the point, on the time and on the direction, i.e. $\psi(x, y, z, \varphi, \theta, t)$



Figure 1 : Reference system.

The evolution of the function $\psi(x, y, z, \varphi, \theta, t)$ is governed by the Fokker-Planck equation

$$\frac{d\psi(\underline{p})}{dt} + \frac{\partial}{\partial \underline{p}} \left\{ \psi(\underline{p}) \frac{d\,\underline{p}}{dt} \right\} = \frac{\partial}{\partial \underline{p}} \left\{ D_r \frac{\partial\psi(\underline{p})}{\partial \underline{p}} \right\}$$
(3)

where \underline{p} denotes the unit vector defining the fiber axis direction. In this work we focus on the advection dominated case, i.e. when diffusion effects (represented by the right member of Eq. (3)) vanishes.

Sometimes, industrial or rheometric flows involve recirculating areas (contraction flow in extruders) or recirculate themselves (plate-plate or cone-plate rheometric flows). In this case, and owing to the steady character of the flow, the resolution of Eq. (3) becomes delicate, because neither initial conditions nor boundary condition are known. However, accurate solutions in these zones are required to couple them with non-recirculating flow, or if one desire identify accurately the rheological parameters of a complex fluid.

3. Steady recirculating flows

In order to compute the fiber orientation distribution in this kind of flows, one strategy proposed by Chiba et al. [1] consist of the use of a statistical technique. Thus, a lot of number of fibers with different initial orientations are introduced in the recirculating flow area. The fiber orientation evolution of each one is computed by solving the Jeffery equation, and from this the fiber orientation distribution. The evolution process is stopped when the steady regime is reached.

The Jeffery equation is given by

$$\frac{d\underline{p}}{dt} = \underline{\underline{\Omega}}\underline{p} + k \left(\underline{\underline{D}}\underline{p} - \left(\underline{p}^T \underline{\underline{D}}\underline{p} \right) \underline{p} \right)$$
(4)

where $\underline{\Omega}$ is the vorticity tensor and k a constant which depends on the fiber aspect ratio λ

$$k = \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \tag{5}$$

From now on, we consider both a 3D flow and a 3D fiber orientation description. If we use the spherical coordinate system depicted in figure 1, \underline{p} can be written as

$$\underline{p} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi\\ \sin\theta\sin\varphi\\ \cos\theta \end{pmatrix}$$
(6)

which introduced into Eq. (4) results in the fiber rotation velocity $\dot{\varphi}$ and $\dot{\theta}$.

Other alternative possibility consists in looking directly for a periodic solution of ψ when its evolution equation is integrated along the closed streamline. It is easy to verify that if one solution verifies the periodicity condition, then it corresponds to a steady solution. In the non-linear case, we cannot conclude about its uniqueness.

We are going to summarize the algorithm used to compute this periodic solution, for which only a turn will be required. We define a discretisation of the unit sphere surface, i.e. we consider that we have $N \times M$ fibers initially located at the point where the solution is searched, and aligned in the following directions:

$$Fiber \, i,j \to \begin{cases} \varphi_i = i \times h_{\varphi} \\ \theta_j = j \times h_{\theta} \end{cases}$$
(7)

with $0 < i < N \& 1 < j \le M$ and where $h_{\varphi} = 2\pi / N$ and $h_{\theta} = \pi / (M + 1)$.

Now, we track the movement of each fiber along the closed streamline. Thus, if we denote by (x^0, y^0, z^0) the coordinates of the initial point (where the steady solution of the fiber orientation distribution is searched), an explicit integration by the method of characteristics results in

$$\begin{cases} x^{n+1} = x^n + \Delta t \times u(x^n, y^n, z^n) \\ y^{n+1} = y^n + \Delta t \times v(x^n, y^n, z^n) \\ z^{n+1} = z^n + \Delta t \times w(x^n, y^n, z^n) \\ \phi_i^{n+1} = \phi_i^n + \Delta t \times \phi(x^n, y^n, z^n, \phi_i^n, \theta_j^n) \\ \theta_j^{n+1} = \theta_j^n + \Delta t \times \dot{\theta}(x^n, y^n, z^n, \phi_i^n, \theta_j^n) \\ \forall i, j \end{cases}$$
(8)

Effectively, after a complete turn, the initial point is reached. We note by the upper index *T* the final fiber orientation, i.e. $(\varphi_i^T, \theta_i^T)$.

Now, we assume that the steady solution at point (x^0, y^0, z^0) is defined by a fraction of fibers oriented in each direction (φ_i, θ_j) , which will be denoted by $\alpha_{i,j}$. Thus, the fiber orientation distribution could be written in the form

$$\psi(x^{0}, y^{0}, z^{0}, \varphi, \theta) = \sum_{i} \sum_{j} \alpha_{i,j} \delta(\varphi - \varphi_{i}) \delta(\theta - \theta_{j})$$
(9)

The normality condition results

$$\int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} \psi(x^{0}, y^{0}, z^{0}, \varphi, \theta) \sin \theta \, d\varphi \, d\theta =$$

$$= \sum_{i} \sum_{j} \alpha_{i,j} \sin \theta_{j} = 1$$
(10)

After a turn, the resulting fiber distribution can be written, taking into account the linearity and homogeneity of the Fokker-Planck equation, in the form

$$\psi^{T}(x^{0}, y^{0}, z^{0}, \varphi, \theta) =$$

$$= \sum_{i} \sum_{j} \alpha_{i,j} \delta(\varphi - \varphi_{i}^{T}) \delta(\theta - \theta_{j}^{T}) \quad (11)$$

Now, the probability mass concentrated at the angles $(\varphi_i^T, \theta_j^T)$ can be transferred to the angles (φ_m, θ_n) relates to the mesh used in the initial description. If $(\varphi_m < \varphi_{i,j}^T < \varphi_{m+1}, \theta_n < \theta_{i,j}^T < \theta_{n+1})$, then the probability mass $\alpha_{i,j}$ will be transferred to the following 4 angles: (φ_m, θ_n) , $(\varphi_{m+1}, \theta_n)$, $(\varphi_{m+1}, \theta_{n+1})$ and $(\varphi_m, \theta_{n+1})$. In our case, we have assumed a weight to each neighboring node depending on their distance to the angle $(\varphi_i^T, \theta_j^T)$. In this way, after a rotation the fiber orientation distribution (Eq. (11)) can be written also in the form

$$\psi^{T}(x^{0}, y^{0}, z^{0}, \varphi, \theta) = \sum_{i} \sum_{j} \beta_{i,j} \delta(\varphi - \varphi_{i}) \delta(\theta - \theta_{j})$$
(12)

which verifies the normality condition as far as Eq. (10) is verified. In Eq. (12) the weights $\beta_{i,j}$ depend linearly on the $\alpha_{i,j}$

$$\beta_{i,j} = \sum_{k} \sum_{l} c_{i,j,k,l} \,\alpha_{k,l} \tag{13}$$

Now, if we impose the periodicity of the solution, i.e.

$$\psi\left(x^{0}, y^{0}, z^{0}, \varphi, \theta\right) = \psi^{T}\left(x^{0}, y^{0}, z^{0}, \varphi, \theta\right)$$
(14)

using a collocation technique, we obtain

$$\alpha_{i,j} = \beta_{i,j} = \sum_{k} \sum_{l} c_{i,j,k,l} \alpha_{k,l}$$
(15)

Eq. (15) and the normality condition (10) allow us to determine the different weights $\alpha_{i,j}$, and consequently from Eq. (9), the steady fiber orientation distribution at point (x^0, y^0, z^0)

4. Numerical results

4.1 Steady recirculating flow

The first simulations concern the flow defined by the following velocity field

$$\underline{v} = \begin{pmatrix} -y\sqrt{x^2 + y^2} \frac{\Omega}{H}z\\ x\sqrt{x^2 + y^2} \frac{\Omega}{H}z\\ 0 \end{pmatrix}$$
(16)

where diffusion effects are neglected $(D_r = 0)$ and the fibers have different aspect ratio λ in Eq. (5): k = 0.4 (Fig. 2), k = 0.5 (Fig. 3), k = 0.65 (Fig. 4) and k = 0.85 (Fig. 5). These figures depict the fiber orientation distribution at point $(x^0, y^0, z^0) = (1, 0, H/2)$. We can notice that the highest orientation probability is concentrated around the plane xy ($\theta \approx \pi/2$) and for the angles $\varphi \approx \pi/2$ and $\varphi \approx 3\pi/2$, which correspond, in our example, with a fiber orientation concentrated around the flow direction at the considered point.



Figure 2. Fiber orientation distribution k=0.4



Figure 3. Fiber orientation distribution k=0.5



Figure 4. Fiber orientation distribution k=0.65



Figure 5. Fiber orientation distribution k=0.85

4.2 Rheometric flow

In this case we assume the rheometric flow existing in a cone-plate rheometer, which is defined by the following velocity field

$$\underline{v} = \begin{pmatrix} -y\frac{\Omega}{H}z\\ x\frac{\Omega}{H}z\\ 0 \end{pmatrix}$$
(17)

where diffusion effects are neglected $(D_r = 0)$ and the fibers have different aspect ratios: k = 0.5 (Fig. 6), k = 0.65 (Fig. 7) and k = 0.85 (Fig. 8). The steady orientation distribution is computed at the point $(x^0, y^0, z^0) = (1, 0, H/2)$.

5. Conclusions

A new numerical strategy to compute steady solutions of fiber orientation in steady recirculating flow involving short fibers suspensions is presented. This technique uses some of the ideas of the method of particles [2] and the periodicity condition required in steady recirculating flows [3]. This technique can be easily generalized to treat models with diffusion using both the statistical and the deterministic techniques.



Figure 6. Fiber orientation distribution k=0.5



Figure 7. Fiber orientation distribution k=0.65



Figure 8. Fiber orientation distribution k=0.85

[1] Chiba, K. and Nakamura, k., Numerical solution of fiber suspensions flow through a complex channel, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 78, 167-185 (1998).

[2] Chorin, A.J., Numerical study of slightly viscous flow. J. Fluid Mechanics, 57, 785-796 (1973).

[3] Poitou, A., Chinesta, F. and Torres, R., Numerical simulation of the steady recirculating flows of fibers suspensions. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 90, 65-80 (2000).

Différents aspects du procédé d'injection-moulage

J. Balcaen, Y. Béreaux, G. Bekri, J.Y. Charmeau & D. Graebling*

École Supérieure de Plasturgie LR2P (ERT n°10) BP 807 01108 Oyonnax France

Résumé : Le procédé d'injection-moulage permet d'obtenir à partir de granulés de polymères des objets finis de formes complexes mais généralement de faible épaisseur. Si la phase de remplissage du moule ainsi que sa thermique sont relativement bien connues et convenablement maîtrisées, il n'en est pas de même pour la phase de plastification et de l'injection (ensemble vis-fourreau). À travers des exemples de travaux réalisés au sein de notre laboratoire, nous allons développer notre approche du procédé d'injection-moulage.

Mots-clé : injection-moulage, plastification, dégradation, vis-fourreau, mesure de température

Abstract : The injection-moulding process uses polymer pellets to makes usually thin parts of complex shape. If the filling stage and the thermal behaviour in the mould are well known and relatively well mastered, this is not the case for the plasticating stage in the barrel and screw unit. In the light of different ongoing research projects, we would like to present our approach of the injection-moulding process.

1 Introduction

Le comportement mécanique d'objets réalisés en polymère dépend de la nature chimique de la macromolécule et de ses caractéristiques physico-chimiques mais également de la technique de mise en œuvre employée. Un procédé de transformation tel que l'injection-moulage, consiste à fabriquer une pièce à partir d'un polymère sous forme granulaire après passage à l'état liquide. Les propriétés finales de l'objet sont fonction de l'histoire thermo-mécanique du polymère liquide au sein de l'outil de transformation et de sa solidification dans le moule ce qui conduit à un couplage fort entre élaboration de la pièce et ses propriétés. L'adéquation entre un matériau donné et ses applications potentielles passe donc par une meilleure maîtrise de toutes les étapes du procédé de transformation.

Le passage de l'état solide à celui de liquide se fait lors de la phase de plastification / dosage. Durant cette étape, le polymère est soumis à l'action conjuguée de la vis en rotation et d'un chauffage extérieur. Lors de la phase dynamique de l'injection, le liquide polymère est poussé dans le moule via la buse d'injection. Cette transformation fait subir de très fortes sollicitations mécaniques, thermiques et physiques au matériau ce qui peut conduire à sa dégradation et par voie de conséquence à une perte de propriétés finales de l'objet.

Contrairement à l'extrusion, l'injection-moulage est un procédé instationnaire : les régimes établis thermique et mécanique ne sont jamais atteints.

2 Dégradation des polymères dans l'ensemble vis-fourreau

Lors d'un cycle d'injection, la phase de plastification est celle qui conduit à la plus forte dégradation du polymère. Un ensemble d'expériences sur presse a permis de mettre en évidence les relations entre ce procédé et l'évolution des caractéristiques macromoléculaires du polyamide 6,6 (PA 6,6). Des expériences de dégradation contrôlée ont également été réalisées [1]. Deux PA 6,6 de masses moléculaires différentes de la Société Dupont de Nemours ont été étudiés : le Zytel 101, $\overline{M_w}$ 22000, un grade courant en injection et le Zytel 42, $\overline{M_w}$ 44000, un grade utilisable en injection et extrusion. À partir du cycle de référence correspondant aux conditions optimales de transformation du PA 6,6, nous avons modifié les paramètres suivants : vitesse de rotation de la vis (Ssr), contre-pression (Bp) et temps de résidence dans l'ensemble vis-fourreau (tr). L'analyse des variations de masses et des dimensions des plaques injectées montre que seulement le Zytel42 se dégrade.

La viscosimétrie en solution d'échantillons de polyamide prélevés dans les plaques injectées permet de relier les conditions de transformation aux caractéristiques des chaînes. Pour le Zytel 101, la viscosité en solution des plaques injectées est constante quelles que soient les conditions de transformation et équivalente à celle des granulés (Figure 1). Par contre pour le Zytel 42, le simple passage en machine conduit à une dégradation (Figure 1). Le temps de séjour dans la machine semble être le facteur le plus pénalisant. Cependant, des expériences de dégradation contrôlée du Zytel 42 dans des conditions proches de celles rencontrées lors de l'injection-moulage, ont mis en avant la température comme paramètre essentiel.



Cette contradiction n'est que relative. Lors de la plastification, l'énergie thermique provenant de la dissipation visqueuse reste dans le liquide et ce dernier est le siège de fort gradient de température. Lorsque le temps de séjour augmente, il y a diffusion thermique (diminution du gradient thermique) et il en découle qu'une quantité plus importante de matière est soumise à une température élevée susceptible d'induire une dégradation. Par contre, pour les expériences de dégradation contrôlée, les dimensions des échantillons impliquent une absence de gradient thermique.

Lors de l'injection du polymère à l'état fondu dans le moule, le passage de ce dernier dans la buse peut conduire à des dégradations importantes. En fait, même si le matériau subit des contraintes élevées conduisant à des augmentations très importantes de température, plusieurs phénomènes font que le passage dans la buse ne conduit pas à des variations significatives de masse moléculaire (cf. §3).

3 Écoulement dans la buse d'injection

Durant la phase d'injection dynamique, l'ensemble de la matière fondue est transférée depuis le pot d'injection vers le moule par la buse. Les taux de cisaillement qui y règnent (de l'ordre de $\dot{\gamma} \propto 10^4 \, 10^5 {\rm s}^{-1}$) associés aux fortes pression ($P_{\rm ref} \propto 10^8 {\rm Pa}$) obligent à prendre en compte non seulement le couplage thermomécanique (viscosité température) mais également la compressibilité du polymère et la piezo-dépendance de la viscosité. Dans une étude précédente [2] nous avions mis en évidence l'influence de la paroi de l'outillage dans le profil des températures lors de l'écoulement d'un polymère considéré comme un fluide incompressible. Nous nous intéressons cette fois plus particulièrement aux effets de compressibilité et aux couplages des paramètres matériels (viscosité, masse volumique, capacité calorifique) en fonction de la température et de la pression.

Les nombres adimensionnels les plus pertinents pour cette étude sont ceux associés à la compressibilité isotherme du polymère, la piezo-dépendance et thermodépendance de la viscosité (Nahme-Griffith Na) :

$$-\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T P_{\text{ref}} \sim 1$$
 (1)

$$\frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial P} \right) P_{\text{ref}} \sim 0.15$$
 (2)

$$Na = -\frac{\eta^2 R^2 \dot{\gamma}^2}{k \frac{\partial \eta}{\partial T}} \sim 10^2$$
(3)

L'équation de conservation d'énergie peut s'écrire alors sous une forme (4) adaptée au code éléments finis POLYFLOW. Les différents paramètres matériels $(\rho, C_v, \frac{\partial P}{\partial T})$ sont déduits de la loi PvT de Tait (5).

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho} \nabla \cdot \underline{v} + \underline{\underline{S}} : \underline{\underline{D}} + \nabla \cdot (k \nabla T)$$
(4)

$$1 - \frac{\rho(0,T)}{\rho(P,T)} = C \log\left(1 + \frac{P}{B(T)}\right)$$
 (5)

Nous avons simulé l'écoulement instationaire et anisotherme pour un polyamide de l'étude précédente §2, dans les conditions de la phase dynamique d'injection.



Fig. 2 Profil dans la buse de la température adimensionnelle T = 50 Ta + 295C pour le Zytel 101 à L = 5R. Débit : 143cm³s⁻¹

Les pics de températures visibles sur la figure 2 sont localisés au voisinage de la paroi. Les valeurs de températures sont élevées mais n'affectent qu'un faible volume de fluide et la majorité de celui-ci reste à la température de mise en œuvre. La prise en compte de la compressibilité dans l'équation d'énergie entraîne que ces pics sont moins importants que pour un fluide incompressible.

4 Modélisation des écoulements dans l'ensemble vis-fourreau

La modélisation des écoulements au sein d'un ensemble vis-fourreau est dominé par le modèle "Parallel Plate Model" qui ne tient pas compte de la courbure du chenal de la vis. D'un autre coté, la simulation véritablement tridimensionnelle de ces écoulements avec frontières mobiles est très complexe. Une alternative développée par Broszeit [3], considère l'écoulement tridimensionnel dans une cellule bidimensionnelle périodique en coordonnées hélicoïdales. Cette formulation à été programmée dans le cadre de la Méthode des Tubes de Courant (MTC).

L'analyse, basée sur la MTC, permet le calcul d'écoulement de fluide dans un système vis-fourreau, en privilégiant la possibilité de représenter ces fluides par des lois de comportement héréditaires. L'évaluation des termes cinématiques et des contraintes est prise en compte de manière très simple dans le cadre de ces formulations [4].

Nous avons tout d'abord souhaité valider la MTC associée à l'approche de Broszeit. Pour cela, nous avons simplifié le problème en optant pour les hypothèses suivantes : fluide incompressible et newtonien ; viscosité non thermodépendante ; conditions aux limites du problème isotherme. Le fourreau est cylindrique et la vis est à pas constant t. L'ensemble est considéré de longueur infinie. L'écoulement est observé depuis la vis en rotation (Figure 3). Le domaine de l'écoulement peut être ramené à une cellule périodique bidimensionnelle en tirant profit du changement de variable qui fait passer des coordonnées cylindriques (r, φ, z) aux coordonnées hélicoïdales :

$$r_B = r \quad \theta_B = \varphi \quad z_B = z + t \frac{\theta}{2\pi}$$
 (6)



Fig. 3 Géométrie de la vis à pas constant.

Dans cette cellule périodique, la vitesse tridimensionnelle et la pression ne dépendent que de ces deux coordonnées pseudo-axisymétrique (r_B, z_B) . La Méthode des Tubes de Courant s'appuie sur le calcul des fonctions de transformation du domaine physique d'écoulement vers un domaine de calcul où les lignes de courant sont rectilignes et parallèles. Ce sont ces fonctions de transformation qui sont, avec la pression, les inconnues primaires du problème et en fonction desquelles la vitesse et les contraintes vont désormais s'exprimer [5] [4].



Fig. 4 Lignes de courant et vitesses V_{z_B} et V_{θ_B} dans une cellule périodique.

Le code a été validé en coordonnées axisymétriques, avec conditions aux limites périodiques pour un écoulement annulaire dont on possède la solution analytique. Si l'on utilise comme solution initiale une perturbation autour de cette solution, le code doit retrouver la solution analytique comme étant minimale en dissipation, ce qui est bien le cas. Des résultats préliminaires sont présentés pour les lignes de courant et les vitesses V_{z_B} et V_{θ_B} le long de ces lignes de courant à la figure 4.

5 Mesure *in situ* de la température

La détermination du profil de température au sein d'un écoulement de polymère n'a pas actuellement été résolue de manière satisfaisante. Les méthodes classiquement employées : sonde de température, mesures de flux en surface, technique infrarouge ..., posent de nombreux problèmes car elles sont pertubantes pour l'écoulement ou elles nécessitent de résoudre des problèmes inverses avec des hypothèses difficilement vérifiables. Récemment, des mesures de température non invasives ont été mises au point en employant des marqueurs fluorescents [6] [7] [8] [9]. La molécule employée, le bis-pyrène propane, présente deux états excités : monomère et excimère, susceptibles d'émettre des photons de longueurs d'onde différentes lors du retour à l'équilibre. Le rapport des intensités lumineuses émises par ces deux états est lié à la température du milieu, sa nature chimique et sa viscosité.

Notre montage permet d'irradier un volume de liquide avec un laser UV. La lumière réémise par fluorescence du bis-pyrène propane, récupérée à l'aide d'un faisceau de fibres optiques, est projetée sur un réseau afin de séparer les composantes associées respectivement au monomère et à l'excimère. Deux photodiodes identiques reliées à un système d'acquisition de données basé sur LabView donne directement le rapport I_{ex}/I_m en fonction de la température. La principale difficulté de cette technique de mesure est liée à la faible intensité lumineuse de fluorescence. Les interactions entre un pyrène à l'état excité et un pyrène à l'état fondamental conduit à l'expression suivante du rapport des intensités :

$$\frac{I_{ex}}{I_m} = \frac{k_{FD}}{k_{FM}} \frac{k_{a0} \exp(-\frac{\Delta E_a}{RT}) \tau_D}{1 + k_{d0} \exp(-\frac{\Delta E_d}{RT}) \tau_D}$$
(7)

où k_{FM} et k_{FD} désignent respectivement les constantes de vitesse de désactivation radiative du monomère pyrène et de l'excimère; k_a et k_d sont les constantes cinétiques associées à l'équilibre entre le monomère excité et l'excimère [10] [11].

Dans un premier temps, nous avons validé le protocole expérimental à l'aide de molécules de faible masse moléculaire comme des alcanes, des alcools ou des composés aromatiques. Les valeurs d'énergies d'activation ΔE_a et ΔE_d déterminées pour du squalane¹, respectivement 10,8 et 14,8kJ/mole, sont proches des valeurs de ΔE_a de la littérature pour les alcanes.

À la figure 5, nous montrons les résultats obtenus pour trois diols. Les valeurs obtenues pour les énergies d'activation sont données dans le tableau 1.

¹2,6,10,15,19,23-héxaméthyl tétracosane


Fig. 5 $I_{ex}/I_m = f(T)$ pour les éthylènes glycols.

Molécules	ΔE_a kJ/mole	ΔE_d kJ/mole
monoéthylène glycol	31,2	37,3
diéthylène glycol	30,9	34,6
triéthylène glycol	31,2	43,0

Tab. 1 Énergie d'activation pour les éthylènes glycols.

Nous avons réalisé des mesures sur des polymères du glycol de différentes masses moléculaires : le polyéthylène glycol (PEG) et le polyéthylène glycol méthyl éther (PEG-Mt). Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation associée à la constante de dissociation est plus sensible à la nature chimique et la viscosité du liquide étudié que celle associée à la constante d'association (Tableau 2). La comparaison des valeurs d'énergie déterminées pour le PEG et le PEG-Mt montre l'effet d'une substitution d'une fonction -OH par une fonction $-O - CH_3$ en bout de chaîne.

Les expériences de fluorescence permettent d'avoir accès aux changements d'état des polymères. Par exemple, pour deux polycaprolactones (Capa 640, $\overline{M_w}$ 53 400 et Capa 680, $\overline{M_w}$ 117 000) lors d'un refroidissement, nous voyons clairement apparaître une chute du rapport des intensités correspondant à la cristallisation (Figure 6).

Molécules	ΔE_a kJ/mole	ΔE_d kJ/mole
PEG 2 000	21,6	25,4
PEG 8 000	30,1	30,1
PEG-Mt 2 000	20,5	21,2

Tab. 2 Énergie d'activation pour les polyéthylènes glycols.



6 Conclusion

À travers ces quelques exemples, nous avons voulu illustrer certains aspects du procédé d'injectionmoulage. Ils sont centrés sur l'ensemble vis-fourreau et concernent :

- mise en évidence expérimentale de la dégradation d'un polymère lors de la phase de plastification en relation avec les conditions thermo-mécaniques de mise en œuvre. La dégradation peut constituer un marqueur de l'autoéchauffement du polymère en écoulement.
- Ce type de problème pose la question de la mesure directe et non invasive de la température dans un écoulement de polymère. Pour y répondre, nous avons mis au point une technique prometteuse de mesure basée sur la fluorescence.
- Plus généralement, nous cherchons à modéliser l'écoulement dans un ensemble vis-fourreau au plus près des conditions propres du procédé injection-moulage : instationnarité, compressibilité

Références

- N. Pierre, L. Barré, D. Graebling, J. Y. Charmeau, and Y. Béreaux. *Entropie*, 235-236 :8–15, 2001.
- [2] L. Barré, Y. Béreaux, and D. Graebling. In *Rhéologie et Innovation*, Grenoble, Octobre 2000.
 Groupe Francais de Rhéologie, 35ème Colloque Annuel.
- [3] J. Broszeit. Journal of non-Newtonian fluid mechanics, 70:35–58, 1997.
- [4] Béreaux Y and Clermont JR. International journal for numerical methods in fluids, 21(5):371, 1995.

- [5] J.R. Clermont. Rheologica Acta, 32:82, 1993.
- [6] A.J. Bur and F.M. Gallant. *Polymer Engineering and Science*, 31(19) :1365, 1991.
- [7] A.J. Bur and F.W. Wang. Polymer Engineering and Science, 34(8):671, 1994.
- [8] A.J. Bur and C.L. Thomas. *Polymer Engineering and Science*, 37(9) :1430, 1997.
- [9] K. B. Migler and A. J. Bur. *Polymer Engineering and Science*, 38(1) :213, 1998.
- [10] W. Kühnle K.A. Zachariasse and A. Weller. *Chemical Physics Letters*, 59(3):375, 1978.
- [11] K.A. Zachariasse and G. Duveneck. *American Chemical Society*, 109 :3790, 1987.

Etude expérimentale et numérique des écoulements dans un mélangeur interne.

A. Ainser, T. Castel, J. Guillet, I. Sirakov, F.P. Lamantia*

Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques – Université Jean MONNET 23 rue Paul Michelon – 42023 – Saint-Etienne Cédex

*Departimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali – Viale delle Scienze, 90128 Palermo

Résumé : Les mélangeurs internes de laboratoire sont des outils très utilisés pour homogénéiser, mélanger ou encore modifier les polymères à l'état fondu. Ils servent aussi de réacteur chimique de laboratoire pour évaluer la faisabilité d'une réaction chimique en extrudeuse. Cependant, la géométrie complexe de cet appareil rend difficile l'extrapolation à des outils de transformation indutriels comme les extrudeuses monovis ou bivis. Le but de cette étude est de quantifier le cisaillement, les contraintes et la capacité de mélange d'un mélangeur interne. Pour cela, nous avons comparé des résultats expérimentaux avec la solution analytique developpée par Bousmina^[2] al et avec des calculs numériques réalisés au moyen du logiciel Polyflow.

Mots-clé : Mélangeur interne, écoulement, mélangeage, modélisation par éléments finis

Abstract: Nowadays, batch internal mixers are used in the lab to process, mix, homogenize and modify polymers in the molten state. Generally, they are used to develop new materials before to produce them in an industrial plants. Because of the complex flow geometry, it is difficult to scale the industrial tools like single and twin screw extruder. The main goal of this study is to estimate the shear rate, the shear stress and the mixing capacity of an internal mixer. In order to estimate the mixing capacity of this device, numerical simulations are compared to experimental data (speed, path line ...).

1. Introduction

Le mélangeage est une étape de plus en plus utilisée dans les procédés de transformations des matières plastiques; on l'utilise le plus souvent pour ajouter une charge dans un polymère ou encore pour mélanger deux polymères [3-7]. Très souvent la phase de développement d'un nouveau produit nécessite une étude à l'aide d'un mélangeur. Toutefois, le changement d'échelle lors du passage du laboratoire au site de production soulève certains problèmes. Le but de cette étude est de quantifier le mélangeage, les gradients de vitesse de déformation ainsi que les contraintes subies par le polymère lors de sa transformation^[1,2,8,9]. Il s'agit d'autre part de savoir si ce type d'outil peut être utilisé comme rhéomètre pour caractériser le comportement rhéologique des systèmes complexes (polymères chargés, mélanges ou systèmes réactifs).

2. Matériel

L'appareil utilisé est un mélangeur interne commercialisé par la sociéte HAAKE (Rhéocord). Il est constitué d'une cuve et deux pales non interpénétrées tournant en sens inverse. La géométrie 3D des pales est complexe. Le rapport entre les vitesses de rotation des deux pales g est de 1,5. La géométrie utilisée est donnée en figure 1.



Figure 1 : schéma du mélangeur interne

La cuve est constituée de deux cylindres de diamètre 30 mm tangents entre eux et d'une zone d'interpénétration. Afin de visualiser les écoulements dans le mélangeur interne, une cuve transparente a été conçue et réalisée. Enfin, des pales cylindriques de diamètre 20, 25 et 30 mm ont été usinées pour vérifier l'hypothèse selon laquelle la cuve peut être assimilée à une double cellule de Couette.

La géométrie utilisée est donnée en figure 1.

3. Modélisation

La première approche est basée sur une procédure expérimentale qui consiste à comparer les courbes d'écoulement obtenues par rhéométrie capillaire à celles obtenues à l'aide du Rhéocord. La deuxième est celle proposée par Bousmina et al^[2]. Cette solution consiste en fait à assimiler la cuve et les pales du mélangeur à deux rhéomètres de type Couette. Enfin la dernière approche consiste à résoudre les équations de Navier-Stokes par une méthode aux éléments finis grâce au logiciel Polyflow.

3.1 Méthode expérimentale

Cette technique consiste à comparer les courbes d'écoulement de divers matériaux avec leurs courbes couple/vitesse de rotation. Cela revient à calibrer l'appareil à l'aide de polymères parfaitement caractérisés en rhéométrie capillaire ou dynamique. Cette calibration sous-entend la définition d'un taux de cisaillement moyen dans la cuve du Rhéocord, le couple étant quant à lui proportionnel à la contrainte subie par le polymère. Si cette hypothèse est valable, nous pouvons dire que :

$$\dot{\gamma} = K_1 N \tag{1}$$

$$\tau = K_2.C \tag{2}$$

où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement moyen, τ est la contrainte de cisaillement, N la vitesse de rotation des pales et C le couple exercé sur les pales.

Supposons que nous l'on ait deux polymères dont les courbes d'écoulement se coupent en un point unique caractérisé par un cisaillement $\dot{\gamma}$ et une

contrainte τ_1 . Si les courbes C=f(N) se croisent également en un point de coordonnées C₁ et N₁, nous obtenons ainsi un point de la courbe de calibration (figure 2).



Figure 2 : Courbe d'écoulement au mélangeur interne

En multipliant ce type d'expérience, nous pouvons en principe obtenir les courbes

d'étalonnage en taux de cisaillement et en contrainte du mélangeur interne. Pour ce faire, nous avons caractérisé divers matériaux (PP, PEbd, PEhd, PEbdl, PS, et EVA). Pour la dizaine de matériaux étudiés, nous avons obtenus 8 points de croisement en rhéométrie, 10 points de croisement au mélangeur interne mais uniquement cinq d'entre eux sont communs aux deux techniques. La courbe d'étalonnage de la vitesse de rotation est présentée ci-dessous (figure 3).



Figure 3 : courbe d'étalonnage de la vitesse de rotation du mélangeur interne

Etant donné la dispersion des points obtenus, l'hypothèse d'un taux de cisaillement moyen dans la cuve n'apparaît pas justifiée.

3.2 Hypothèse du double Couette.

Une relation approchée permettant d'estimer le taux de cisaillement moyen a été proposée par Goodrich et al^[1] ainsi que par Bousmina et al^[2]. Ils approximent l'écoulement dans la cuve à un écoulement dans un double Couette. Les pales sont assimilées à des cylindres dont le rayon Ri a pour expression :

$$R_{i} = \frac{R_{e}}{\left[1 + \frac{4\pi N}{n} \left(2\pi MLR_{e}^{2} \frac{1 + g^{n+1}}{\Gamma}\right)^{\frac{1}{n}}\right]^{\frac{n}{2}}}$$
(3)

En faisant l'hypothèse que l'écoulement est axisymétrique 1D, ils obtiennent pour le taux de cisaillement :

$$\dot{\gamma}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi N}{n} \frac{(\text{Re/r})^{2/n}}{(\text{Re/Ri})^{2/n} - 1}$$
(4)

L'expression utilisée par Goodrich est la même que celle ci-dessus mais pour un polymère newtonien (n=1).

D'après Bousmina et al, le taux de cisaillement varie peu avec n pour :

$$R = \frac{Re + Ri}{2}.$$

De ce fait, le taux de cisaillement moyen, la contrainte moyenne et la viscosité sont donnés par :

$$\dot{\gamma}_{m} = \frac{2^{2+2/n} \pi N}{n} \frac{B^{2/n}}{(1+B^{2/n})(B^{2/n}-1)}$$

$$\tau_{m} = \frac{2M}{\pi L(Re+Ri)^{2}(1+g^{n+1})}$$
(5)
$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{2M}{\pi L(Re+Ri)^{2}(1+g^{n+1})\dot{\gamma}}$$

avec $B = \frac{Re}{Ri}$. L'étalonnage du mélangeur interne

est présenté sur la figure ci-dessous. Nous constatons que ces expressions ne décrivent pas correctement les données expérimentales. Elles surestiment le taux de cisaillement.



Figure 4 : Courbes d'étalonnage en vitesse du mélangeur interne

Dans leurs modèles, les auteurs supposent l'additivité des couples exercés sur les deux pales. Pour valider cette hypothèse, nous avons obturé une des deux cuves (figure 5) et mesuré le couple pour chacune des pales.



Figure 5 : principe du bouchon de cuve

La figure 6 montre que l'additivité des couples $(M=M_1+2/3 M_2)$ est respectée aussi bien pour les pales cylindriques que pour les pales 3D pour le Pehd. Ce n'est par contre pas le cas pour le Pebd.



Figure 6 : Vérification de l'additivité des couples.

Cela prouve néanmoins que pour certains matériaux (PEhd), le mélangeur interne peut effectivement être assimilé à deux rhéomètres de Couette . La zone d'interpénétration des vis n'est donc pas optimisée et le flux entre cuves n'est pas intense malgré la géométrie complexe des pales.

3.3 Simulation numérique

Pour modéliser l'écoulement d'un polymère dans le mélangeur de type HAAKE, nous avons eu recours au logiciel de calcul par éléments finis POLYFLOW. Afin de confronter les résultats numériques avec l'expérience, nous avons utilisé une cuve transparente en PMMA et comme polymère un PDMS quasi newtonien. Cela nous a permis de visualiser les lignes de courant, le champ des vitesses et d'observer la capacité de mélange du mélangeur interne.

Pour obtenir ces données expérimentales, nous avons utilisé une caméra et nous avons fait de l'analyse d'image sur les séquences vidéo.

1.1.1 Pales cylindriques

La modélisation de l'écoulement dans le malaxeur avec des pales cylindriques a été réalisé en 2D. La géométrie a en effet été simplifiée en supposant que l'écoulement selon l'axe des pales est négligeable. La figure 7 montre que l'hypothèse de deux écoulements de Couette est valable dans ce cas puisqu'on observe un cisaillement principalement localisé autour des pales. Entre les deux pales, il existe une région où le polymère n'est quasiment pas cisaillé.



Figure 7 : distribution du champ des taux de cisaillement . Température : 30°C, N=1,54 rad/sec.

La simulation montre également la présence d'une zone morte où le polymère stagne sans être mélangé au reste de la cuve. Cela a été vérifié expérimentalement (figure 8) en suivant les lignes de courant, grâce à l'introduction d'un traceur coloré.



Figure 8 : Lignes de courant expérimentales et numériques.

Pour estimer les vitesses locales, des particules de petit diamètre ont été introduites dans le milieu. En enregistrant leurs positions à deux instants différents et connaissant l'intervalle de temps entre les deux photos, nous avons accès aux vitesses à différentes positions.

La figure 9 ci-dessous montre le champ de vitesse calculé ainsi que la position de quatre particules à deux instants différents.





Figure 9 : Champ de vitesse calculé dans le mélangeur à pales cylindriques.

Les valeurs expérimentales et calculées pour ces quatre particules sont présentées dans le tableau 1.

particule	Vitesse calculée	Vitesse mesurée
	(m/s)	(m/s)
1	0.001	0.0094
2	0.0025	0.0028
3	0.00375	0.0036
4	0.0125	0.0113

Tableau 1 : Vitesses des particules calculées et mesurées. T=30°C, N=1.54 rad/s.

Nous observons un bon accord entre les valeurs calculées et celles mesurées expérimentalement.

Pales réelles 3D

Afin de réaliser la simulation 2D de l'écoulement dans le mélangeur interne avec des pales réelles, la géométrie a été maillée (cuve et pales) par une technique de superposition des maillages pour tenir compte de la géométrie instationnaire de la cuve. Nous avons réalisé le même type d'expérience qu'avec les pales cylindriques (suivi de particule et ligne de courant). L'exploitation des données expérimentales s'est avérée plus délicate que dans le cas précédent car les particules ne sont pas toujours visibles. Nous avons toutefois observé que le flux de matière entre les deux cuves n'est pas très intense. Seules quelques particules passent de temps en temps d'une cuve à l'autre.

Afin d'améliorer la compréhension de l'action de mélangeage, nous avons simulé un suivi de particules dans le mélangeur interne et dans une double vis à filets totalement conjugués Les figures ci-dessous montrent comment se passe le mélangeage dans ces deux types d'outils (figure 10 à 12).



3 tours



6 tours

Figure 10 : Evolution du mélangeage en fonction du temps dans un mélangeur interne.

Nous observons qu'au bout de 6 tours, le milieu n'est pas encore homogène. Cela est du au flux entre cuves qui est faible. D'autre part, dans une même cuve, le flux entre deux canaux n'est pas très important non plus.

Les observations expérimentales confirment ces conclusions ainsi qu'en témoigne la figure 12. On constate en effet que le transfert de matière d'une cuve à l'autre se fait lentement, probablement à cause de la non interpénétration des pales.



0 tour



2 tours



6 tours

Figure 11 : visualisation du flux entre les deux cuves du mélangeur interne

En comparaison, l'action de mélangeage dans une extrudeuse bivis corotative à filets conjugués semble beaucoup plus efficace (figure 12).



0 tour



 $\frac{1}{2}$ tour



2 tours

3 tours

Figure 12 : Evolution du mélangeage en fonction du temps dans une extrudeuse bivis. Au bout de trois tours, une quantité importante de matière a été transferrée d'une cuve à l'autre.

4 Conclusion

En conclusion, l'écoulement dans un mélangeur interne de type HAAKE est complexe car 3D instationnaire. La simulation en 2D montre que ce type d'appareil mélange beaucoup moins rapidement qu'une extrudeuse bivis car le flux entre cuves mais également entre canaux d'une même cuve n'est pas optimum. Il est donc nécessaire de malaxer le polymère durant un temps suffisamment long pour obtenir un produit homogène. Pour les modifications chimiques en phase fondue, l'accessibilité des sites réactionnels par les réactifs est donc ralentie par rapport à ce qui se passe dans une extrudeuse bivis. De ce fait, le transfert à l'extrudeuse bivis des données cinétiques obtenues à l'aide d'un mélangeur interne doit être envisagé avec prudence, notamment dans les cas des systèmes hétérophasés.

[1] J.E. Goodrich, R.S. Porter, *sA Rheological Interpetation of Torque-Rheometer Data*, Polym. Eng. Sci., Vol January, 45-51 (1967).

[2] M. Bousmina, A. Ait-Kadi, JB Faisant, Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer Data, J. Rheo., Vol 42, 415-433 (1999).

[3] J. CHENG, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Hydrodynamic Analysis of a Banbury Mixer*, Polym. Eng. Sci, Vol 29, 701-708 (1989).D

[4] W.I. Patterson, P.J. Carreau, C.Y. YAP, *Mixing with Helicoisal Ribbon, Agitators*, AIChE Journ., Vol 25, 508-520 (1979).

[5] L.Y. Yang, D. BIGIO, T.G. Smith, *Melt Blending* of Linear Low-Density Polyethylene and Polystyrene in a Haake Internal Mixer. II. Morphology–Processing Relationships, Journ. App. Polym. Sci, Vol 58, 129141 (1995).

[6] P.J. Carreau, RP Chhabra, J Cheng, *Effect of Rheological Properties on Power Consumption with Helicoidal Ribbon Agitators*, AIChE Journ., Vol 39, 1451-1430 (1979).

[7] B. Hu, J.L. White, *Simulation of Flow in an Internal Mixer to Evaluate Rotor Design : Effet of Non-Newtonian Behaviour*, Kunststoffe 49, 285-288.

[8] T.M.T. Yang, I.M. KRIEGER, Comparison of Methods for Calculating Shear Rates in Coaxial Viscosimeters, Journ. Of Rheol., Vol 22, 413-421 (1978).

[9] J. Jongen, *Characterization of Batch Mixers Using Numerical Simulation*, AIChE Journ., Vol 46, 2140-2150 (2000).

Identification des conditions de mise en forme par extrusion de suspensions concentrées. Comparaison de différents comportements

Z. Toutou, C. Lanos, N. Roussel

*Groupe de Recherc en Génie Civil – Equipe Matériaux

INSA de Rennes 20 ave des Buttes de Coesmes 35043 Rennes Cedex

Résumé : L'étude proposée consiste à évaluer l'extrudabilité de suspensions très concentrées. Leurs propriétés rhéologiques et tribologiques sont identifiées en exploitant les résultats obtenus lors d'essais de compression simple. Différents types de suspensions, présentant des comportements différents (plastique parfait, plastique frottant, seuil de glissement) sont testés. Des critères d'extrudabilité sont proposés et validés à l'aide d'essais d'extrusion.

Mots-clés : Rhéologie, extrudabilité, suspensions concentrées, essai de compression simple.

Abstract: The study deals with the identification of concentrated suspensions extrusion conditions. The suspensions rheological and tribological properties are identified thanks to squeezing tests. Several materials that exhibit different behaviours (a plastic perfect behaviour, a plastic frictional behaviour, a slid yielding behaviour) are tested. Extrusion tests allow the validation of the proposed extrusion criteria.

1. Introduction

L'extrusion est un procédé industriel continu de mise en forme. Durant ce processus de formage, l'écoulement de la matière est imposé soit par la rotation d'une vis (extrudeuse à vis), soit par le déplacement d'un piston (extrudeuse à piston). Dans tous les cas, un cisaillement interne, sous de fortes pressions, est généré. Ce procédé est couramment utilisé dans l'industrie céramique et des matières pla stiques. Dans le cas de l'extrusion de pâtes minérales, différents travaux scientifiques, expérimentaux [1, 2, 3] ou numériques [4, 5, 6, 7] ont été réalisés. Ces travaux ont montré que la connaissance du comportement rhéologique et tribologique du matériau est primordiale pour envisager l'optimisation du processus de mise en forme. L'utilisation d'un outil d'identification des propriétés rhéologique et tribologique de tels matériaux, souvent de consistance ferme, est nécessaire. Dans cette étude, le test de compression est utilisé pour caractériser différentes pâtes. Celles ci sont des suspensions très concentrées (saturées d'eau). Trois types de pâtes sont retenus et comparés : des mélanges eau-argile, des mortiers eau-ciment-sable fin et une suspension colloïdale de nano particules de silice dans de l'eau. L'approche développée consiste à évaluer les conditions d'extrudabilité de ces pâtes en relation avec leur composition. Dans le cas des pâtes de kaolin, les résultats au test de compression simple montrent un comportement purement plastique et un

comportement tribologique de type seuil. Ces matériaux s'avèrent extrudables. Dans le cas des mortiers, pour des vitesses d'essai élevées, le comportement est plastique cohésif. Par contre, pour de faibles vitesses, le comportement est plastique frottant, éventuellement accompagné d'un fort drainage. Le coefficient de frottement apparent à la paroi est fonction du dosage en sable. En présence de mortiers fortement dosés en sable, ceci provoque un raidissement du matériau qui pénalisent son aptitude à l'extrusion. Pour certaines formulations les résultats de tests d'extrusion sont présentés. Dans le cas de la suspension de nano particules de silice, Pour des vitesses élevées, l'écoulement apparaît plastique adhérent. La localisation du cisaillement est flagrante. Pour de faibles vitesses, un phénomène de drainage important apparaît. Dans le cas de ce matériau, l'extrusion à l'aide d'une vis s'avère impossible. Une extrusion par poussée d'un piston couplée à une vibration a permis la mise en forme d'un tel matériau [8].

2. Description des matériaux testés

Trois types de mélanges sont retenus :

a) Des mélanges eau-Kaolin « China Clay » (Kaolinites), éventuellement adjuvantés (le plastiment 22S de la gamme SIKA). Les teneurs en eau (rapport du poids de l'eau par rapport au poids du solide) sont voisines de la limite de plasticité, déterminée selon la norme NF-94-051 : 35%. Ces pâtes sont nommées « Kaolin » suivi du dosage en eau (en %) et de la lettre « E » ainsi que du dosage en plastifiant suivi des lettres « PL » (dans le cas des pâtes de kaolin adjuavntées). *Exemple* : « Kaolin-35EPL1 ».

b) Des mortiers de sable fin (0/0.630 mm) de différentes compositions. Ils sont constitués d'une pâte à base de ciment, d'additions minérales fines, d'eau, de sable et du plastifiant réducteur d'eau (le plastiment 22S de la gamme SIKA). Le sable utilisé pour la confection des mortiers est un sable fin roulé 0/0.630 mm.

Quatre formulations ont été préparées et testées. Elles sont repérables par le dosage en sable et en eau, calculés par rapport au poids du couple cimentfines. *Exemple* : «M150S-30E»: Mortier dosé à 150% en sable et 30% en eau. Le dosage en plastifiant est le même pour tous les mortiers et égal à 1% du poids du couple ciment-fines. Ce dosage permet de stabiliser la maniabilité des mortiers pendant une durée supérieure à quatre heures.

c) Un mélange d'eau, de nano particules de silice et de fibres de verre. Cette pâte présente une teneur en eau de 180% . Elle est désignée par « Mic-180E ».

3. Procédure expérimentale

3.1 Appareil utilisé

L'essai de compression simple est retenu pour l'identification des propriétés rhéologiques des matériaux. Cet essai est le plus adapté pour des suspensions concentrées (matériaux de consistance ferme). Cette géométrie d'essai, déjà utilisée par [9, 10, 11], consiste à comprimer un échantillon cylindrique entre deux plateaux circulaires (rayon R) non rotatifs, parallèles et coaxiaux. Un schéma de principe de l'appareil est donné sur la figure 1.



Figure 1: Géométrie de l'essai au plastomètre.

La surface des plateaux peut être rectifiée (pour créer un glissement avec cisaillement à la paroi) ou striée (pour produire un cisaillement interne). Durant l'essai, l'évolution de l'effort de compression (F) en fonction de la hauteur entre les plateaux (h) et de la vitesse constante de rapprochement des plateaux (v) est enregistrée.

3.2 Conduite des essais

La hauteur initiale des échantillons est de l'ordre de 40 mm. Le rayon des plateaux est de 40 mm. Les plateaux présentent un état de surface strié et rectifiés. Les essais sont réalisés avec trois vitesses de compression (0.5 mm/s, 1 mm/s et 5 mm/s). Cependant, seuls l'essai rapide (v=5mm/s) et l'essai lent (v=0.5 mm/s) sont retenus pour l'interprétation et la comparaison des différents matériaux.

3.3 Préparation des échantillons

Un même protocole de préparation est retenu pour l'ensemble des pâtes testées. Le mélange des différentes phases (solide et fluide) est obtenu à l'aide d'un malaxeur muni d'une palette tournant selon un mouvement planétaire. Pour chaque type de mélange, un temps de malaxage suffisant à l'homogénéisation du produit est mis en œuvre. Les échantillons sont moulés soit par pilonnage dans le cas des mélanges fermes ou par vibration (50 Hz).

4. Exploitation du test de compression simple

L'exploitation des enregistrements de l'essai de compression simple fait intervenir des solutions analytiques proposées par [9, 12], en présence d'écoulements adhérents de fluides viscoplastiques ou d'écoulements, éventuellement glissants, de fluides plastiques [9]. Dans ce cas, les résultats expérimentaux permettent d'identifier un seuil de plasticité ou un seuil de friction. Par ailleurs, une approche théorique, basée sur un modèle de plasticité au sens de « Drucker-Prager »[13] est utilisée pour interpréter les résultats obtenus en présence de fluides frottants. Ce modèle permet essentiellement l'identification des conditions de friction apparentes du matériau.

4.1 Fluide plastique parfait

Dans le cas de l'écoulement de fluide plastique parfait, une solution analytique est proposée par [11]:

$$F = \pi R^2 (\alpha K + 0.66 K_p \frac{R}{h})$$

(1)

Le champ de vitesse associé est purement élongationnel. Le terme en R³ dans l'équation (1), est lié aux conditions de friction à la surface des plateaux lisses. Kp correspond au seuil de friction. En présence de plateaux striés, le seuil Kp correspond au seuil de plasticité K. Le terme en R² caractérise les conditions de frettage aux bords des plateaux (paramètre α K). Le dépouillement des enregistrements de F et de h est facilité par l'utilisation des paramètres globaux, F* et h/R tels que :

$$F^* = \frac{Fh}{\pi R^3}$$
(2)

4.2 Fluide plastique frottant

La loi de frottement choisie est de type "Coulomb". Dans ce modèle on considère que la contrainte de cisaillement contre les plateaux est localement proportionnelle à la contrainte normale. L'écoulement élongationnel de l'échantillon impose d'intégrer dans la contrainte normale une contrainte déviatorique axiale. Dans ce cas, l'expression de la contrainte normale σ_n devient [10]:

$$\sigma_{\rm n} = \frac{2}{\sqrt{3}} \,\mathrm{K} + \mathrm{p} \tag{3}$$

Où K est le seuil plastique du matériau.

A l'interface des plateaux, l'équation plane de cisaillement permet d'exprimer le gradient de pression local par :

$$\frac{dp}{dr} = -2\frac{Kp}{h}$$
(4)

Avec Kp le seuil de cisaillement à la paroi relié à la contrainte normale σ_n par :

 $Kp = K = a_n \sigma_n$, en présence de plateaux striés

 a_n désigne le paramètre liant la contrainte normale σ_n à la contrainte tangentielle correspondant dans ce cas à un coefficient de frottement interne du matériau.

Des équations (3) et (4) on obtient :

- Dans le cas d'un écoulement adhérent (plateaux striés):

$$\frac{d\sigma_n}{dr} = -2 \frac{a_n}{(1 - 2a_n/\sqrt{3})} \cdot \frac{\sigma_n}{h}$$
(5)

L'équation (5) est intégrée, puis la contrainte moyenne de compression P est calculée en posant $\sigma_n = P_0$ en r = R:

$$P = \frac{F}{\pi R^2} = P_0 \frac{h^2}{2a^2 R^2} \exp(2aR/h) - P_0 \frac{h}{aR} (1 + h/2aR)$$
(6)

avec :

$$a = \frac{a_{n}}{(1 - 2a_{n}/\sqrt{3})}$$
(7)

L'équation (6) est utilisée pour calculer les valeurs de a_n , et de P_0 .

L'exploitation du modèle consiste à estimer pour chaque point de la courbe $F^*(h/R)$ le couple de valeurs de a et Po satisfaisant l'équation (6) et sa dérivée première par rapport à h/R.

Si l'évolution du seuil de plasticité aP en fonction de la pression P est linéaire, l'utilisation du modèle est justifiée.

5. Comportement des mélanges testés

5.1 Pâtes de Kaolin

Pour les mélanges testés une évolution linéaire de F* en fonction de h/R est constatée (figure 2). Ce type de réponse correspond à un comportement plastique parfait. Les seuils de plasticité ou de friction sont évalués. K = 41 kPa pour une teneur en eau de 38% et K = 60 kPa pour une teneur en eau de 35% et un dosage en plastifiant de 1%.



Figure 2. Évolution de F* en fonction de h/R

Pâtes de Kaolin - Essai rapide v=5 mm/s

On remarque également que les conditions de frettage à la sortie des plateaux sont identiques pour les deux mélanges (pente des droites F^* fonction de h/R).

5.2 Mortiers

Dans le cas des mortiers, un comportement similaire à celui des pâtes de Kaolin est observé sur les essais réalisés à des vitesses de compression rapides (figures 3 et 4).



Figure 3. F* fonction de h/R (mortiers v = 0.5 mm/s).

Cependant, la plage des valeurs de h/R, correspondant à une réponse linéaire, est courte. Elle est d'autant plus courte que la vitesse est faible. Un

exemple est donné sur la figure 5, dans le cas du mortier dosé à 150% en sable et 30% en eau.



Figure 4. F* fonction de h/R (mortiers v = 5 mm/s)



Figure 5. F* fonction de h/R . Influence de la vitesse

Les valeurs de seuils de plasticité calculées à partir de la relation (1) sont données dans le tableau 2 et comparées aux valeurs de seuil (Kscis) mesurées au scissomètre. Notons que ces dernières sont plus faibles que les valeurs calculées pour des vitesses de compression de 5 mm/s.

Dans le cas des mortiers M100S-25E et M100S-30E, pour de faibles vitesses de compression, F* augmente quand h/R diminue. Ce résultat ne peut être interprété en terme de viscosité (F* décroît lorsque v croît). Il peut être associé à un phénomène de drainage qui apparaît dès le début de l'écoulement stabilisé du matériau (valeurs de h/R inférieures à 0.80) [14]. Ce phénomène est également visible sur les résultats obtenus à partir des essais à vitesse rapide mais à des valeurs de h/R plus faibles (h/R inférieures à 0.6). Pour interpréter ces courbes, le modèle plastique frottant est utilisé.

L'évolution du seuil de plasticité aP en fonction de la pression P est linéaire pour l'ensemble des mortiers testés (fig. 6), ce qui justifie l'utilisation du modèle.



Figure 6. aP fonction de P. Influence du dosage en sable.

L'effet de la vitesse sur l'évolution de ces seuils est plus visible sur les mortiers faiblement dosés en sable (Figure 6a). Les pentes des droites aP fonction de P sont plus élevées dans le cas des mortiers fortement dosés en sable (Figure 7).



Figure 7. aP fonction de P. Influence de la vitesse de compression.

Les courbes aP fonction de P sont modélisées par des droites (de la forme C+ a_nP), dont l'ordonnée à l'origine « C » illustre une pseudo-cohésion et la pente « a_n » sera à relier à un coefficient de frottement interne. Cette modélisation est réalisée dans un intervalle de contrainte moyenne de compression (P1,P2). Dans le cas des mortiers M150S-30E et M100S-25E on retient P2-P1 = 1MPa. Dans le cas des mortiers M100S-30E et M80S-25E on retient P1-P2 = 0,5 MPa.

Les valeurs calculées de la cohésion et du frottement interne sont résumées dans le tableau 1. On remarque que la cohésion des mortiers augmente en fonction du dosage en sable et de la vitesse de compression. Le paramètre de frottement interne augmente en fonction du dosage en sable. L'effet de vitesse est plus visible sur les mélanges faiblement dosés en sable.

	C(kPa)		a	1
Désignation	0,5mm/s	5mm/s	0,5mm/s	5mm/s
M100S-30E	24	54	0,22	0,18
M80S-25 ^E	116	254	0,44	0,15
M100S-25E	241	313	0,49	0,46
M150S-30E	284	365	0,49	0,45

Tableau 1. Paramètres du modèle plastique frottant

5.3 Suspension colloïdale concentrée

La suspension de nano particules de silice (Mic-180E), présente un comportement essentiellement plastique pour des vitesses de compression suffisantes (Figure 8). Pour de faibles vitesses, le matériau est drainant. Cette caractéristique se traduit par des valeurs de seuils plus élevées (90 kPa pour v=0.1 mm/s, 30 kPa pour v = 0.6 mm/s). Les réponses obtenues en présence de plateaux striés ou rectifiés sont identiques. Ce résultat indique que le seuil plastique est égal au seuil de friction.



Figure 8. F* fonction de h/R (pâte Mic-180E)

6. Critères d'extrudabilité

6.1 Critère lié au seuil de plasticité

L'extrudabilité d'un matériau est associée à des valeurs limites de certains paramètres rhéologiques. Différents travaux relatifs à l'extrusion de pâtes céramiques [1] [4] proposent de retenir une limite minimum du seuil de plasticité de 20 kPa afin de garantir une bonne stabilité de forme des produits extrudés. En se rapportant au tableau 2, nous remarquons que les mélanges testés présentent globalement un seuil plastique supérieur à cette valeur limite.

Tableau 2.	Seuils	plastiques	des	mélanges	testés
------------	--------	------------	-----	----------	--------

désignation	Kscis (kPa)	K (v=5mm/s) (kPa)
M150S-30E	38,80	54,71

M100S-25E	36,21	145,37
M80S-25E	24,25	244
M100S-30E	21,34	94,73
Kaolin-38E	33	41
Mic-180E	-	30

La puissance de l'extrudeuse limite indirectement la valeur du seuil d'un matériau extrudable. Les seuils des mortiers risquent d'être au-delà de cette limite.

6.2 Limites géométriques

L'écoulement induit par le test de compression simple présente une certaine similitude avec l'écoulement d'extrusion. [4] ont montré l'existence de relations d'équivalence entre les paramètres géométriques des deux tests. Les équivalences sont établies en présence d'écoulement de matériaux plastiques parfaits. En considérant l'égalité des taux de déformation moyens induits par chaque essai, le paramètre d'extrusion (D-d)/D² (avec D et d les diamètres d'entrée et de sortie de l'extrudeuse) est équivalent au paramètre R/h² de l'essai au plastomètre. Le facteur de réduction (1-d/D) est croissant quand les valeurs de h/R sont décroissantes. Le tableau 3 résume les valeurs de h/R délimitant un domaine où la réponse correspond à un comportement plastique parfait (C.P.P) ou correspond à un comportement plastique frottant (C.P.F). Pour ce dernier, les valeurs de h/R retenues correspondent à une valeur de F* limitée à 1 MPa.

	C.P.P.		C.P.F (P=1MP)	
Essais	Lent	Rapide	Lent	Rapide
Désignation	h/R	h/R	h/R	h/R
M100S-30 ^E	-	0,5	0,17	0,02
M80S-25 ^E	-	0,62	0,3	0,03
M100S-25 ^E	-	0,73	0,47	0,37
M150S-30 ^E	-	0,65	0,41	0,32
Kaolin-38 ^E	0,17	0,03	-	-
Mic-180 ^E	0,16	0,02	-	-

Tableau 3. Valeurs de h/R limites des mortiers.

A faibles vitesses d'extrusion, les mortiers sont fortement drainants et frottants. Par conséquent, leur domaine d'extrudabilité est limité à des géométries d'extrusion de rapports d/D importants. Les coefficients de frottement apparents des mortiers fortement dosés en sable sont de l'ordre de 0.5. Les gradients de pression associés sont évolutifs au cours de l'écoulement. Pour des vitesses d'extrusion élevées, leur comportement est essentiellement plastique glissant avec un faible coefficient de frottement apparent. Dans le cas des mortiers faiblement chargés en sable, les rapports de réduction peuvent être de 10 fois plus faibles que ceux retenus pour des extrusions à faibles vitesses. Cependant, leur domaine d'extrudabilité reste limité par rapport à celui des pâtes de Kaolin ou de Mic-180E, en vitesse rapide (tableau 3).

6.3 Tribologie et état de surface

Le seuil de friction du matériau doit être suffisamment faible pour éviter des phénomènes d'arrachement à la surface des ébauches. [4] préconise une valeur Kp/K égale à 0.4 pour l'extrusion des pâtes d'argile. Dans le cas des mortiers, les essais réalisés uniquement à l'aide plateaux striés ne permettent pas d'évaluer ce paramètre. Il serait nécessaire de réaliser des essais avec des plateaux rectifiés (lisses).

7. Extrusion des mélanges

Les pâtes de kaolin aux teneurs en eau retenues sont réputées extrudables [1, 2, 3].

Des essais d'extrusion ont été réalisés sur les mortiers en utilisant une extrudeuse à vis de laboratoire type HANDLEE 42502. Le rapport d/D retenu est 0.41, il correspond à h/R = 1.8 (avec R = 40 mm). Ces conditions géométriques laissent espérer obtenir un comportement plastique parfait pour des vitesses d'extrusion suffisamment élevées.

Excepté le mortier M150S-30E, tous les autres mortiers sont extrudables. Cependant les états de surface des extrudâts sont satisfaisants dans le cas des mortiers faiblement dosés en sable (figure 9).



Figure 9. Extrudats Mortier M80S-25E

Sur les clichés (figures 10), on remarque que les extrudâts M100S-25E présentent d'importants déchirements en surface.



b) M100S-30^E

a) MS100S-25E

Figure 10. Clichés des extrudats mortiers 100S

Les deux formulations de mortier M100S-25E et M150-30E présentent des coefficients de frottement apparents identiques (tableau 1). Cependant, contrairement au mortier M100S-25E, l'extrusion du mortier M150S-30E s'est avérée impossible dans les mêmes conditions (géométriques et dynamiques). Ce résultat indique des conditions de friction fluide/paroi différentes pour les deux mortiers.

Dans le cas de la pâte Mic-180E, la localisation du cisaillement est importante. La pâte adhère à la vis et tourne avec la vis dans son fourreau. Seule une extrusion par piston peut être envisagée. Le caractère extrêmement drainant de ce matériau imposerait une vitesse d'extrusion inaccessible en laboratoire. Pour remédier à ce problème, le recours à une extrusion sous une vibration a été envisagé avec succès (figure 11) [8].



Figure 11. Extrudats Mic-180E

6. Conclusion

L'aptitude à l'extrusion d'un matériau dépend de ses comportements rhéologique et tribologique et donc de sa composition. Les trois types de suspensions concentrées présentant des comportements différents ont été testés. Les comportements de type plastique glissant ne posent pas de problèmes vis-à-vis de l'extrusion. Un comportement plastique parfait adhérent s'avère moins adapté. Un comportement plastique frottant nécessite une optimisation du process. La limitation des phénomènes de drainage par une augmentation de la vitesse d'extrusion est une méthode dont la mise en œuvre peut être aisée. Dans certains cas, le recours à d'autres méthodes de sollicitations (chocs, vibration, ...) ou de lubrification (traitement de surface, injection de lubrifiants, polarisation électrique, ...) s'imposent.

Références

[1] Ait mokhtar, A. Mise au point d'essais de laboratoire pour la caractérisation de l'étude de l'extrudabilité de pâtes argileuses. Thèse de doctorat, INSA de Rennes, (1993).

[2] Mimoun, M. Etude des matériaux composites argileciment-fibre. Thèse de docteur, INSA de Rennes, (1987).
[3] Molard, J.P. Contribution à l'étude des produits en argile-ciment fabriqués par extrusion : etude des mélanges à base d'argiles monominérales. Thèse de 3^{ème} cycle, INSA de Rennes, (1986). [4] Ait Mokhtar, A., Lanos, C., Doustens, A., Laquerbe,
M. Evaluation de l'aptitude à l'extrusion d'un fluide épais.
L'Industrie Céramique & Verrière, 897, 632-637, (1994)

[5] Mortreuil, F.X. Développement d'une méthode d'étude d'écoulements de pâte céramique dans des filières d'extrusion de forme complexes. Thèse de doctorat, INSA de Rennes, (1999).

[6] Guerfal, A. Etude de l'écoulement viscoplastique avec frottement, thèse INSA de Rennes, (1990).

[7] Louge, A. Une tentative de modélisation continue des phénomènes de dilatance et de formation de voûte dans les milieux granulaires lubrifiés. Journal du GdR., PMHC, octobre (1998).

[8] Toutou, Z., Lanos, C., Mélinge, Y. Extrusion criteria of an extruded glass fiber reinforced composite paste. Third Canadian International Conference on Composites, Design, Manufactoring & application of composites, 690-697, Montreal, (2001).

[9] Lanos, C. Méthode d'identification non viscosimétrique de comportements de fluides", thèse de doctorat, INSA Rennes, (1993).

[10] Lanos, C. Identification of the rheological behavior of mineral paste using compression test, Proc. of the XIIIth International Congress on Rheology, Rheology 2000, cambridge, UK, Vol. 2, 415-417, (2000).

[11] Lanos, C., Casandjian, C., Laquerbe, M. Reverse identification method associate to compression test, Proc. of the XIIIth International Congress on Rheology, Rheology 2000, cambridge, UK, Vol. 2, 312-314, (2000).

[12] Covey, G.H. Application of the parallel plate plastometer to brown coal rheometry", thesis Australia, (1977).

[13] Drucker, D.C., Prager, W., Soil mechanics and plastic analysis or limit design. Quart. Appl.Math., 10 (1952).

[14] Roussel, N. Analyse des écoulements de fluides homogènes complexes et plastiques diphasique : Application au test de compression simple. Thèse INSA Rennes,(2001).

Rhéologie et réticulation des élastomères : vers la notion d'hétérogénéité.

V. Verney, A. Kumar, P. Lajoie et S. Commereuc

Laboratoire de Photochimie moléculaire et macromoléculaire Université Blaise Pascal – CNRS UMR6505 Les Cézeaux – 63177 AUBIERE Cedex

Résumé : Les élastomères sont largement utilisés pour leurs propriétés remarquables. Pour améliorer encore ces propriétés, ils peuvent subir une réticulation chimique amorcée par des réactifs dispersés. De par leur structure chimique, ils présentent aussi une réactivité importante vis à vis des phénomènes d'oxydation. Ainsi, leur vieillissement conduit la plupart du temps aussi à une réticulation qui peut venir se surajouter au réseau initial. La rhéologie constitue une méthode de choix pour l'étude de ces matériaux. Cependant, ils présentent un spectre viscoélastique caractéristique d'un écoulement de type caoutchoutique, ce qui rend délicat et peu précise l'utilisation de méthodes classiques (comme celle de Winter et Chambon) de détermination du point de gel. En effet, ces méthodes sont essentiellement basées sur les évolutions des pentes basses-fréquence des modules de conservation et de perte G' et G''. Pour pallier ces difficultés, nous présentons une nouvelle méthode de détermination du point de gel basée sur la dérivée de la représentation dans le plan complexe. A partir de cette mesure, nous montrerons que l'on peut mettre en évidence le gradient de réticulation qui se développent pour un élastomère en cours de vieillissement et l'implication que cela peut avoir sur l'homogénéité du réseau ainsi obtenu. Enfin, nous mettrons en évidence le gradient de réticulation lié à l'hétérogénéité de la réaction de photo oxydation qui se développe dans l'épaisseur d'un film élastomère.

Mots-clé : Rhéologie, élastomères, photovieillissement

Abstract: Elastomeric materials are widely used because of their specific properties. However, they are especially sensitive to oxidative degradation. Their ageing usually leads to a cross linking phenomenon that can superimpose to the initial network when they are preliminary cross linked (such as vulcanised materials). Melt viscoelasticity is a powerful method to assess some specific parameters of a crosslinking process (gel time, cross linking density). However, in the case of elastomeric materials, their rheological behaviour is characteristic for their elastic properties. For example, the levels of the loss and storage moduli, in the usual experimental frequency range, are very near from the plateau modulus value. Then, the classical methods, such as the Winter and Chambon method, loose their sensibility, as they are based upon low frequency slopes variations. We shall present a new method based upon the high frequency slope variation of the Cole-Cole representation. Then, we shall exemplify the crosslinking depth-profile heterogeneity resulting from the photodegradation process.

1. Introduction

Un polymère ne devient un matériau polymère que s'il est doté de propriétés spécifiques, encore faut-il qu'il soit mis en œuvre pour arriver à cette propriété. Au cours de sa vie d'usage, ce matériau va subir un certain nombre de contraintes qui vont conduire à son vieillissement et donc à une altération de ces propriétés.

Le mécanisme du vieillissement de la matière peut être considéré comme une suite de réactions chimiques qui peuvent être concomitantes et/ou consécutives. Ces réactions et leurs enchaînements sont très dépendantes de la nature

polymère même du considéré. de sa microstructure chimique et moléculaire, de sa morphologie et enfin de l'état physique de la matière (solide, liquide, état vitreux...). Ces différents paramètres sont eux-mêmes interdépendants et pour partie ceci est connu au travers des relations structure-propriétés. L'évolution chimique (mécanisme) peut alors être utilisée comme un traceur du degré d'avancement de la (ou des) réaction(s) et donc par conséquent de l'état de vieillissement de la matière. Ce déroulement de réactions chimiques va induire aussi une évolution des propriétés physiques de la matière.

Un défi majeur consiste alors à modéliser et prévoir les lois d'évolution de la matière tant sur le plan chimique que physique et ce, dès les tous premiers instants du vieillissement. Notre objectif est d'utiliser la rhéologie à l'état fondu pour suivre et caractériser les réactions de coupures de chaînes et/ou de réticulations qui accompagnent le processus déroulement de l'ensemble du réactionnel lié au photovieillissement. La méthodologie sera appliquée à un élastomère diénique (polycycloctène)

2. Partie expérimentale

Le polycycloctène utilisé est un polymère industriel commercialisé sous le nom de Vestenamer® de la Société CREANOVA.

Les cinétiques de photooxydation ont été réalisées sur des films minces de différentes épaisseurs (30 et 100 μ m) dans une enceinte de photovieillissement SEPAP 1224 [1] 35°C. Pour pouvoir révéler l'hétérogénéité de la réticulation, nous avons irradié ces films soit sur une seule face, soit sur les deux faces. Les échantillons sont notés 1s (one side) et 2s (two sides).

Cette méthodologie a été mise au point au laboratoire. Elle consiste à accélérer le vieillissement naturel dans une enceinte de vieillissement en augmentant et la température et l'intensité lumineuse de la source UV. Les conditions d'accélération ont été fixées de façon à ne pas déformer le mécanisme chimique du vieillissement. Dans ces conditions, le facteur d'accélération vieillissement artificiel /vieillissement naturel est d'environ 10.

Le degré d'avancement du vieillissement photochimique a été déterminé par mesure de l'intensité de la bande d'absorption (1712 cm⁻¹) correspondant aux produits carbonylés issus de la photooxydation à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF Nicolet 5SX (résolution 4cm⁻¹, 32 scans). Ces analyses ont été complétées par des mesures en mode ATR ou en spectrométrie à detection photoacoustique pour remonter au profil d'oxydation [2].

Enfin, les propriétés rhéologiques ont été mesurées soit à l'aide d'un spectromètre mécanique ARES Rheometrics, soit à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée StressTECh Rheologica. Les mesures ont été réalisées en géométrie plan-plan (diamètre 25 mm, entrefer de l'ordre de 1 mm).

3. Résultats

Lors d'un processus de réticulation, les chaînes polymères vont se recombiner les unes aux autres jusqu'à former un réseau tridimensionnel appelé « etat gel ». Au tout début de la réaction, le nombre de pontages entre chaînes ne sera pas suffisant pour arriver à un réseau dans les trois dimensions de l'espace. Une variation de viscosité (donc de masse moléculaire) sera observée jusqu'à un point singulier ou la viscosité va diverger et devenir infinie. Ce point particulier est appelé le temps de gel est est une grandeur remarquable dans les processus de réticulation.

La figure 1 montre l'évolution de viscosité newtonienne obtenue sur les trois échantillons de Vestenamer à 90°C.



Figure 1 – Evolution de la viscosité newtonienne mesurée à $T=90^{\circ}C$

Cette figure révèle des différences nettes d'évolution moléculaire pour les échantillons en fonction de l'épaisseur irradiée. Ces différences vont en s 'accentuant au-cours de l'irradiation. Il est donc intéressant de caractériser précisément le temps de gel de chaque système.

Winter et Chambon [3] ont montré qu'un matériau polymère ayant dépassé le point de gel présentait une variation en puissance de la fréquence :

$$G' \propto \omega$$
.^{n'} et $G'' \propto \omega$.^{n''}

En d'autres termes, cela revient à montrer une indépendance de la tangente de l'angle de perte avec la fréquence, dans le cas d'un système réticulé, ce qui constitue d'ailleurs une façon de déterminer le point de gel. La figure 1 montre, à titre d'exemple, les variations de la tangente de l'angle de perte pour chaque fréquence de mesures et ce, à différents temps d'irradiation. Les courbes convergent en un point (n' = n''). En ce point remarquable, tanô prend la valeur :





La valeur de l'exposant n permet de caractériser la densité du réseau. Sur l'exemple précédent on voit que les variations des différentes courbes de la tangente de l'angle de perte sont extrêmement concentrées, ce qui conduit à une zone d'incertitude sur la détermination du temps de gel (130-200 min). Cette difficulté provient de la nature élastomérique du système étudié. De tels polymères ne présentent pas de zone terminale nette, mais une faible variation des modules de conservation et de perte autour de la valeur du plateau caoutchoutique. Un tel comportement nous a amené à proposer une nouvelle méthode détermination du point de gel, basée sur la représentation dans le plan complexe (diagramme de Cole et Cole).

Dans le cas d'un polymère non réticulé, cette représentation conduit à un arc de cercle. Au fur et à mesure de l'avancement de la réticulation, il y a divergence à la variation circulaire, et la caractéristique de variation puissance de G' et G'' avec la puissance conduit à une variation linéaire de η '' en fonction de η '.

Nous avons montré que la pente de cette variation obéissait à une loi sigmoïdale dont le point d'inflexion caractérisait le point de gel [4].

La figure 2 montre le diagramme de Cole-Cole (représentation dans le plan complexe) obtenu avec un film de 30 microns de Vestenamer irradié des deux côtés.



Figure 3 – Diagramme de Cole et Cole : Vestenamer, 30 microns irradié des deux côtés , mesuré à 90°C

Les pentes hautes fréquences, telles que montrées sur cette figure ont été mesurées pour les trois films d'épaisseurs différentes.



Figure 4 – Evolution de la pente haute fréquence de la représentation complexe en fonction du temps d'irradiation pour tous les échantillons

Cette représentation met clairement en évidence des évolutions que nous modélisons par des sigmoïdes différentes en fonction de l'épaisseur d'échantillon exposée.

La dérivée de ces variations sigmoïdales permet de quantifier le point de gel :



Figure 5 – Dérivée des variations sigmoïdales

2. Conclusion

Il apparaît alors clairement que le temps de gel (caractérisé par le maximum de ces courbes) varie de 150 minutes pour un film de 30 microns exposé des deux côtés (soit 15 microns de profil) jusqu'à plus de 300 minutes pour un film de 100 microns exposé sur une seule face (profil de 100 microns).

Ce résultat est en parfaite cohérence avec des résultats précédents obtenus en spectrométrie infrarouge en mode ATR et en mode photoacoustique qui ont révélé un gradient d'oxydation compris entre 10 microns d'épaisseur et 50 microns.

Ils montrent e, outre que la notion de « temps de gel » est une notion relative en fonction de l'épaisseur analysée dans le cas des systèmes hétérogènes. Ce point est en cours de validation par la mesure de profils de température de transition vitreuse locales mesurées par microanalyse thermique AFM [5]. Ceci nécessite encore un développement technologique de la platine de température afin de pouvoir mesurer des transitions basses températures à une échelle locale dans un microscope AFM.

Références

[1] Lacoste J., Adam C., Siampiringue N., Lemaire J., Eur. Polym. J. 1994 ;30 ;443

[2] Kumar A ;, Commercuc S ; Gonon L., Verney V., Polym. Deg. And Stab., 2002,75,509

[3] Winter HH., Chambon F., J. Rheol.,1986,30, 367

[4]. Lajoie P ; Commereuc S., Verney V., Chmela S., Lacoste J., JEPO XXIX, ROYAT (63), 7-12 Octobre 2001

[5] Price, D.M.; Reading, M.; Hammiche, A.; Pollock, H.M. and Branch, M.G.; *Thermochimica acta* **1999**, 332, 143

Effets de l'hydratation et des apports d'énergie thermique et mécanique sur la structure de l'amidon

S. Brouillet-Fourmann, C. Carrot, N. Mignard

Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques FRE CNRS 2396, Saint Etienne

Résumé : De nombreux secteurs de l'industrie de matières plastiques souhaitent développer l'utilisation des biopolymères pour des problèmes d'environnement. La tendance est à l'élaboration de matériaux complètement biodégradables en particulier dans le domaine de l'emballage pourvu que le procédé reste économiquement viable. L'utilisation des techniques classiques d'extrusion est dans le cas de l'amidon tributaire d'une meilleure connaissance de la matière première et de ses interactions avec l'eau. Les effets et mécanismes d'hydratation de l'amidon ont ici été étudiés par calorimétrie différentielle, thermogravimétrie et courants thermostimulés. Le taux maximum d'eau liée à l'amidon est de 30% à température ambiante, au delà, de l'eau libre apparaît et les liaisons eau substrat sont affaiblies. Dans tous les cas, l'eau a un effet de plastifiant et la mobilité des chaînes d'amidon est accrue. L'évolution des propriétés de l'amidon (granulés d'amylose amorphe et d'amylopectine semi-cristalline) sous l'effet d'un chauffage a été suivie par spectroscopie mécanique. Ceci a permis de préciser l'ordre des mécanismes de gélatinisation, de gélification et de fusion entre 25°C et 90°C. Lors d'une augmentation de température, l'eau pénètre dans les granulés, les gonfle et en extrait l'amylose pour former une solution concentrée autour des granulés (début de gélatinisation). A plus haute température, la fusion de l'amylopectine accentue cet effet et conduit à une structure de gel. L'effet simultané de la température et des contraintes mécaniques a été étudiée lors de la plastification en conditions isothermes d'échantillons contenant 25%, 27.5%, 30% d'eau à 89.3°C, 97.5°C, 107°C dans un mélangeur interne Haake Rheomix équipé d'une chambre étanche. Une courbe d'écoulement maîtresse incluant les effets de la température et de l'eau sera présentée.

Mots-clé : Amidon, Extrusion, Rhéologie, Structure, Gélatinisation

Abstract: Many sectors of plastic industry wish to develop the use of biopolymers because of increasing environmental problems. There is a growing tendency to elaborate fully biodegradable materials especially in food packaging provided that processing is maintained at a reasonable cost level. Using processing techniques like extrusion requires, in the case of starch, some precise knowledge of the raw material and its interactions with water. The effect and mechanisms of starch hydration were studied by DSC, thermogravimetry, and thermostimulated currents (TSC). Adding more than 30% water in starch increases the free water content while the maximum percentage of bound water is found to be 30% on a dry basis. Higher moisture contents weaken interactions between water and starch. In any case, water has a plasticizing effect on starch chains whose mobility is accentuated. The evolution of the properties of starch (granules of amorphous amylose and semicrystalline amylopectin) upon heating was followed by dynamic mechanical spectroscopy analysis. It enlightens the order in which gelatinisation, gelation and melting occur starting from 25°C to about 90°C. Upon heating, some water soaks in the hydrated granules which gradually swell and an aqueous solution of amylose leaks out of them during the beginning of the gelatinisation. At higher temperature, the amylopectin melting enhances the migration of amylose and finally leads to a gel structure. The simultaneous effects of thermal and mechanical energy were studied by experiments during isothermal mixing of 25%, 27.5%, 30% moisture samples at 89.3°C, 97.5°C, 107°C in a Haake Rheomix mixer equipped with a watertight reactor. The flow curve of plasticated corn starch is presented according to a mastercurve including temperature and moisture content dependence

1. Introduction

Les farines de maïs, de blé et plus généralement des céréales sont des produits courants qui ont nombre d'applications dans l'industrie alimentaire Plus récemment, sous la pression des législations concernant l'environnement, une demande s'est faite jour concernant l'utilisation de ces produits, et plus spécifiquement le maïs, comme une source de biopolymères dans des applications relatives à l'emballage.

Un des points communs à ces deux familles d'applications concerne en premier lieu la similitude des traitements des produits à température modérée ou élevée (>80°C) dans des conditions d'hydratation faible (<50%). La deuxième problématique partagée concerne l'utilisation d'extrudeuses pour la plastification de ces produits et l'utilisation de filières pour la mise en forme des pâtes ou produits fondus résultant de cette plastification.

L'utilisation de ces matériaux et de ces techniques dans les applications d'emballage requiert un effort particulier visant à comprendre les modifications structurales de l'amidon lors de l'extrusion et à caractériser leur influence sur le comportement rhéologique des produits résultants. Ceci doit permettre d'affiner la conception des outils de production sans en modifier fondamentalement les principes de manière à assurer la viabilité économique de ces produits. Sous les effets combinés de l'eau, de la température et de l'énergie mécanique, les produits dérivés de l'amidon subissent un ensemble de modifications structurales complexes connues sous le nom de gélatinisation. Ces modifications structurales entraînent évidemment des changements drastiques des comportement rhéologiques et les produits résultants sont hautement visqueux et élastiques. un biopolymère L'amidon est composé essentiellement de deux types de polysaccharides: l'amylopectine et l'amylose. L'amylopectine est une macromolécule fortement ramifiée de haute masse molaire $(10^7 \text{ à } 10^9 \text{ g.mol}^{-1})$ [1,2]. L'amylose est majoritairement linéaire avec des degrés de polymérisation moindre et une masse molaire généralement comprise entre 300 et 10⁴ g.mol⁻¹ [1,2].

La structure des granules d'amidon est formée de coquilles concentriques alternativement cristallines et amorphes. L'amylopectine est pratiquement la seule source de cristallinité et ses points de branchements sont rejetés dans la phase amorphe qui contient aussi l'eau et l'amylose. molécule d'amylopectine Ainsi une peut appartenir à plusieurs couches et les points de branchement sont des liens intercouches [3]. Sous l'effet de la chaleur en présence d'eau, l'eau pénètre dans les granules d'amidon, l'eau et l'amylose diffusent alors hors des entités granulaires dont la structure est imparfaite. Simultanément, la fusion de l'amylopectine permet la libération de l'amylose piégée entre les couches d'amylopectine et en plus faible proportion dans les couches d'amylopectine. Ouelque soit la température, des séquences des molécules d'amylopectine restent piégées dans des gels formés par de l'amylopectine non fondue ou dans les structures "fantômes" des granulés amorphes dispersés dans une solution concentrée et visqueuse d'amylose.

L'apport d'énergie mécanique va modifier et détruire plus ou moins cette arrangement pour conduire à la libération d'amylose ou à la destruction des granulés. Pour ces raisons, l'état final est fortement dépendant des conditions thermomécaniques de l'extrusion. De plus lorsque les contraintes mécaniques sont supprimées, les molécules d'amidon s'associent en un gel irréversible dont le caractère solide empêche tout écoulement ultérieur que ce soit en vue de la mise en forme ou simplement d'une mesure des caractéristiques rhéologiques. Ainsi, toute caractérisation rhéologique devra être menée dans des conditions de traitement thermomécanique parfaitement définies et immédiatement après l'étape de plastification. La plupart des mesures fournies dans la littérature ont ainsi été réalisées dans des filières d'extrusion plates ou axisymétriques équipées de capteurs de pression [4]. Cet équipement présente de l'inconvénient majeur nécessiter un changement de débit d'extrusion et donc des conditions de la plastification pour un changement de taux de cisaillement. Les capillaires jumellés avec valve permettent de remédier à ce problème [5]. La rhéométrie capillaire après un précisaillement dans une cellule de Couette (Rheoplast^r)a été utilisée par Vergnes et Villemaire [6]. Le travail présenté abordera d'abord des aspects physico-chimiques de la liaison eau-amidon dans une semoule de mais commerciale. La description des modifications de structure intervenant lors d'une élévation de température en présence d'eau sera alors étudiée par spectroscopie mécanique. Enfin le comportement rhéologique de la semoule plastifiée sera analysé en mélangeur interne.

2. Produits et expériences

2.1 Produits

Une semoule de mais (type 36.05, MCT), contenant essentiellement de l'amidon (85% sur base sèche) et des protéines et lipides (10% et 1%) a été utilisée dans toute l'étude. La taille des grains est comprise entre 200 μ m et 700 μ m. Chaque grain est composé de granulés d'amidon. Le taux d'humidité est de 13%, mesuré par un sécheur infrarouge MA40 Sartorius à 130°C. De l'eau déionisée est ajoutée pour ajuster les taux d'humidité désirés. Les échantillons sont conditionnés à 4°C durant un minimum de 8 heures sans jamais excéder 48h. Le taux d'humidité est contrôlé avant toute expérience.

2.2 Analyses thermiques

Des échantillons contenant 0, 13, 18, 25, 30, 35, 40 et 50% d'eau sont refroidis de 25°C à -80°C à 10°C/min dans un calorimètre différentiel Setaram. L'enthalpie de cristallisation de l'eau permet de déterminer les quantités d'eau cristallisable très mobile et d'eau non cristallisable.

L'analyse thermogravimétrique est conduite sur ces mêmes échantillons dans un analyseur Setaram TGC 85 à 10°C/min de 25°C à 250°C, débit d'hélium de 5 sous un 1/h. Les échantillons sont enfin analysés par courants thermostimulés (CTS). Chaque échantillon est placé entre deux électrodes. Un champ statique de 150V/mm pendant 2 min à 0°C oriente les dipôles puis cette orientation est gelée à -180°C. Une remontée en température à 7°C/min permet de libérer ces dipôles et l'enregistrement du courant de dépolarisation conduisant à un spectre de relaxation.

2.3 Analyses spectromécaniques.

dynamique Un spectromètre Rheometric Scientific ARES a été utilisé pour étudier le comportement d'échantillons hydratés dans une cellule plateaux parallèles (25 mm) permettant d'éviter la perte d'eau pendant l'expérience. Le plateau inférieur est entouré d'un cylindre qui protége l'échantillon des courants de convection de régulation. Le plateau supérieur comprend un "couvercle". Un excès de produit constitue par ailleurs un anneau de garde ralentissant la diffusion de l'eau et les effets de bord générés sont négligeables. La perte d'eau n'est alors que de 6% pendant la durée d'une expérience. Les modules dynamiques sont enregistrés avec un entrefer de 2.3 mm gap à différentes fréquences (1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 rad/s) avec un signal multiondes, une déformation de 1% entre 25 to 110°C à 10°C/min. Le domaine viscoélastique linéaire peut difficilement être déterminé et la déformation a donc été choisie la plus faible possible pour assurer un signal détectable par le capteur de 0.2 g.cm.

2.4 Analyses rhéologiques

Des expériences de rhéométrie capillaire ont été réalisées sur des échantillons à 25, 27.5 ou 30% d'eau dans un rhéomètre capillaire Instron (diamètre de fourreau : 9.525mm) équipé avec une filière de 2.05 mm de diamètre et de 50 mm de long. Six taux de cisaillement apparent de 0.84 à 280 s⁻¹ ont été étudiés. Les résultats ne sont pas corrigés.

Les mesures ont par ailleurs été réalisées sur ces mêmes échantillons dans un système Haake Polylab avec une unité motrice Rheocord 300P et une chambre Rheomix 600P étanche jusqu'à 2 MPa. Le volume de la chambre est de 69 cm^3 . Le mélange est obtenu par des rotors « roller » en conditions remplies pour éviter l'évaporation d'eau. La temperature est mesurée dans la chambre entre les rotors par un thermocouple. Le domaine 89 - 115°C a été exploré. Un capteur de pression de 50 bars fixé sur la partie frontale de la chambre a permis de vérifier l'étanchéité du système et à la température maximum étudiée (115°C), la pression est de 0.8 MPa sans fuite. Avant chaque mesure, les échantillons sont plastifiés à 128 tours/min jusqu'à ce que la puissance fournie devienne constante. A ce stade, l'énergie fournie est de 500kJ/kg et l'état de plastification n'évolue plus, toute énergie supplémentaire apportée étant utilisée pour le cisaillement du produit. Les mesures peuvent alors être réalisées à différentes vitesses de rotation, le système de contrôle de température permettant de maintenir une variation de température inférieure à 0.2°C. La stabilité de la structure permet de vérifier la reproductibilité de la réponse en couple lors de croissance et de décroissance successives des vitesses. Les mesures de couple et de vitesse de rotation sont converties en contrainte et taux de cisaillement à l'aide des équations de calibration suivantes:

γ=0.45N

(1)

et

où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement en s⁻¹, N est la vitesse de rotation en tours/min, τ est la contrainte de cisaillement en Pa et Γ est le couple en m.N. Ces calibrations ont été obtenues par comparaison avec des mesures de rhéométrie classiques sur des polymères fondus et par calcul selon l'approche de Bousmina et al.[7].

3. Résultats et discussion

3.1 Interactions eau-amidon.

La calorimétrie différentielle (Fig.1) met en évidence la présence d'un taux maximum d'eau liée de $32\pm1\%$ par rapport à la matière sèche, seuil observé dans la littérature et confirmé comme limite de l'effet plastifiant de l'eau dans des amidons d'origines diverses. L'existence de ce seuil est aussi mis en évidence par les analyses thermo-gravimétriques pour lesquelles un changement de cinétique d'évaporation apparaît à ce taux critique.



Figure 1 : Thermogrammes DSC pour des taux d'humidité de 0% (\blacksquare), 13% (\square), 18% (\bullet), 25% (\triangle), 30% (\blacktriangledown), 35% (\diamond), 40% (+) et 50% (\circ).

Les résultats de CTS (Fig.2) montrent que les échantillons à 30, 35 et 50% d'humidité émettent un signal très bruité traduisant un phénomène de conduction qui peut être supprimé par des techniques d'isolation.



Figure 2 : Spectres CTS pour les échantillons à 0%, 13%, 23%, 30%, 50% d'humidité à basse température.

Deux modes de dépolarisation sont visibles à une température approximative de -130°C et à environ -60° C. Le mode de relaxation β_1 correspond à un fort effet de plastification et met en jeu des séquences polaires (groupes OH). Le mode de relaxation β_2 concerne des segments de chaînes plus rigides (cycles de glucose) dont les mouvements se produisent à des températures plus élevées [8]. Des mesures quantitatives de RMN du proton ont par ailleurs permis d'établir sans ambiguité que deux protons du substrat sont rendus mobiles en moyenne par l'eau ajoutée et qu'ils se combinent avec deux molécules d'eau chacun. Lorsque le taux d'humidité excède 30%, l'eau en excès va affaiblir les liaisons crées comme l'ont montré les analyses thermogravimétriques.

3.2 Effets combinés de la température et de l'eau.

Les mesures de spectrométrie mécanique ont permis de mettre en évidence des phénomènes de natures différentes généralement connus sous le nom de gélatinisation. La courbe de la Figure 3 montre les évolutions des modules dynamiques complexes pour une semoule contenant 50%



d'eau.

Figure 3 : Module de conservation (■), module de perte (•) et tangente de l'angle de perte (—) d'une semoule hydratée à 50% à 1 rad/s.

De l'ambiante à une température correspondant à un premier point de croisement, le comportement viscoélastique est sensiblement celui d'un polymère synthétique avec une forte élasticité. Lorsque la température augmente, l'eau pénètre dans les granules d'amidon et les gonfle. Le point de croisement observé n'est pas un point de gel car la température d'apparition dépend de la fréquence de sollicitation. Cette dépendance est une preuve de la nature viscoélastique du phénomène observé. Cette température décroît par ailleurs avec le taux d'hydratation. Au delà de cette température jusqu' à T₂, correspondant au premier minimum de G', la mise en solution de l'amylose et à son extraction du granulé d'amidon, processus traditionnellement appelé gélatinisation, donne au comportement matériau un de liquide viscoélastique mais le module de perte réaugmente du fait de la concentration progressive de la solution. Le deuxième point de croisement observé (température T₄, indépendante de la fréquence) est un point de gel. Il correspond à des couches cristallines ou fondues d'amylopectine ayant perdue l'amylose intercouches mais connectées par les segments contenant les ramifications et appartenant initialement à la phase amorphe. Ce système est un gel de granules fantômes dans une solution concentrée d'amylose dans l'eau. Une discontinuité (température T_3) apparaît à la fusion de l'amylopectine pour les échantillons fortement hydratés. La fusion de l'amylopectine précède dans ce cas la gélification

et conduit à une structure gel de plus petite longueur caractéristique correspondant à un module plus élevé. Cette effet n'est plus observé pour des taux d'humidité faibles [9].

3.3 Effets combinés avec l'énergie mécanique

Les résultats obtenus au mélangeur interne pour différentes températures et différents taux d'hydratation ont été combinés sur la figure 4 pour fournir une courbe maîtresse en utilisant des facteurs de translation temps-température et temps-hydratation [10].

Figure 4: Courbes d'écoulement maîtresse à



107°C et 30% d'humidité (o: mélangeur, \Box rhéomètre capillaire.

La superposition sur cette même figure de résultats obtenus au rhéomètre capillaire montre que dans ce dernier cas l'absence de plastification conduit à l'existence d'un comportement de seuil typique des polymères chargés. Dans le cas présent ce comportement est celui d'une phase gel ou cristalline incomplètement plastifiée dans la matrice thermoplastique. C'est seulement à forte vitesse qu'une plastification peut être obtenue et par ailleurs cet état dépend aussi du temps de résidence puisque l'utilisation de filières plus courtes ne permet plus d'obtenir un échantillon plastifié dans ces conditions. L'énergie est donc bien un facteur pertinent pour quantifier l'état de plastification.

Les résultats de la figure 4 obtenues en mélangeur peuvent être représentés par une loi de Carreau incluant les effets de la température et de l'eau:

$$\eta(\dot{\gamma}, T, H) = \frac{\eta_0(T_0, H_0)\phi(T, H)}{1 + [\lambda_0(T_0, H_0)\phi(T, H)\dot{\gamma}]^a}$$
(3)

avec:

$$\phi(T,H) = \exp\left\{\frac{E_{a}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right) - 0.46(H - H_{0})\right\}$$
(4)

et $\eta_0(T_0,H_0) = 2340$ Pa.s, $\lambda_0(T_0,H_0) = 9.36$ ms, a = 0.815, $T_0 = 107^{\circ}$ C, $H_0 = 0.3$.

L'énergie d'activation est alors fonction du taux d'hydratation (163, 98 et 41 kJ/mol à 25, 27.5 et 30%). Cette incohérence peut être évitée en considérant une température de référence variable selon le taux d'humidité et satisfaisant des conditions d'isovolume libre ou d'équidistance par rapport à T_g . La température de transition vitreuse de l'amidon hydraté a ainsi été calculée par l'équation de Couchman et Karasz:

$$T_{g} = \frac{HT_{gH20}\Delta C_{pH20} - (1-H)T_{gstarch}\Delta C_{pstarch}}{H\Delta C_{pH20} - (1-H)\Delta C_{pstarch}}$$
(5)

avec $\Delta C_{pH20} = 1.94 \text{ J/g}$, $\Delta C_{starch} = 0.47 \text{ J/g}$, $T_{gH20} = 145^{\circ}\text{K}$, $T_{gstarch} = 500^{\circ}\text{K}$.

En prenant des températures de référence à Tg+95°C, les mesures effectuées confirment alors que:

$$\eta(115^{\circ}C, 25\%)$$

= $\eta(107^{\circ}C, 27.5\%)$ = $\eta(97.5^{\circ}C, 30\%)$
(6)

4. Conclusions

Les analyses physico-chimiques confirment l'existence d'une quantité d'eau limite liée fortement à l'amidon. Elle correspond à la saturation de deux sites en moyenne sur les cycles de glucose avec deux molécules d'eau engagées. Au delà de ce seuil, le système devient biphasique à température ambiante et l'eau en excès affaiblit les liaisons existantes.

Lors d'une élévation de température, l'amidon subit une transformation complexe nommée gélatinisation. La spectroscopie mécanique permet de mettre en évidence les étapes de cette transition: extraction de l'amylose par l'eau, formation d'une solution concentrée d'amylose dans l'eau autour des granules d'amidon, fusion de l'amylopectine et formation d'un gel composé de granules amorphes ou semi-cristallins dans une matrice d'amylose hydratée.

L'énergie mécanique contribue à détruire cette structure pour donner dans des conditions d'énergie suffisante un état plastifié temporaire. Le polymère fondu résultant de cette action combinée présente un comportement thermoplastique classique et satisfait à l'équivalence temps-température en tenant compte des conditions d'iso-volume libre puisque la température de transition vitreuse de l'amidon varie fortement selon les conditions d'hydratation.

Nous remercions la Région Rhône–Alpes et la société Clextral (Firminy, FRANCE) pour leur soutien financier ainsi que le Laboratoire de Physique des Polymères (Université Paul Sabatier, Toulouse) pour son expertise dans le domaine des courants thermostimulés.

[1] Suortti, T., Gorenstein, M.V., Roger, P., Armstrong, D.W. Determination of the molecular mass of amylose *Journal of chromatography*, 828, 515-521 (1998).

[2] Baltá Calleja, F.J., Rueda, D.R., Secall, T., Bayer, R.K., Schlimmer, M. Influence of processing methods on starch properties *J. Macromol. Sci.* - *Phys. B*, 38, 461-469 (1999).

[3] Morrison, W.R., Tester, R.F., Gidley, M.J. Properties of damaged starch granules. II : Crystallinity, molecular order and gelatinisation of ball – milled starches *J. Cereal Sci.*, 19, 209-217 (1994).

[4] Padmanabhan, M., Bhattacharya, M. Effect of extrusion processing history on the rheology of corn meal *J. Food Eng.*, 18, 335-349 (1993).

[5] Vergnes, B., Della Valle, G., Tayeb, J. A specific in-line rheometer for extruded starchy products *Rheol. Acta.*, 32, 465-476 (1993).

[6] Vergnes, B., Villemaire, J.P. Rheological behaviour of low moisture molten starch *Rheol. Acta*, 26, 570-576 (1987).

[7] Bousmina, M., Ait-Kadi, A., Faisant, J.B. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data *J. Rheol.*, 43, 415-433 (1996)

[8] Brouillet-Fourmann, S., Carrot, C., Lacabanne, C., Mignard, N., Samouillan, V. Evolution of interactions between water and native corn starch as a function of moisture content *J.Appl.Polym.Sci.*, A paraître.

[9] Brouillet-Fourmann, S., Carrot, C., Mignard, N. Gelatinization and gelation of corn starch followed by dynamic mechanical spectroscopy analysis *Rheol.Acta.*, A paraître.

[10] Brouillet-Fourmann, S., Carrot, C., Mignard, N., Prochazka, F. On the use of an internal mixer for the rheological characterization of maize starch *Applied Rheology.*, A paraître.

Flow stability in extrusion accounting for pressure and temperature effects

E. Santanach Carreras, N. El Kissi, J-M. Piau and F. Toussaint

Laboratoire de Rhéologie, UMR 5520 BP 53 - Domaine Universitaire 38041 Grenoble Cedex 9

Résumé : La caractérisation rhéométrique en cisaillement et en élongation, avec prise en compte des effets de pression et des effets thermiques, a été réalisée sur 4 polyéthylènes commerciaux de différentes structures moléculaires. Les résultats montrent une augmentation exponentielle de la viscosité durant les régions d'écoulements stables, les effets en élongation étant au minimum 2 fois plus élevés que les effets en cisaillement. Les instabilités d'écoulement apparaissent à des gradients de cisaillement d'autant plus faibles que la pression moyenne augmente. La contrainte critique d'apparition de ces instabilités est quant a elle indépendante du niveau de pression.

Keywords : pressure coefficient, viscous heating, exponential law, polyethylene, flow stability

Abstract: 4 grades of commercial PEs with different molecular structures have been characterized in both shear and elongation taking into account viscous heating effects as well as pressure effects. Results show an exponential increase in viscosity for those flows in the stable region, with effects in elongation being at least 2 times more important than effects in shear. Flow instabilities appear at lower shear rates as mean pressure increases. The critical shear stress at which they appear is independent of mean pressure.

1. Introduction

~

During processing operations, polymer melts are under high pressures that can reach several hundreds of MPa. At these pressure levels, properties of polymer melts and their viscosity in particular are susceptible to evolve according to laws different from those used at moderate pressures. It is necessary to verify and quantify these pressure effects in order to interpret correctly flow instabilities prone to occur during polymer processing.

Theoretical treatment of the problem is based on Eyring's hole theory, the hypothesis of the glass transition temperature increasing linearly in the WLF equation [1], or still considering a decrease in a flowing polymer's free volume under an increasing pressure. From these assumptions one can predict an exponential increase of viscosity with pressure expressed in the form of

$$\eta(\dot{\gamma}, \mathsf{P}) = \eta^0 \exp(\beta \mathsf{P}) \tag{1}$$

where P is the exerted mean pressure on the flow, $\dot{\gamma}$ the shear rate, η the viscosity, η^0 the fluid's viscosity at the same shear rate and under atmospheric pressure, and β is a pressure coefficient assumed to be independent of pressure. As long as the product βP remains below unity, this expression can be justified. We develop our analysis as first done by Denn [2] for the adiabatic case and later extended by

Hay *et al.* [3] to include heat flow from the melt to the die. Including thermal dissipation, (1) can be rewritten in the form

$$\eta(\dot{\gamma}, \mathsf{P}, \mathsf{T}) = \eta^0 \exp[\beta \mathsf{P} - \alpha(\mathsf{T} - \mathsf{T}_i)]$$
⁽²⁾

Where T_i is the inlet temperature, T the melt temperature at some arbitrary point in the die, and α the temperature coefficient. In addition, for an incompressible fluid, and considering constant temperature and pressure over a transverse crosssection, the increase in temperature can be related to the pressure drop in the capillary by

$$\mathsf{T} - \mathsf{T}_{\mathsf{i}} = \varepsilon (\mathsf{P}_{\mathsf{i}} - \mathsf{P}) \tag{3}$$

which results from the first law of thermodynamics. P_i is the inlet pressure and ε , as proposed by Hay *et al.*, is

$$\varepsilon = \frac{1}{\rho_0 \left(c_v - \frac{\Lambda}{\dot{m}} \right)}$$
(4)

 ρ_0 being the reference density, c_v the specific heat at constant volume, \dot{m} , a mass flow rate per unit length and Λ a heat transfer coefficient that equals to zero for adiabatic conditions. Notice that ε is dependent on $\dot{\gamma}$ as this latter is directly related to the mass flow rate. Combining (2) and (3) viscosity can be expressed as a function of pressure only.

$$\eta(\dot{\gamma}, \mathsf{P}) = \eta^0 \exp[\beta \mathsf{P} - \alpha \varepsilon (\mathsf{P}_{\mathsf{i}} - \mathsf{P})]$$
(5)

For a Poiseuille flow of a polymer, equation (5), in combination with the equations of continuity and conservation of momentum allows to determine:

The pressure drop profile in the capillary

$$P(z) = P_{i} - \frac{1}{B} ln \left[1 - \frac{z}{L} (1 - exp(B\Delta P)) \right]$$
(6)

and the wall shear stress that under atmospheric pressure conditions takes the form

$$\tau_{w,0} = -\frac{R}{2L} \frac{\exp(-\beta P_i)}{B} (1 - \exp(B\Delta P))$$
(7)

If (6) is evaluated when z = L and combined with (7), an expression relating the variations in pressure drop and wall shear stress as a function of pressure is obtained.

$$\Delta P = \frac{1}{B} Ln \left(1 + \frac{2L}{R} \tau_{w,0} B \exp(\beta P_i) \right)$$
(8)

where $B = \beta + \alpha \epsilon$ and $\Delta P = P_i - P_e$

 P_e being the pressure at the capillary exit, ΔP the pressure drop across it, and L and R the length and radius of the capillary. B represents a coefficient that includes both pressure and viscous heating effects. Note that B depends on ε and consequently it is a function of $\dot{\gamma}$. Hence, from (4) and the definition of B, it is clearly seen that thermal effects can be used to explain, at least in part, a decrease of B with increasing shear rate.

Defining a corrected pressure drop in (7) as

$$\Delta P_{c} = \frac{\exp(-\beta P_{i})}{B} \left(\exp(B\Delta P) - 1 \right)$$
(9)

the shear stress at the wall under atmospheric pressure can be rewritten in the form

$$\tau_{w,0} = \Delta P_c \frac{R}{2L}$$
(10)

Hence, given the flow occurs under a pressure drop equal to ΔP_c , related to the real pressure drop by (9), the problem at a pressure P can be treated as the equivalent problem at atmospheric pressure. Moreover, the laws governing variations in properties of the polymer are those applied at atmospheric conditions. In particular:

$$\eta^0 = \frac{\tau_{w,0}}{\dot{\gamma}} \tag{11}$$

Assuming that the shear rate dependence of the polymer's viscosity follows the power-law model

$$\tau_{w,0}(\dot{\gamma}) = k \dot{\gamma}^n \tag{12}$$

and by the use of equations (9) through (12) it can be shown, considering B independent of pressure, that for a fixed flow rate

$$\frac{\exp(B\Delta P) - 1}{\exp(\beta P_i)} = C$$
(13)

where C is a constant. Thus, in order to be able to determine the pressure coefficient, it will be necessary to know the parameter $\alpha\epsilon$. However, separation of pressure and temperature effects is not easy as they are coupled and of the same importance regardless of the flow rate. Moreover, it is difficult to obtain a precise value of ϵ as there is no general agreement on heat transfer mechanisms in the melt-die wall interface.

One way to determine the pressure coefficient β is to find conditions when viscous heating effects can be neglected. Using simple mathematical arguments, it can be shown that if B Δ P tends to zero, (8) can be simplified to become

$$\Delta P \sim 2\tau_{w,0} \frac{L}{R} \exp(\beta P_{i})$$
(14)

which describes variations in the pressure drop independently of viscous heating effects.

Parameter	Symbol	1.1.1 Charact ristic Value	te Units
Thermal Viscosity Coeff.	α	$\sim 8 10^{-3}$	K ⁻¹
Pressure Coefficient	β	~ 5 10 ⁻⁹	Pa ⁻¹
Specific Heat	c _v	~ 3000	J kg ⁻¹ K ⁻¹
Référence Density	ρ ₀	~ 900	kg m ⁻³

Table 1: Physical properties characteristic of PE at 200°C.

Considering viscous heating effects to be negligible when the product $B\Delta P$ is less than 5%, and using values for α , β , ρ_0 , and c_v characteristic of PE at 200 °C (Table 1), we obtain a limiting pressure drop of 10 MPa, below which viscous heating effects will be Therefore, under such conditions, the negligible. dependence of viscosity on pressure can be expressed by (1). Combining (1) with the equations of continuity and conservation of momentum, we can obtain expressions for the pressure drop profile, the shear stress at the wall, and the total pressure drop across the capillary in analogous fashion as done for expressions (6) through (8). However, they are now only dependent on β . A new corrected pressure drop can be defined as

$$\Delta P_{C^{*}} = \frac{1}{\beta} \frac{\exp(\beta \Delta P) - 1}{\exp(\beta P_{I})}$$
(15)

Replacing ΔP_c in (10) by ΔP_{c^*} and combining with (11) and (12), it can be shown that (15) will be

constant for a fixed shear rate assuming that β is independent of mean pressure

$$\frac{\exp(\beta\Delta P) - 1}{\exp(\beta P_1)} = C^*$$
(16)

Thus, in order to determine β , it will be sufficient to vary the inlet pressure at a given shear rate. Repeating this operation multiple times, will provide with information on the evolution of β as a function of the shear rate. A similar method was used in 1971 by Penwell *et al.* [4] on polystyrene.

Determination of the pressure dependence of viscosity is also possible by performing a quadratic approximation of the pressure drop (8). As long as the product $B\Delta P$ remains small (in the order of unity) this approximation can be justified.

$$\Delta \mathsf{P} = \mathsf{A}_1 \mathsf{L} + \mathsf{A}_2 \mathsf{L}^2 \tag{17}$$

with

$$A_1 = \frac{2k\dot{\gamma}^n}{R} \exp(\beta Pi) \text{ and } A_2 = \frac{2k^2\dot{\gamma}^{2n}}{R^2} B \exp(2\beta P_i)$$

B can then be calculated as

$$\mathsf{B} = \frac{2\mathsf{A}_2}{\mathsf{A}_1^2} \tag{18}$$

Laun [5] tested this method in 1981 without taking into account viscous heating effects. As Hay et al. [3] showed pressure coefficient values will be overestimated by a factor $\alpha\epsilon$, since B rather than β is obtained.

2. Experimental set-up

2.1. Experimental bench

For this study, a Göttfert Reograph 2001 capillary rheometer was modified by attaching, at the die exit, a cylindrical steel piece containing a chamber and a valve assembly.

Experiments were done at constant piston speed and by opening or tightening the valve pressure inside the chamber was varied. Two Dynisco pressure transducers were used to measure the pressure upstream and downstream the die. In addition, a differential pressure transducer was connected in between for direct pressure drop measurements. The barrel, die, and downstream chamber were kept at temperature by heating coils.



Figure 1 : Experimental set-up.

2.2. Experimental method

With the valve fully-opened and the piston set at a constant speed, the melt was pushed through the die at a constant flow rate. Once the pressure levels in both transducers stabilized, steady-state flow, pressure readings were recorded. The valve was then tightened; pressure in the downstream chamber increased and pressure levels were allowed to stabilize again. Repeating these steps, a curve describing the evolution of the pressure drop across the die as a function of mean pressure was completed for a given flow rate. Flow rates studied ranged from $5 \ 10^{-9} \ m^3/s$ to $10^{-7} \ m^3/s$.

By using axisymmetric dies with different lengths and diameters we were able to characterize the different fluids in shear (L/D>>1) and in elongation (L/D \sim 0). Conventional capillary rheometry methods to account for geometry-induced entrance effects as well as shear-thinning behavior of the fluids were used to calculate shear viscosity. In order to describe the melts behavior in elongation, the analysis for contraction flows [6,7] was used on the orifice pressure-drop data.

2.3. Products used

Four different types of polyethylene (PE) were considered: A linear-low-density polyethylene copolymer (LLDPE), a high-density polyethylene low-density (HDPE), and two metallocene polyethylenes (mPE) one of which had short-chain (mPE-SCB) whilst long-chain branches only ramifications were also present in the other (mPE-The HDPE is the most crystalline grade LCB). followed by the LLDPE, then the mPE-LCB, and mPE-SCB. finally the Molecular weight, polydispersity, density, and extrusion temperature for all four are presented in the Table 2.

	M _w	M_w/M_n	ρ	Т
	(g/mol)		(kg/m^3)	(°C)
LLDPE (FC1010)	143 000	3.9	914	190
HDPE (HD2i)	90 000	4.6	944	185
mPE-LCB (PL 1880)	80 000	2	902	190
mPE-SCB (Engage 8100)	115 000	2	870	190

Table 2: Characteristics of the fluids used.

3. Results in Shear

3.1. LLDPE

Analyzing variations of pressure drop as a function of mean pressure across the die for different shear rates, we notice that data scatter for the orifice is more important than for the capillary and is well explained by the magnitude of the pressure drops measured. At fixed mean pressure, pressure drops increases with shear rate. Most important, from the rectilinear shape of curves, we observe that variations in viscosity with pressure can indeed be described by an exponential law as a function of a reference viscosity, mean pressure, and a pressure coefficient as long as the flow is stable. Moreover, we observe this exponential behavior in those curves with pressure drops well beyond 10 MPa.



Fig 2: Pressure drop across an orifice as a function of mean pressure for LLDPE at 190°C.



Fig 3: Bagley-corrected capillary pressure drop curves as a function of mean pressure for LLDPE at 190°C.

From these curves, the pressure coefficient can be calculated. B was found to be independent of mean

pressure. which is in good agreement with results published elsewhere [8-10].



Figure 4: Shear pressure coefficient as a function of shear rate for LLDPE at 190°C.

In Figure 4, B is plotted as a function of shear rate. Values of B considering the adiabatic case which will underestimate the pressure coefficient, have also been represented. B clearly decreases and seems to reach a limit value as shear rate increases. This trend was expected from the definition of B since ε will decrease with an increasing flow rate [3], and can be partially attributed to thermal dissipation. However, we observe the same trend for those points corresponding to pressure drops with negligible thermal dissipation. Thus, we can reasonably associate this evolution, at least in part, to molecular reorientation in the flow as shear rate varies.



Fig 5: Viscosity curves for LLDPE at 190°C

Representing viscosity curves at different pressure level we observe pressure-thickening behavior. We also observe that the range of shear rates studied are in the shear-thinning portion of the curve regardless of mean pressure.

3.2. Moleclar Structure

HDPE and both mPE showed behaviors similar to LLDPE: shear-thinning and pressure-thickening. Their shear pressure coefficient showed no dependence on mean pressure and seemed to reach a limit value as shear rate increased. Values for the pressure coefficients in shear are presented in the table below.

	LLDPE	HDPE	mPE-LCB	mPE-SCB
β_{S}	4.1	4.8	5.7	5.6
$\beta_{\rm E}$	12.4	12	11.6	17.5

Table 3: Shear and elongation coefficients for all 4 fluids.

Shear pressure coefficient for all fluids are of the same order magnitude and in good agreement with results obtained from other authors [8-10]. At about 5 GPa⁻¹, they represent a 30% increase in viscosity for mean pressure going from atmospheric up to 50 MPa.. Coefficients for both mPE are slightly higher than those of LLDPE and HDPE indicating that pressure effects will vary with the number of branchings. However, since they are equal, there seems to be no effect of ramification length on pressure dependence.

4. Results in Elongation

4.1 LLDPE

For all orifice measurements, viscous heating effects were negligible as pressure drops were well below 10 MPa.. As in shear, pressure coefficient in elongation, β_E , was found to be independent of mean pressure.



Figure 6: Elongational pressure coefficient as a function of flow rate for LLDPE at 190°C.

 β_E is plotted as a function of strain rate in Figure 6. Again, a clear evolution of the pressure coefficient with flow rate is observed. Since thermal dissipation is negligible, this variation in β_E can be explained by molecular reorientation as the flow varies. Extension-thinning and pressure-thickening behavior was observed for all 4 PEs.

4.2. Molecular Structure

No trends relating the number, or length, of ramifications and the pressure coefficient in

elongation were founds. Pressure effects in Elongation were found to be two to three times more important than in shear indicating that pressure effects will also depend on flow characteristics. These results agree well with those published elsewhere [8,9].

5. Pressure-Induced Flow Instabilities

For high enough shear rates, strong deviation from exponential behavior attributed to the occurrence of flow instabilities was observed. These appeared in the form of pressure oscillations as observed in Figure 7. Upstream of the die, the pressure increase corresponds to the polymer sticking at the die wall whereas the decrease corresponds to slip at the wall. The signature of the slipping phase is observed downstream in the form of sudden pressure increases. These instabilities appeared at lower shear rates as mean pressure increased. The critical wall shear stress at which they appeared is particular for each fluid and independent of mean pressure.



Figure 7: Pressure recordings as a function of time for LLDPE at 190°C (left) stable flow (right) unstable flow.

6. Conclusions

This study has allowed us to show that viscous heating effects should be taken into account to correct for pressure coefficient and this is particularly true for pressure drops higher than 10 MPa when considering PE. For pressure drops below this limiting value, viscous heating is found to be negligible.

Still, under these conditions, we have seen the pressure coefficient was decreasing with increasing shear rates, indicating that it depends on the characteristics of the flow.

It also depends on the type of flow as we have observed pressure effects to be more important in elongation than in shear by a factor of 2 to 3.

Finally, pressure induced instabilities are also occurring under pressure and thus they have to be taken into account when interpreting results. They occur at lower shear rates as mean pressure increases, but the critical shear stress at the wall is independent of pressure. [1] Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. *Rheology of Polymers*. Mir, Moscow, Springer, Berlin, 1980.

[2] Denn M.M. *Polymer Engineering and Science*, 21, no. 2 (1981), 65-68.

[3] Hay G., Mackay M.E., Awati K.M., Park Y. *Journal of Rheology*, 43 (5) (1999), 1099-1116.

[4] Penwell R.C., Porter R.S., and Middleman S. *Journal of Polymer Science*, A-2, 9 (1971), 731-745.

[5] Laun H.M. Rheologica Acta, 22 (1983), 171-185

[6] Cogswell, FN. *Polymer Engineering and Science*, 12 (1972) 64.

[7] Binding D.M. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 27 (1988), 173-189.

[8] Binding D.M., Couch M.A., and Walters K. Journal of Non-Newtonian Fluid Mech., 79 (1998), 137-155

[9] Couch M.A., Binding D.M. Polymer, 41 (2000), 6323-6334.

[10] Goubert A., Vermant J., Moldenaers P., Göttfert A., and Ernst B. *Applied Rheology*, 11 (2001) 1, 26-37.

Etude rhéocinétique d'un système polyuréthane.

F. Dimier^a, N. Sbirrazzuoli^b, B. Vergnes^a, M. Vincent^a

^a Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635, Ecole des Mines de ParisBP 207, 06904 Sophia Antipolis cedex, France

^b Laboratoire de Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques, UMR CNRS 6595Université de Nice Sophia Antipolis, Parc Valrose 06108 Nice cedex 2, France

Résumé : L'étude cinétique et rhéocinétique d'un système polyuréthane est réalisée pour déterminer les modèles théoriques les mieux adaptés, l'objectif final étant la simulation du remplissage d'un moule par injection. Le paramètre le plus important est la viscosité et son évolution avec le temps et la température. Pour un système réactif, l'évolution de la réaction entraîne la formation de liaisons covalentes et par conséquent un dégagement de chaleur. Une étude de la cinétique de réaction s'avère donc nécessaire pour prédire les profils de température à l'intérieur du moule. Les méthodes isoconversionnelles sont appliquées pour mieux comprendre le mécanisme mis en jeu. Elles permettent de mettre en évidence une dépendance de l'énergie d'activation avec le taux d'avancement. Trois réactions distinctes ont lieu et ne peuvent être prises en compte par un modèle global. Il est donc nécessaire d'utiliser un modèle multi - réactions. L'évolution de la viscosité en condition isotherme est reliée au taux d'avancement de la réaction à l'aide d'un modèle phénoménologique. Le temps de gel est déterminé par le croisement de la tangente de l'angle de perte en fonction du temps à différentes fréquences.

Mots-clé : Polyuréthane, cinétique, isoconversionnel, multi réactions, rhéologie, modélisation, gel.

Abstract: The crosslinking kinetics and rheological behavior of a polyurethane system during curing were investigated for mold filling modeling. The important parameters required in modeling with reactive systems are the viscosity and its evolution with time. Hence, cure kinetics study is necessary to quantify the extent of chemical reaction and to predict the temperature distribution inside the mold. In this study, isoconversional method is applied to understand the reaction complexity. The activation energy depends on the extent of conversion. It can be shown that three parallel reactions occur during the evolution of global reaction in nonisothermal conditions. A simple multi-step model can therefore involve the three parallel independent reactions. Viscosity was measured as a function of time and was found independent of shear rate. Isothermal viscosity rise was related to extent of reaction by a phenomenological model. The gelation time is determinated by the tan δ crossover at different frequencies.

Introduction

La chimie des polyuréthanes a largement été étudiée [1-2] et permet de mettre en évidence la flexibilité des propriétés finales du matériau obtenue en jouant sur les rapports des différents composants des formulations. Le but du procédé d'injection est de remplir le moule rapidement avant que la réaction n'ait entraîné une trop forte évolution de viscosité. Il paraît donc intéressant de remplir le moule avec une viscosité de départ faible et pour cela il est possible d'augmenter la température du matériau. Mais l'effet indésirable induit est l'accélération de la réaction qui thermodépendante et est par conséquent l'augmentation de la viscosité. Il existe donc une plage optimale de réglage des conditions de mise en œuvre. Le but de la simulation du procédé est la prédiction de cette plage et de la faisabilité du remplissage.

Les codes de calcul doivent être alimentés par des modèles décrivant l'évolution de la cinétique de réaction ainsi que celle de la viscosité au cours du temps. La cinétique chimique exothermique est quantifiée par le suivi du dégagement de chaleur au cours du temps par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Ce dégagement de chaleur est alors relié à un taux de conversion qui est proportionnel au nombre de liaisons covalentes formées au cours de la réaction. L'évolution de la viscosité est alors directement corrélée à celle du taux d'avancement de la réaction chimique.

Dans cette étude, nous utilisons les méthodes isoconversionnelles pour mieux comprendre le mécanisme de notre système. Ensuite, les mesures en modes isothermes et anisothermes sont ajustées par un modèle prenant en compte trois réactions parallèles. Enfin, des mesures rhéologiques réalisées dans les conditions de notre procédé de mise en œuvre ont permis de mettre en évidence une bonne corrélation entre nos résultats expérimentaux et le modèle phénoménologique utilisé.

Mode opératoire

Matériaux

Le système polyuréthane nous a été fourni par l'entreprise EXSTO, Romans sur Isère, France. Il est composé de trois composants, un quasi prépolymère (MDQ 23 165) contenant des fonctions isocyanates, un butane- 1,4-diol (BDO) et un polyadipate de glycol (D20). Avant chaque essai, l'ensemble des produits est dégazé à 40°C durant 24 heures dans une étuve à vide afin d'éviter la présence d'humidité. Un léger excès de fonctions isocyanates est utilisé pour formuler un matériau thermodurcissable par le biais de la formation de pontages allophanates. Le rapport en masse des différents constituants est le suivant :

MDQ23165 / D20 / BDO = 100 / 100 / 13,05

Un catalyseur à base de sels de mercure est ajouté pour accélérer la réaction, son rapport est fixé par rapport au BDO dans les proportions suivantes :

BDO / Catalyseur = 100 / 1,5

Deux réactions de polymérisation ont d'abord lieu entre les fonctions alcools du BDO et de la D20 et les fonctions isocyanates du MDQ 23 165. Des fonctions uréthanes sont alors formées. La troisième réaction entre ces fonctions uréthanes et l'excès de fonctions isocyanates entraîne la formation de fonctions allophanates qui créent des pontages conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel.

Mesures cinétiques

Des expériences en modes isothermes et anisothermes sont menées sur un calorimètre de marque Mettler Toledo 821e. Le calorimètre est calibré avec des références d'indium et de zinc pour la température et la puissance. Les échantillons sont mélangés et 15 mg sont placés dans une capsule en aluminium et transférés dans le four du calorimètre équipés de 56 thermocouples, le tout en moins de 25 secondes.

La procédure pour les essais isothermes est la suivante : l'échantillon, placé dans la capsule fermée, est déposé par un bras automatique dans le four préchauffé à la température d'essais. L'enregistrement commence immédiatement. Cette procédure est rendue possible par la relative rapidité de l'appareil à stabiliser et la faible perturbation thermique entraînée par le bras mécanique. La gamme de température étudiée est de 40 à 100°C. Un passage en mode anisotherme permet de vérifier la complète réaction et, le cas échéant, de déterminer

l'enthalpie résiduelle. En mode anisotherme, le balayage en température démarre à -70°C pour atteindre 200°C à différentes vitesses de chauffe, allant de 2°C/mn à 16°C/mn. Les mesures expérimentales sont alors exprimées en terme de conversion ou de vitesse d'avancement.

Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques sont effectuées en rhéométrie dynamique sur un rhéomètre à contrainte imposée de marque Rheologica Stresstech, entre deux disques plans de diamètre 25 mm. L'entrefer est fixé à 1,5 mm. Un balayage au cours du temps avec cinq fréquences de 30 Hz à 0,15 Hz est réalisé pour des températures allant de 40°C à 100°C. la difficulté consiste à trouver les bons paliers de contraintes permettant de rester dans le domaine linéaire viscoélastique pour chaque fréquence avec une viscosité évolutive au cours du temps. Les paliers de contraintes s'étalent de 1 Pa à 2500 Pa au fur et à mesure que le matériau devient rigide. La cellule de mesure est d'abord stabilisée à la température d'essai, le matériau est alors introduit à l'aide d'une seringue. La mise en température est de l'ordre de 6 secondes.

Résultats et discussion

Cinétique chimique

En supposant une proportionnalité entre la chaleur dégagée [H(T)] et le taux de conversion (α), on aboutit aux relations suivantes :

$$\alpha = H(t) / H_{total}$$
(1)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_{total}} \frac{dH}{dt}$$
(2)

où H_{total} est la quantité totale de chaleur dégagée durant une réaction complète.

Les thermogrammes obtenus en mode anisotherme sont présentés en Figure 1, l'enthalpie totale de réaction est de 161 ± 5 J/g. La Figure 2 montre l'existence de plusieurs épaulements sur le pic principal. Après un deuxième passage, on s'assure de la complète réaction. On note que la température de transition vitreuse du produit n'ayant pas réagi est de -50° C et celle du produit ayant totalement réagi est de -35° C, en conséquence le phénomène de vitrification ne sera pas à prendre en compte dans le modèle utilisé pour la gamme de température envisagée lors de la mise en œuvre.

Les résultats en mode isotherme montrant l'évolution de la conversion en fonction du temps sont présentés en Figure 3. L'enthalpie totale est de 130 ± 4 J/g. La différence d'enthalpie entre les deux modes est essentiellement due à une réaction incomplète en mode isotherme ; en effet si la réaction est poursuivie relativement longtemps (temps supérieur à 12000 s), l'enthalpie résiduelle devient nulle, mais la ligne de base est difficile à déterminer à cause du bruit de mesure aux temps longs.



Fig 1 : Evolution du flux de chaleur avec la température en mode anisotherme.



Fig 2: Evolution de la vitesse d'avancement avec le taux de conversion en mode anisotherme.



Fig 3: Conversion en fonction du temps en isotherme.

De nombreux modèles sont développés pour rendre compte de la cinétique des thermodurcissables [3-7]. Le plus simple est le modèle d'ordre n [8] :

$$d\alpha / dt = k(1 - \alpha)^{n}$$
(3)

où k suit une loi d'Arrhenius.

Le modèle autocatalytique [3-4] est le plus utilisé, il fait intervenir deux constantes de vitesse (k_1, k_2) et deux ordres de réaction (m, n):

$$d\alpha / dt = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n$$
(4)

Ces modèles s'adaptent bien à des systèmes où une seule réaction a lieu. Dans le cas d'un système à plusieurs réactions, ce type de modèle montre ses limites et bien souvent il ne peut être ajusté en mode isotherme et anisotherme avec les mêmes paramètres [9].

Les méthodes isoconversionnelles permettent de juger de la complexité du système réactif et de déterminer la dépendance de l'énergie d'activation (E_{α}) avec la conversion (α) [10]. Le principe des méthodes isoconversionnelles postule qu'à conversion donnée, la vitesse d'avancement n'est fonction que de la température [11], ce qui s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right)f(\alpha)$$
 (5)

où A_{α} est un facteur préexponentiel constant à conversion fixe.

Deux types de méthodes sont proposées dans la littérature pour déterminer la dépendance de l'énergie d'activation avec la conversion. D'un côté, une méthode différentielle (méthode de Friedman [12]) s'appuie directement sur l'équation (5) qui peut se réécrire en isotherme :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha} = \ln\left[A_{\alpha}f(\alpha)\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT}$$
(6)

A conversion donnée, on trace le terme de gauche en fonction de 1/T, la pente donne accès à l'énergie d'activation. Etablie sans approximation, cette méthode présente néanmoins l'inconvénient d'être très sensible au bruit de mesure.

D'un autre côté, les méthodes intégrales considèrent l'intégrale de l'équation (5) qui se réarrange de la façon suivante en isotherme :

$$\ln(t)_{\alpha} = \ln \left[\frac{A_{\alpha}}{g(\alpha)}\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT}$$
(7)

Avec $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha$. L'énergie d'activation

s'obtient en traçant le terme de gauche en fonction de 1/T pour chaque taux de conversion.

En anisotherme, les méthodes intégrales sont plus complexes. Les plus utilisées sont celles d'Ozawa-Flynn-Wall, basée sur l'équation de Doyle [13], de Kissinger [14] et de Kissinger-Akahira-Sunose [15]. Nous présentons ici l'évolution de l'énergie d'activation avec le taux de conversion obtenue à partir de ces méthodes, Figures 4 et 5. L'énergie d'activation varie sensiblement de la même manière en modes isotherme et anisotherme mettant en évidence un mécanisme complexe.



Fig 4: Dépendance de E_{α} avec α en isotherme (méthode de Friedman [12]).



Fig 5: Dépendance de E_{α} avec α en anisotherme (méthodes intégrales).

Quand plusieurs réactions indépendantes et / ou compétitives ont lieu, une réaction d'ordre général ne permet pas un bon ajustement des données expérimentales isothermes et anisothermes. La solution est d'utiliser autant de modèles autocatalytiques qu'il y a de réactions en attribuant un poids pour chaque réaction [16] :

$$\left[\frac{d\alpha}{dT}\right]_{\text{total}} = \sum_{i=1}^{3} g_i \frac{A_i}{q} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot \alpha_i^{m_i} \cdot (1-\alpha_i)^{n_i} (8)$$

q est la vitesse de chauffe, g_i est le facteur de poids, $g_i = H_i / H_{total}$. La somme des facteurs de poids est égale à un. H_i est l'enthalpie de chaque réaction. Les paramètres sont déterminés en mode anisotherme et ne peuvent l'être en mode isotherme puisque une réaction peut être dominante à une température tandis que les autres le seront à d'autres températures [17]. Les paramètres cinétiques sont les suivants, Tableau 1 :

Pic	$A_{i}\left(s^{\text{-}1}\right)$	E _i (J/mol)	mi	n _i	H _i (J/g)	gi
a	51000	46400	2,95	0,05	76,96	0,468
b	70000	44000	1,90	2,15	81,57	0,495
c	90000	61200	0,80	1,20	6,09	0,037

Tab 1 : Paramètres cinétiques du modèle multi réactions.

La comparaison expérience – modèle est donnée sur les Figures 6-8. L'accord est très correct.



Fig 6: Confrontation expérience (points) - modèle multi réactions (traits pleins) à 16°C/mn.



Fig 7: Confrontation expérience (points) - modèle multi réactions (traits pleins) en mode anisotherme.



Fig 8: Confrontation expérience (points) - modèle multi réactions (traits pleins) en mode isotherme.

Comportement rhéologique

L'étude rhéocinétique consiste en l'étude du comportement viscoélastique du matériau durant la réaction. L'évolution de la structure moléculaire a un effet important sur la mobilité moléculaire ce qui se traduit par de fortes variations de viscosité et d'élasticité. En appliquant la règle de Cox Merz [18], la viscosité mesurée en sollicitations dynamiques peut être reliée à la viscosité rencontrée en procédé de mise en œuvre :

$$\eta_{d}(\omega) = \eta_{s}(\gamma = \omega) \tag{9}$$

On montre que l'évolution de la viscosité avec le temps n'est pas dépendante de la fréquence de sollicitation sur notre gamme de fréquences (0,15 - 30 Hz). Un modèle empirique reliant la viscosité au taux d'avancement adopte la forme suivante [19] :

$$\eta = \eta_0 (T) \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{a+b\alpha}$$
(10)

avec $\eta_0(T) = A_\eta \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right).$

 α_{gel} est le taux de conversion au point de gel, a et b sont deux constantes empiriques. L'équation (10) a par la suite été modifiée [20] afin de prendre en compte la thermodépendance des paramètres a et b.

Macosko et Miller [21] proposent l'équation (11) pour déterminer la valeur du point de gel :

$$r.\alpha_{gel}^{2} = \frac{1}{\left(\overline{F_{w}} - 1\right)\left(\overline{G_{w}} - 1\right)}$$
(11)

avec r le rapport stœchiométrique, $\overline{F_w}$ et $\overline{G_w}$ les fonctionnalités moyennes en poids du diisocyanate et des polyols.

Les résultats en mode isotherme aux différentes températures sont présentés sur la Figure 9. La viscosité de départ, mesurée sur un système sans catalyseur par rhéométrie dynamique en configuration Couette et en configuration plan-plan, est ajustée par une loi d'Arrhenius. Les mesures sont réalisées deux fois sur un même échantillon pour indiquer si un début de réaction a lieu durant la mesure. Le modèle utilisé permet de bien ajuster les données expérimentales. Il est empirique et ne prétend nullement pouvoir donner un sens physique

aux divers paramètres. Les paramètres sont donnés dans le tableau 2 :

A_{η} (Pa.s)	E_{η} (J/mol)	α_{gel}
$1,98 \times 10^{-4}$	23000	0,975

Tab 2 : Paramètres rhéologiques.

La thermodépendance des facteurs a et b de l'équation (10) est linéaire :

$$a(T) = 0,0708 \text{ } \text{T-}23,78 \tag{12}$$



Fig 9: Confrontation expérience modèle (éq. 9).

La conversion au point de gel calculée à partir de l'équation (11) est de 0,975. Le temps de gel est déterminé en rhéologie par le croisement des courbes de la tangente de l'angle de perte en fonction du temps à différentes fréquences [22], Figure 10. La valeur de la conversion à ce temps de gel est de 0,99, elle est légèrement supérieure à la valeur théorique. Cet écart peut s'expliquer par un ralentissement de la mobilité moléculaire aux forts taux de conversion entraînant un déséquilibre des réactivités au sein de l'échantillon favorisant ainsi des réactions locales et des formations de cycles [23]. Une autre explication est la formation de carbamates due à la présence d'humidité. Ces carbamates ne participent pas à la formation du réseau tridimensionnel [24]. Le temps de gel suit une loi d'Arrhenius avec les paramètres suivants :

Ea = 43600 J/mol $k_0 = 1.17 \times 10^{-3}$ s.


Fig 10: Détermination du temps de gel à 60°C [25].

Conclusion

Afin de mieux comprendre et d'optimiser le procédé d'injection du polyuréthane, des mesures cinétiques et rhéologiques ont été réalisées et couplées. Le mécanisme réactionnel de notre système a d'abord été étudié grâce aux méthodes isoconversionnelles qui mis en évidence la complexité du schéma réactionnel. Les points expérimentaux de l'étude cinétique sont ajustés par un modèle à plusieurs réactions. Ce modèle nous a permis d'ajuster les données expérimentales sur de larges gammes de conditions d'essais avec les mêmes paramètres, que ce soit en mode isotherme ou anisotherme. Grâce à la précision de ce modèle, l'évolution de la viscosité au cours du temps est ajustée par le modèle de Macosko pour des conditions semblables à celles rencontrées lors de notre procédé de mise en œuvre.

A partir de ces résultats, connaissant l'évolution de la viscosité avec le temps, le taux d'avancement et la température ainsi que l'évolution du temps de gel avec la température, il sera possible de prédire par des essais de simulation les conditions de mise en œuvre, à savoir, le temps de remplissage, la pression et le débit de remplissage, les températures matières et parois et enfin la faisabilité de l'injection.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un programme "Performances" financé par le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. Nous remercions nos partenaires industriels, SPS, Avon Spencer Moulton, EXSTO et le LRCCP, pour leur collaboration à ce projet.

Références

[1] Johnson, P. C. Advances in Polyurethane Technology,

J. M. Buist and G. Gudgeon, Eds., Maclaren, London, (1968), pp. 1-23.

[2] Hepburn, C. *Polyurethane elastomers*, Second Edition, Elsevier Science Publishers (1982).

[3] Sourour, S. et Kamal, M. R. *Thermochim. Acta*, 14, 41-47 (1976).

[4] Ryan, M. E. et Dutta, A. *Polymer*, 20, 203-206 (1979).

[5] Han, C. D. et Lem, K. W. J. Appl. Polym. Sci., 28, 3155-3183 (1983).

[6] Moroni, A. Mijovic, J. Pearce, E. M. et Foun, C. C. J. Appl. Polym. Sci., 32, 3761-3773 (1986).

[7] Dusek, K. *Advances in Polymer Science*, vol. 78, Epoxy Resins and Composites III, K. Dusek, Ed., Springer Verlag, Berlin (1986).

[8] Barton, J. M. *Advances in Polymer Science*, vol. 72, Epoxy Resins and Composites I, K. Dusek, Ed., Springer Verlag, Berlin (1985).

[9] Vyazovkin, S. et Sbirrazzuoli, N. *Macromol. Chem. Phys.*, 200:10, 2294-2303 (1999).

[10] Vyazovkin, S. et Wight, C. A. Int. Rev. Phys. Chem., 17:3, 407-433 (1997).

[11] Sbirrazzuoli, N. Girault, Y. et Elégant, L. *Thermochim. Acta*, 293, 25-37 (1997).

[12] Friedman, H. L. J. Polym. Sci., Part C, 6, 183-192 (1964)

[13] Doyle, C. D. J. Appl. Polym. Sci., 6, 639-643 (1962).

[14] Kissinger, H. E. Anal. Chem., 29, 1702-1711 (1957).

[15] Akahira, T. et Sunose, T. *Trans. 1969 Joint Conversion of Four Electrical Institutes*, Paper No. 246-253 (1969).

[16] Chiou, P. L. et Letton, A. Polym. Eng. Sci., 33, 3925-3931 (1992).

[17] Agrawal, R. K. *Thermochim. Acta*, 128, 185-192 (1988).

[18] Cox, W. P. et Merz, E. H. J. Polym. Sci., 28, 619-622 (1958).

[19] Castro, J. M. et Macosko, C. W. SPE ANTEC Tech. Papers, 26, 434-438 (1980).

[20] Wang, K. J. Huang, Y. J. et James Lee, L. *Polym. Eng. Sci.*, 30, 654-664 (1990).

[21] Macosko, C. W. et Miller D. R. *Macromolecules*, 9, 199-207 (1976).

[22] Winter, H. H. Polym. Eng. Sci., 27, 1698-1702 (1987).

[23] Gupta A. M. et C. W. Macosko, Macromolecules, 26, 2455-2463 (1993).

[24] Mirco V., Méchin F. et Pascault J.P., Proc. ACS Div. Polym. Mat. Sci. Eng., 71, 688-693 (1994).

Les limites du test Mooney standard pour la caractérisation des élastomères : intérêt d'une sollicitation à faible vitesse.

S. Cocard, B. Cantaloube et J.L. Auger

Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Clermont-Ferrand

Résumé : Le « Mooney » est un repère de consistance universel dans le monde des élastomères, utilisé par l'ensemble des producteurs de transformateurs de caoutchouc. C'est une mesure de couple effectuée avec un rhéomètre monovitesse appelé viscosimètre Mooney. Compte tenu de la forte viscosité des matériaux étudiés et de la forte probabilité de les voir glisser aux parois, ce rhéomètre dédié présente certaines particularités. En effet, les échantillons sont confinés dans une chambre rainurée et enrobent un rotor strié qui tourne à la vitesse unique de 2 tours par minute soit un gradient de vitesse de cisaillement moyen de 1 s⁻¹. La valeur du couple mesuré est fortement dépendante de Mw. Or, avec l'évolution des élastomères vers des masses moléculaires de plus en plus élevées, nous montrons que des phénomènes tels que le glissement ou la rupture peuvent perturber la mesure. Dans certains cas, l'observation des allures des courbes permet de détecter ces « faux Mooney », mais, du fait du confinement, ce n'est pas toujours évident. Le fait d'accéder à des vitesses de sollicitation plus faibles permet de s'affranchir de ces phénomènes et donc d'obtenir des informations plus pertinentes sur la consistance du matériau. On montre en particulier que le Mooney standard mesuré sur l'ensemble des caoutchouc naturels appartient à la catégorie des faux Mooney.

Mots-clé : Mooney, rhéomètre vitesse variable, rhéométrie capillaire, jaillissement, rupture, PR, SBR, NR

Abstract: Rubber suppliers and manufacturers value their material viscosity using the Mooney measurement. This is a torque measurement done with a particular monospeed rheometer called Mooney Viscometer. To control the shear, the material is confined in a cavity around a grooved cylindrical rotor which turns at 2 CPM (\Leftrightarrow 1s⁻¹). It is known that Mooney value directly depends on the Mw of the rubber. Also, the Mw of rubber trends to increase and it is sometime followed by well known measurement artifacts like melt fracture and slippage. The analysis of the shape of the curve can sometimes help to detect the defect, but it is not always straightforward. To analyze the material at lower rotor speeds allows us to get rid of both phenomena, then to obtain more pertinent pieces of information about the material viscosity. We show there that standard Mooney measurements on natural rubber are misleading.

1. Introduction

Les producteurs et utilisateurs de caoutchouc utilisent comme référence de consistance de leurs matériaux, le résultat d'une mesure effectuée sur un rhéomètre dédié, appelé viscosimètre Mooney. Ce rhéomètre, qui doit son nom à son inventeur[1], présente une cellule de mesure à la géométrie particulière (figure 1).

Les dimensions de la cellule sont :

Re = 24.645 +/- 0.065 mm R = 19.05 +/- 0.015 mm h = 5.54 +/- 0.03 mm L = 2.525 +/- 0.015 mm



Figure 2 : Cellule de mesure du viscosimètre à disque Mooney. Le rotor est en gris, la chambre est en hachurée, et le matériau est en jaune.

Nous voyons qu'avec ce type de rhéomètre, les mesures sont effectuées en confinement ce qui permet de palier le problème d'éjection rapide du matériau qui intervient lorsque celui-ci est sollicité dans une géométrie plan-plan ou cône-plan [2]. Par ailleurs, nous voyons aussi que le rotor et la chambre sont striés, ce qui permet de palier les différents problèmes liés au glissement.

Outre le fait que ce type de rhéomètre fonctionne généralement en monovitesse (2 rpm), il est à noter que la valeur lue est exprimée en unité Mooney, sachant que 1 UM équivaut à 0.082 N.m. Par ailleurs, du fait du confinement (figure 1), on définit trois zones d'écoulement différentes : Une zone d'écoulement plan-plan (Zone I), une zone d'écoulement Couette (Zone II) et enfin une zone d'écoulement composite (Zone III).

Les mesures, effectuées avec un tel appareillage, suivent (comme l'appareillage) des normes précises [3,4], et globalement, une consistance correspond à une valeur du couple lue pour un matériau préchauffé 1 minute et sollicité 4 minutes à 2 rpm à une température de 100°C.

Etant donné le domaine limité d'exploitation de la mesure, par le passé, un certain nombre d'auteurs ont tenté d'exploiter un domaine de sollicitation plus important. White et Tokita [5] ont notamment montré que le comportement non-Newtonian du matériau s'étend sur une large gamme de vitesses de cisaillement. Ils préconisent par ailleurs de caractériser les matériaux à des vitesses supérieures à 15 s^{-1} , conditions pour lesquelles on se rapproche de celles de la mise en œuvre. Nakajima et Collins [6] ont montré qu'il était possible de prédire les propriétés dynamiques d'un élastomère à partir de ses résultats de mesures Mooney effectuées à différentes vitesses et retranscrits en déformations. Nakajima et Harrel [7] montrent que les résultats de Mooney obtenus à différentes vitesses permettent de décrire correctement le comportement nonélastomère, Newtonien d'un et aue ce comportement prolonge bien aux faibles vitesses celui observé par rhéométrie à capillaire. Singh et Freakly [8] tentent de déterminer des contraintes seuils de mélanges en les faisant s'écouler à très faibles vitesses. Turner et Moore [9] ont observé sur certains des élastomères qu'ils étudient de brusques changements de pente sur les courbes $\sigma = f(\dot{\gamma})$ qu'ils assimilent à du glissement entre l'élastomère et le rotor.

Bien que depuis la caractérisation des élastomères et des mélanges ait progressivement évoluée vers des modes dynamiques [10-13], notre laboratoire s'est équipé depuis peu de temps d'un rhéomètre Mooney à vitesse variable. Dans la phase d'exploitation de ce matériel, nous avons étudié différents types d'élastomères dont nous montrons ici quelques résultats.

Dans un premier temps, nous verrons qu'il est possible de retrouver l'indice d'écoulemlent de différents matériaux, et que les contraintes alors calculées sont analogues à celles déterminées par la rhéométrie capillaire. Ensuite, nous montrerons que pour des élastomères de masses importantes, on observe de brusques changements de pente avec apparition ou non de stick-slip. Pour terminer, nous illustrerons le fait que ces phénomènes deviennent gênants dans l'analyse des matériaux lorsqu'ils interviennent en deçà de la vitesse standard d'analyse Mooney (2 rpm).

2. Partie expérimentale

Les expérimentations ont été effectuées sur un rhéomètre Mooney dont la motorisation a été modifiée. Contrairement aux consistomètres Mooney standards où les tests sont effectués à 2 rpm ce prototype donne accès à des vitesses qui sont comprises entre 0.01 rpm et 15 rpm. Compte tenu de la géométrie de la cellule de mesure montrée sur la figure 1, et de la complexité des écoulements qui y ont lieu, on définit deux vitesses représentatives :

- une vitesse moyenne dans tout l'entrefer : $\dot{\gamma}(s^{-1}) = 0.5 \times V(rpm)$ (1)
- une vitesse maximale localisée à la périphérie du rotor : $\dot{\gamma}(s^{-1}) = 0.8 \times V(rpm)$ (2)

Par ailleurs, le facteur de conversion du couple exprimé en unités Mooney en contraintes de cisaillement suit une loi dépendante de l'indice d'écoulement du matériau; il s'exprime de la manière suivante :

$$\sigma_{R} = \frac{(3+n)C}{4\pi R^{3} \left[1 + \left(\frac{3+n}{2}\right) \frac{h}{R} \left(\frac{2h}{nR \left[1 - \left(\frac{Re}{R}\right)^{-\frac{2}{n}}\right]}\right)^{n} \right]}$$
3)

où R, Re, h et L sont définis figure 1, n est l'indice d'écoulement du matériau et C est la valeur du couple exprimée en N.m.

Ainsi, l'application des relations (1), (2) et (3) à des résultats obtenus à différentes vitesses de rotation du rotor nous permet d'obtenir la courbe d'écoulement d'un matériau donné.

Pour cette étude, nous avons travaillé sur des matériaux types de fortes viscosités. Dans ce rapport sont donnés des résultats obtenus sur du BR, des SBR et des NR dont les spécificités sont données dans le tableaux 1 et 2.

Produit	Caractéristiques	ML(1+4)
SBR 1	Fort %1-2, 38%huile, étoilé	61
SBR 2	Faible%1-2, sec, linéaire	98
BR	Mw = 205k, Ip=2.1	112

Tableau 1 : Propriétés des élastomères synthétiques étudiés.

Produit	PO	PRI	ML(1+4)
RSS3	53	89	84.8
TSR20	38	68	84.7

Tableau 2 : Propriétés des gommes naturelles étudiés.

Remarque :

- Pour les NR, nous avons volontairement rassemblé les données rhéologiques standard dont dispose le formulateur pour choisir sa matrice élastomère. La mesure P0, encore appelée plasticité Wallace, est une mesure de fluage rapide (15 s) effectuée par écrasement [14]. Cette mesure est exprimée en 1/100^{ème} de millimètre. La mesure du PRI, encore appelé indice de rétention de plasticité, correspond à un rapport P'/P0 [15]. La mesure de P' est la même que celle du P0 effectuée sur un matériau étuvé 40 min à 140°C. Cette grandeur permet de connaître la résistance du matériau au vieillissement.

- Les dénominations RSS, TSR font référence aux modes de récoltes utilisés, et les suffixes 3 et 20 font référence au grade de la gomme dans sa famille [16].

3. Résultats expérimentaux

3.1 Détermination de l'indice d'écoulement n.

La figure 2 donne les courbes Mooney brutes obtenues à différentes vitesses sur du BR à 100°C.

Sur cette figure, on remarque que pour des vitesses supérieures à 0.2 rpm, au démarrage de la sollicitation, il apparaît un dépassement de contrainte (overshoot) sur les courbes Couple=f(temps), phénomène du à une réponse élastique du matériau dans le domaine non-linéaire. Ensuite, les courbes évoluent peu en fonction du temps. Elles décroissent légèrement et linéairement lorsqu'elles ont montré initialement un overshoot, et croissent vers un plateau dans le cas contraire.



Figure 2 : Courbes Mooney brutes obtenues à 100°C sur du BR.

Lorsque les valeurs du couple Mooney sont relevées après 4 minutes de sollicitation et que celles-ci sont tracées en fonction de la vitesse de sollicitation, on obtient une courbe à l'allure suivante :



Figure 3 : Représentation ML(1+4) = f(V) à 100 °C pour le BR.

Cette représentation sous forme bilogarithmique montre une relation du type puissance entre les deux grandeurs ML(1+4) et V (RPM). Sachant que le couple est homogène à une contrainte et que la vitesse de rotation du rotor homogène à un gradient de vitesse de cisaillement apparent, on peut comparer les données Mooney à celles obtenues sur d'autres appareils (Figure 4).

On voit que les points mesurés par les deux techniques se superposent parfaitement dans la zone de comportement loi puissance (faibles vitesses). La valeur de la pente de la courbe donnée Figure 3 devient significative, et celle-ci correspond bien à l'indice d'écoulement n du matériau. On remarque qu'une valeur de n identique a été déterminée à partir des mesures réalisées au rhéogoniomètre de Weissenberg.



Figure 4 : Comparaison des résultats obtenus à 100°C avec les deux rhéomètres.

3.2 Observation du phénomène de jaillissement

Sur la figure 4, nous avons vu que la courbe obtenue par rhéométrie à capillaire change brutalement de pente pour des vitesses supérieures à 2 s⁻¹. La contrainte correspondante est de 2.8 Bars. L'analyse des signaux bruts et de l'allure des extrudats (Figure 5) montre que le phénomène rencontré est du jaillissement.



Figure5 : Observation des signaux temporels et des extrudas correspondants pour un BR extrudé à 100°C

Sur la figure 6, on voit que ce phénomène est aussi détectable dans le Mooney à vitesse variable, pour une vitesse



Figure 6 : Signaux Mooney obtenus à 100°C et à la vitesse de 4 rpm sur du BR.

Le niveau de contrainte auquel apparaissent les oscillations est le même pour les deux rhéomètres. Ce qui montre que le phénomène est bien dépendant de la contrainte appliquée au matériau. En s'appuyant sur la théorie développée par Brochard et de Gennes [17], on voit que dans le cas du BR, la contrainte limite de désenchevêtrement des chaînes adsorbées aux parois est mesurée à 2.8 Bars.

La comparaison des deux dernières figures montre que l'amplitude des oscillations est plus importante en rhéométrie à capillaire, et qu'une périodicité très nette en capillaire est perdue en Mooney. Ce phénomène est probablement lié à l'inhomogénéité de la vitesse de cisaillement dans la géométrie de mesure Mooney

3.2 Du changement de pentes au faux Mooney.

Dans la partie précédente, nous avons vu qu'il était possible de détecter des phénomènes assez sensibles comme le stick-slip avec un appareillage du type Mooney à vitesse variable. Sur l'exemple du BR, nous avons vu que ce phénomène perturbant pour la mesure intervenait à des vitesses supérieures au standard. Dans ce cas, le niveau de Mooney standard est valide. Cependant, comme le montrent les résultats obtenus sur deux SBR (Figure 7), jusqu'à présent, les considérations sur le SBR 1 étaient erronées.

En effet, cette figure montre que la mesure standard effectuée sur le SBR 2 rend un résultat convenable et directement exploitable, ce qui n'est pas le cas du SBR 1 puisque la mesure est effectuée à une vitesse supérieure à celle de la rupture du matériau, qui se trouve alors à 0.6 rpm. Ainsi, pour avoir une idée correcte du comportement rhéologique des matériaux de manière à pouvoir les comparer entre eux, il est essentiel de mesurer leur Mooney dans un domaine où leur courbe d'écoulement présente un comportement du type loi puissance.



Figure 7: Résultats ML(1+4) obtenus à 100°C et différentes vitesses sur deux SBR.

3.3 Application au caoutchouc naturel.

Pour cette partie de l'étude, nous avons travaillé sur des caoutchoucs naturels de différentes natures, sur lesquels des mesures rhéologiques standards ont déjà été effectuées dès leur réception en usine (Tableau 2). Usuellement, le NR du type RSS est qualifié de « raide », et celui du type TSR de « tendre ».

Une analyse rapide du tableau 2 montre que le Mooney de ces gommes est rigoureusement le même, et donc qu'elles sont indifférentiables par cette technique. On voit que les résultats de mesures par écrasement permettent de retrouver les deux types. Cependant, il faut noter que compte tenu de l'aspect rudimentaire de la technique de mesure plasticité Wallace, on ne peut pas avoir une très grande précision sur le résultat..

La figure 8 montre les résultats « Mooney » obtenus à différentes vitesses sur ces gommes.



Figure 8: Résultats ML(1+4)=f(V) obtenus à 100°C et différentes vitesses sur les deux types de NR

A 2 rpm et au-delà, nous voyons qu'il est impossible de différencier les gommes par leur type. Lorsque la vitesse augmente, on voit que les courbes évoluent peu avec la vitesse et qu'elles restent indifférentiables.

A plus basses vitesses, on voit que les deux gommes se distinguent l'une de l'autre, et on retrouve un classement entre les gommes qui correspond à celui donné par la plasticité Wallace (tableau 2).

Dans le but de déterminer quel phénomène parasite vient perturber la mesure de consistance Mooney à 2 rpm, nous avons fait une analyse plus détaillée sur deux gommes plastifiées en usine.



Figure 9: Résultats ML(1+4)=f(V) obtenus à 100°C et différentes vitesses sur les deux types de NR plastifiés. (La flèche indique le Mooney standard)

La gomme GP A est constituée de RSS3 et la GP B de TSR20.

Cette figure montre de manière plus précise que le pouvoir de séparation des deux gommes de natures différentes est complètement perdu à 2 RPM, alors que celui-ci est significatif à plus faibles vitesses.

Des mesures effectuées à des températures différentes ont montré que le niveau de couple auquel intervient le changement de pente est indépendant de la température [18]. Ainsi, pour les caoutchoucs naturels, on a bien affaire à de la rupture du matériau.

Ceci nous permet d'avancer que la mesure Mooney standard appliquée au caoutchouc naturel ne permet pas d'en faire une analyse pertinente, car cette mesure est effectuée dans un domaine où la réponse du matériau ne donne pas une idée correcte de sa macrostructure.

3. Conclusions

Dans cet article, nous avons montré toutes les insuffisances de la mesure Mooney standard vis à vis de l'analyse des élastomères.

En effet, le fait d'étendre la gamme de vitesses de mesure nous a permis d'observer des phénomènes complexes, comme le stick-slip ou la rupture. La comparaison des résultats Mooney et ceux de rhéométrie à capillaire nous a amené à déduire que le jaillissement est bien un phénomène lié à un mécanisme de désenchevêtrement / réenchevêtrement de chaînes adsorbées sur la surface des outils d'analyse.

Par ailleurs, nous avons vu que pour certains élastomères synthétiques, des erreurs de classement peuvent intervenir si la mesure de Mooney standard est effectuée dans le domaine de rupture du matériau.

Enfin, nous avons montré que la mesure Mooney standard est inadaptée à la caractérisation du caoutchouc naturel, car elle a toujours lieu au-delà de la rupture, ce qui fausse complètement sa lisibilité.

Références

[1] Mooney, M. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6, 147 (1934).

[2] Leblanc, J.L. *Rhéologie des élastomères*. (ARTEL Editions, Namur, 1996).

[3] Standard test method for rubber viscosity, stress relaxation and prevulcanisation characteristics, *Norme ASTM D 1646-96*.

[4] Caoutchouc non vulcanisé, méthodes utilisant un consistomètre à disque de cisaillement, *Norme NF T 43-005* (Décembre 1991).

[5] White, J.L., Tokita, N. Rheological Analysis of Raw Elastomers with the Multispeed Mooney Shearing Disk Viscometer, *J. Appl. Polym. Science*, 9, 1929-1946 (1965)

[6] Nakajima, N., Collins, E.A., Deformational Behavior of Rubber in a Variable Speed

« Mooney » Rheometer, R. C. T., 47, 333-341 (1974)

[7] Nakajima, N., Harrel, E. R., Method of Obtaining Viscosity Curves with Mooney Rheometer, *R.C.T.*, 52, 9-19 (1979)

[8] Singh, M., Freakley, P.K., Effect of Carbon Black on the Stress Growth of Elastomer Compounds at Low Shear Rates, *Rubbercon 92 Proceedings*, 159-164 (PRI Edition, Brighton).

[9] Turner, D. M., Moore, M.D. The Contribution of Wall Slip in the Flow of Rubber, *Plastics and Rubber Processing*, paper 1522, 81-84 (Sept/Oct 1980)

[10] Nakajima, N. Viscoelastic Charactérisation of Rubber Compounds, *Polymer International*, 40, 141-150 (1996)

[11] Leblanc, J.L. Dynamic Strain Methods to Probe the Morphology of Uncured Rubber Compounds, *K.G.K.*, 49, 258-266 (Jahrgang 1996)

[12] Dick, J.S., Harmon, C., Vare, A. Quality Assurance of Natural Rubber Using the Rubber Process Analyser, *151st ACS Rubber Division Meeting, Conference Preprints,* 6th-9th May 1997, paper 97 (ACS, Rubber Div Edition, Anaheim, Ca)

[13] Stevens, C. A., Dick, S. J., Factory testing and control of raw natural rubber and mixing batches using RPA, *Rubber World*, January 2001, 30-33

[14] Caoutchouc non vulcanisé – Détermination de l'indice rapide de plasticité, *norme ISO 2007-81*.

[15] Caoutchouc naturel brut – Détermination de l'indice de rétention de plasticité, *norme ISO 2930-81*.

[16] Compagnon P., *Le Caoutchouc Naturel*, (Editions GP Maisonneuve et Larose, Paris, 1986)

[17] Brochard, F., de Gennes, P.G. Shear-Dependent Slippage at a Polymer/Solid Interface, Langmuir, 8, 3033-3037 (1992)

[18] Article en cours de publication.

Influence du cisaillement sur la cinétique de cristallisation du polypropylène.

Emmanuelle Koscher et René Fulchiron

LMPB, UMR CNRS 5627, Université Claude Bernard Lyon 1

Résumé : L'effet du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène a été étudié. Les expériences en microscopie révèlent un accroissement important du nombre de germes de cristallisation lorsque le matériau a subi un cisaillement. De plus, pour des temps de cisaillement relativement importants, ces germes ont tendance à s'aligner. La cinétique de cristallisation a été modélisée en considérant la vitesse de germination proportionnelle à la première différence des contraintes normales.

Mots-clé : Cristallisation sous cisaillement, polypropylène, modélisation

Abstract: The shear effect on the crystallization of polypropylene has been studied. Microscopy experiments highlight an important increase of the nuclei number when the material has been sheared. Moreover, for long shearing times, the nuclei trend to align. The crystallization kinetics has been modeled considering the nucleation rate proportional to the first normal stress difference.

1. Introduction

Dans le cas de polymères semi-cristallins, la microstructure et l'orientation cristalline seront dépendantes de l'histoire thermo-mécanique qu'a subie le matériau fondu au cours de sa mise en œuvre. Ainsi, l'étude de la formation de cette microstructure qui gouvernera les propriétés présente un grand intérêt. Dans ce travail, l'effet du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène a été étudié principalement en microscopie optique couplée à une platine de cisaillement et en rhéométrie $[1, ^2]$.

2. Partie expérimentale

Les caractéristiques moléculaires des PP étudiés sont regroupées dans la Tableau 1 ainsi que certains paramètres obtenus pour la modélisation de la cristallisation au repos (voir plus loin). Il faut noter que les polypropylènes A, C et D ont été obtenus par catalyse Ziegler Natta, alors que le polypropylène B a été obtenu par catalyse métallocène. De plus, à cause sans doute du type de catalyse, il a été montré [³] que la température de fusion thermodynamique T_f^0 des PP A, C et D était plus élevée de 10°C par rapport au PP B (respectivement 210°C et 200°C).

Une DSC 7 de Perkin Elmer a été utilisée pour effectuer des expériences de cristallisations isothermes selon le protocole suivant : l'échantillon de PP, placé dans une capsule en aluminium est fondu à 210°C, et maintenu à cette température pendant 5 min. Il est ensuite refroidi rapidement (- 30° C/min) jusqu'à une température supérieure de 10° C à la température de cristallisation désirée T_c . Les 10 derniers degrés sont ensuite franchis avec une vitesse plus faible (- 10° C/min) pour éviter que la température devienne inférieure à T_c .

PP	M _w (g/mol)	Ip	a (K ⁻¹)	b	$K_{g}(K^{2})$	$G_{o}\left(m/s ight)$
А	181×10 ³	7.3	1.56×10 ⁻¹	15.1	6.67 x 10 ⁵	1.51×10^{4}
в	231 x 10 ³	2.7	1.51 x 10 ⁻¹	17.0	6.58 x 10 ⁵	3.67 x 10 ⁴
С	235×10 ³	7	2.70×10 ⁻¹	9.43	5.70×10 ⁵	4.90×10^2
D	375 x 10 ³	9-10	2.75x10 ⁻¹	8.15	5.94 x 10 ⁵	9.63 x 10 ²

Tableau 1: Caractéristiques moléculaires des polypropylènes étudiés et paramètres déterminés pour la cristallisation au repos.

A partir des thermogrammes obtenus, le taux de transformation $\alpha(t)$ est classiquement calculé en

^{[&}lt;sup>1</sup>] Koscher E. et Fulchiron R., Influence of shear on polypropylene crystallization: Morphology development and kinetics, *Polymer*, accepté 2002.

^{[&}lt;sup>2</sup>] Koscher E. et Fulchiron R., Influence of shear on polypropylene crystallization : kinetics modeling. *XVIIIth International Annual Meeting of the Polymer Processing Society*, Guimarães, Portugal, June 16-20, 2002.

^{[&}lt;sup>3</sup>] Duplay C., *Influence de la structure moléculaire sur la cinétique de cristallisation de polypropylenes en écoulement de cisaillement*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, France (2001).

faisant le rapport entre l'aire sous le pic exothermique jusqu'au temps *t* et l'aire totale sous le pic. Le temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$ correspond à $\alpha=0,5$.

Les cristallisations après cisaillement ont été suivies par microscopie à lumière polarisée (Leitz Orthoplan) couplée à une platine chauffante de cisaillement (CSS 450 de Linkam Scientific Instruments) selon la procédure suivante : le polypropylène, inséré sous forme de demi-granulés entre les fenêtres de verre de la platine, est chauffé jusqu'à 210°C. Dès sa fusion (T>180°C), l'entrefer est ramené à 150 µm. Après un maintien à 210°C pendant 5 min, la température est abaissée à la température T_c de la même façon qu'en analyse thermique. Dès que cette température est atteinte, le cisaillement est appliqué.

L'intensité lumineuse transmise entre polariseur et analyseur croisés est enregistrée. La figure 1 représente des exemples typiques de résultats obtenus. Bien que la relation rigoureuse entre l'intensité transmise et le taux de transformation ne soit pas triviale, le temps de demi-cristallisation est considéré comme celui correspondant à la moitié de l'accroissement de l'intensité. Ceci est d'ailleurs justifié en comparant les résultats de microscopie obtenus sans cisaillement et ceux de DSC. spectre des temps de relaxations des polypropylènes analysés. Le rhéomètre utilisé était un Rheometrics RMS800 muni d'un équipement cône-plan (ϕ =25 mm, angle du cône 0,1 rad). A partir de courbes maîtresses à 200°C, le spectre des temps de relaxation des différents PP a été évalué en fixant le nombre et les valeurs des constantes de temps selon une procédure décrite par Laun[⁴]. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

De plus, pour valider les résultats de microscopie, des expériences de cristallisation ont été menées dans le rhéomètre, en suivant l'évolution du module complexe cours du temps au après un précisaillement. Le passé thermique imposé aux échantillons dans le rhéomètre a été, autant que faire se peut identique à celui imposé en microscopie. Des résultats typiques sont montrés sur la figure 5. A partir de ces résultats, le temps de cristallisation a été choisi par convention, comme le temps correspondant à l'intersection entre la pente la plus élevée du module élastique et le plateau initial. Cette convention a aussi été validée en comparant des résultats sans cisaillement aux résultats de DSC.



Figure 1: Intensité lumineuse transmise au cours de la cristallisation du PP A à 140°C et images correspondantes. a) : Sans cisaillement, b) : après cisaillement.

Par ailleurs des expériences de rhéométrie dynamique ont été effectuées, tout d'abord, pour déterminer le

^[4] Bird R. B.,. Armstrong R. C, and Hassager O., *Dynamics of polymeric liquids - volume 1 : fluid mechanics*; John Wiley & Sons,Inc, New York (1987).

$\lambda_{i}(s)$	G _i (Pa)						
	А	В	С	D			
3.162×10^{1}	5.245	1.861	2.276×10^{1}	3.964×10^2			
8.483	2.541×10^{1}	3.436×10^{1}	1.221×10^{2}	8.434×10^{2}			
2.276	2.490×10^2	2.694×10^2	6.800×10^2	4.132×10^{3}			
6.105 x 10 ⁻¹	1.279×10^{3}	1.533×10^{3}	2.858×10^{3}	9.228×10^{3}			
1.638x10 ⁻¹	4.202×10^{3}	6.256×10^{3}	7.297×10^{3}	$1.793 x 10^4$			
4.394x10 ⁻²	1.321×10^4	$2.120 \text{x} 10^4$	1.908×10^{4}	3.017×10^4			
1.179 x 10 ⁻²	1.489×10^{4}	$2.810 \text{x} 10^4$	1.533×10^{4}	$2.744 x 10^4$			
3.162x10 ⁻³	7.796×10^4	8.842×10^4	8.028×10^4	7.134×10^4			

Tableau 2: Temps de relaxation fixés λi et contributions élastiques ajustées Gi à T = 200°C.



Figure 2: Evolution du module de conservation au cours de la cristallisation du PP A à 140°C.

3. Analyse des résultats

3.1 Cristallisation au repos

A partir des expériences sans cisaillement sous microscopie, le nombre de germes de cristallisation N_q et la vitesse de croissance des sphérolites *G* ont pu être mesurés. Comme le montre la figure 3, une relation linéaire entre le logarithme du nombre de germes et la surfusion ($\Delta T=T_f^0$ -T) a été obtenue :

$$\ln(N_a) = a\Delta T + b \tag{1}$$

Les paramètres *a* et *b* obtenus pour les 4 PP étudiés sont reportés dans le tableau 1.



Figure 3: Variation du nombre de germes de cristallisation avec la surfusion.

D'autre part, les vitesses de croissance ont été décrites à partir du modèle d'Hoffman-Lauritzen [5]:

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R (T - T_{\infty})}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T \Delta T}\right)$$
(2)

avec U*=6270 J/mol et $T_{\infty} = T_{g} - 30 = -30^{\circ}C$

Les paramètres K_g et G_0 apparaissent aussi dans le tableau 1 et la figure 4 montre les variations expérimentales et calculées de la vitesse de croissance des sphérolites avec la température.



Figure 4: Variation de la vitesse de croissance des sphérolites en fonction de la température.

A partir de l'équation d'Avrami (Eq. 3), le taux de transformation peut être calculé pour les expériences de cristallisation au repos :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \tag{3}$$

avec
$$n=3$$
 et $K = \frac{4}{3} \pi N_q G^3$

^{[&}lt;sup>5</sup>] Hoffman J. D. and Miller R. L.; Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment; *Polymer*, 38, 3151-3212 (1997).

Ainsi, les expériences de cristallisation au repos sont totalement décrites à partir de 5 paramètres $(a, b, n, G_0 \text{ et } K_g)$.

3.2 Cristallisation après cisaillement.

Lorsqu'un cisaillement est appliqué, même peu de temps, cela a pour conséquence d'augmenter énormément le nombre de germes de cristallisation, ce qui réduit évidemment le temps de cristallisation. Il faut noter qu'aucune variation de vitesse de croissance n'a été observée. Cependant, il faut rappeler que les temps de cisaillement expérimentaux ont toujours été courts devant le temps de cristallisation et que les vitesses de croissance ont été mesurées après cessation du cisaillement. Pour un même temps de cisaillement, à partir d'une vitesse de cisaillement critique, le temps de cristallisation diminue fortement lorsque la vitesse de cisaillement augmente. A l'inverse, pour une même vitesse de cisaillement (supérieure à la vitesse critique), lorsque le temps de cisaillement augmente, le temps de cristallisation diminue d'abord pour se stabiliser ensuite. A partir d'un certain temps de cisaillement, les germes apparaissent alignés (« row nuclei »).

Le modèle développé pour décrire la cinétique de cristallisation après cisaillement est publié ailleurs [1]. Seul un résumé est rapporté ici. A la base du modèle, l'hypothèse a été faite que la vitesse de nucléation était proportionnelle à la première différence des contraintes normales. Cette hypothèse a été guidée par l'argument suivant : la nucléation est favorisée par le cisaillement car celui-ci crée une orientation dans le polymère fondu. Cette orientation est directement reliée à l'élasticité entropique du polymère. Or, la première différence des contraintes normales de l'élasticité dans le polymère. D'ailleurs, l'idée de relier l'élasticité à la vitesse de nucléation a déjà été utilisée [⁶].

Ainsi, le nombre total de germes par unité de volume est la somme du nombre de germes naturels (au repos) N_q et du nombre de germe dû au cisaillement N_s . Ce deuxième nombre de germes est relié à la première différence des contraintes normales N_I par :

$$\dot{N}_s = C * N_1 \tag{4}$$

où C est un facteur d'échelle.

La première différence des contraintes normales a quant à elle été évaluée à partir du modèle de

Maxwell convecté supérieur (Eq. 5). Il faut bien entendu préciser que la fonction mémoire est calculée à la température de cristallisation, en ayant modifié les temps de relaxation présentés au tableau 2 selon une loi d'Arrhénius (Energie d'activation : 45,1 kJ/mol)).

$$N_{1}(t) = \int_{-\infty}^{t} m(t - t') \gamma^{2}(t, t') dt'$$
(5)

avec
$$m(t) = \sum_{i} \frac{G_{i}}{\lambda_{i}} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_{i}}\right)$$
 et $\gamma(t, t')$ la

déformation totale entre *t* ' et *t*.

Le nombre de germes étant déterminé, la fraction de volume cristallisé peut alors être obtenue grâce à l'équation d'Avrami $[^7, ^8]$:

$$\alpha = 1 - \exp(-\alpha') \tag{6}$$

avec:

$$\alpha'(t) = \int_{0}^{t} v(t,t') * \dot{N}_{s}(t') * dt' + N_{q} \frac{4}{3} \pi G^{3} t^{3}$$
(7)

où v(t,t') est le volume au temps t d'une entité activée au temps t par le cisaillement:

$$v(t,t') = \frac{4}{3}\pi G^3 (t-t')^3$$
(8)

L'équation (7) peut être écrite de façon analytique à partir des équations (1), (2), (4) et (5). Cette forme analytique n'est pas reportée ici pour ne pas surcharger le texte. Par ailleurs, en spécifiant une certain taux de transformation dans l'équation (6), on peut déterminer de façon itérative le temps correspondant en résolvant l'équation (7).

Sur la figure 5, les temps de demi-cristallisation expérimentaux et calculés pour le PP A ont été reportés en fonction de la vitesse de cisaillement pour un temps de cisaillement de 10 s. Pour les trois températures, les résultats sont cohérents. Dans tous les cas, la valeur du facteur *C* de l'équation (4) a été fixée à $10^6 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$.

^{[&}lt;sup>6</sup>]Zuidema H., M. Peters G. W. et Meijer H. E. H., Development and validation of a recoverable strain-based model for flow-induced crystallization of polymers; *Macromolecular Theory Simulation*, 10, 447-460.(2001)

^[7] Avrami M.; Kinetics of phase change. I : general theory, *Journal of Chemical Physics*, 7, 1103-1112.(1939)

^{[&}lt;sup>8</sup>]Eder G., Janeschitz-Kriegl H., and Krobath G., Theory of shear-induced crystallization of polymer melts, *Colloid &Polymer Science*, 266, 1087-10947.(1988.)



Figure 5: Temps de demi-cristallisation expérimentaux et calculés en fonction de la vitesse de cisaillement pour le PP A à trois températures (temps de cisaillement 10 s).

Sur la figure 5, l'allure des courbes calculées permet de définir une vitesse de cisaillement critique ($\dot{\gamma}_{crit}$). Elle correspond à la vitesse de cisaillement au dessus de laquelle, pour un temps de cisaillement fixé, ce cisaillement présente un effet sur le temps de cristallisation. Cette vitesse de cisaillement critique peut-être utilisée pour quantifier la sensibilité d'un polymère au cisaillement, ce qui est un des objectifs visés par le développement du modèle. Pour des vitesses de cisaillement inférieures à $\dot{\gamma}_{crit}$, le temps de cristallisation est simplement régi par le nombre de germes naturels et la vitesse de croissance à la température de cristallisation. Ainsi, $\dot{\gamma}_{crit}$ à la fois de la sensibilité au cisaillement, mais aussi du nombre de germe naturel du polymère. C'est pourquoi, de façon à comparer les polypropylènes étudiés, il a été convenu de déterminer le $\dot{\gamma}_{crit}$ pour des températures de cristallisation correspondant au même temps de cristallisation sans cisaillement (en l'occurrence 10000 s) pour les 4 échantillons, à savoir :

- PP A : 142.0 °C
- PP B : 134.7 °C
- PP C : 144.1 °C
- PP D : 142.5 °C

La figure 6 montre les vitesses de cisaillement critiques obtenues en fonction du temps de relaxation moyen en poids aux mêmes températures :



Figure 6: Vitesse de cisaillement critique en fonction du temps de relaxation moyen en poids des polypropylènes étudiés.

Sur cette figure, il est clairement mis en évidence que la sensibilité au cisaillement est corrélée au temps de relaxation moyen ; et donc à la masse molaire du polymère en question.

4. Conclusion

Dans ce travail, la cristallisation isotherme au repos et après cisaillement de différents polypropylènes a été étudiée. La cinétique de cristallisation au repos a été modélisée à partir de l'équation d'Avrami, couplée à celle d'Hoffman-Lauritzen. En ce qui concerne l'effet du cisaillement, un modèle reliant la première différence des contraintes normales à la vitesse de nucléation a été développée conduisant à bonne corrélation entre les temps une de cristallisation calculés et expérimentaux. Ce modèle présente l'avantage de faire intervenir de facto les paramètres moléculaires du polymère via le spectre des temps de relaxation.

Diffusion d'un plastifiant dans un élastomère: Mesure du coefficient de diffusion par une méthode de rhéologie inverse

C. Joubert¹, P. Cassagnau¹*, L. Choplin² And A. Michel¹ ¹⁾ Laboratoire des Matériaux Plastiques et Biomatériaux ISTIL, Université Claude Bernard, Lyon 1, 43 Bvd du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne cedex (France) ²⁾ GEMICO/ENSIC, 1 Rue Grand Ville, BP451, 54001 Nancy Cédex

Résumé : La diffusion de molécules organiques dans des polymères pour des températures supérieures à leurs Tg a été étudiée. Les expériences ont été conduites entre les plateaux parallèles d'un rhéomètre. En utilisant la loi de diffusion de Fick, la concentration en plastifiant a pu être calculée en tout point de l'échantillon pour n'importe quel temps de diffusion. Le processus de diffusion étant supposé unidirectionnel, on a pu résoudre l'équation de continuité régissant la contribution rhéologique de chaque tranche conduisant au calcul de la réponse viscoélastique de l'ensemble de l'échantillon. Alors par une méthode de rhéologie inverse, on a pu établir l'équation du coefficient de diffusion en calculant les trois paramètres moléculaires de la théorie du volume libre.

Mots-clé : Diffusion, plastifiant, rhéologie inverse, volume libre

Abstract: A free volume approach of the diffusion of organic molecules in polymers above their glass transition temperature is addressed. The experiments were carried out on a parallel plate geometry rheometer. Using Fick's law, the concentration of the plasticizer was established for any given point of the thickness of the swelling elastomer at any time. Using a one-dimensional grid to solve continuous equations that describe the different rheological contributions of each abscissa, we determined the linear viscoelastic response of the whole sample. Then, by inverse calculation we found the values of the three parameters of the free volume expression of the diffusion coefficient.

1. Introduction

Lors du mélange d'un polymère de forte viscosité et d'un composé de faible masse molaire, le processus de mélange est gouverné par la convection mais également par la diffusion moléculaire qui fait intervenir les gradients de concentration. Cependant, il est assez difficile de mesurer les coefficients de diffusion à des températures élevées caractéristiques de la plupart des procédés de mise en œuvre des polymères. Pour cette raison, nous présentons une méthode originale de mesure du coefficient de diffusion par une méthode de rhéologie inverse utilisant la théorie de diffusion [1] basée sur la notion de volume libre.

2. Modèles

La diffusion de petites molécules dans un milieu homogène constitué de petites molécules dans un polymère au delà de sa transition vitreuse peut être décrite par une loi de Fick exprimant l'évolution du profil de concentration en fonction du temps

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla . D_{12} \nabla C \tag{1}$$

où D_{12} est le coefficient de diffusion mutuel. Ce coefficient peut être calculé à partir du coefficient d'autodiffusion D_1 comme suit :

$$D_{12} = D_1 \left(1 - \varphi_1 \right)^2 \left(1 - 2\chi \varphi_1 \right)$$
 (2)

avec χ paramètre d'interaction plastifiant/élastomère et φ_1 concentration en plastifiant.

Un des modèles les plus courants pour la diffusion est la théorie du volume libre qui considère que le transport moléculaire et régulé par le volume libre. Le coefficient d'auto-diffusion peut être considéré comme étant proportionnel à la probabilité de trouver un trou de volume égal à V* (taille du trou de volume minimum)

$$D_1 = A \exp(-\gamma V^* / V_{FH})$$
(3)

avec V_{FH} volume libre moyen et $\,\gamma$ une constante.

Le modèle rhéologique considère donc la diffusion du plastifiant dans un échantillon situé entre les plateaux du rhéomètre et constitué de n tranches. A tout instant t du processus de diffusion, chaque tranche est caractérisée par une concentration C(t) du plastifiant dans le polymère. La réponse viscoélastique linéaire globale est considérée comme étant la somme des différentes contributions rhéologiques dans chaque branche. Par conséquent la complaisance d'équilibre s'écrit :

$$J^{*}(\omega) = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^{n} h_{i} J_{i}^{*}(\omega)$$
(4)

avec h entrefer entre les deux plateaux.

3. Principe de l'expérience

Le principe de l'expérience est de déposer sur le plateau inférieur du rhéomètre un film d'élastomère constitué par un EVA ayant 40% en poids de vinyl acétate. Le plastifiant (DOP) est alors déposé, une fois le film élastomère porté à la température voulue. Au temps t=0, le système est un bi-couche constitué d'un film d'élastomère et d'un film de plastifiant. Les mesures sont faites en mode dynamique de sollicitation à la fréquence de ω =10rad/s. Les variations du module complexe de cisaillement traduisent la diffusion du plastifiant dans l'élastomère.



Figure1 : Variation de $G^*(\omega)$ en fonction du temps de diffuaésion, T=150°C

La figure 1 montre un exemple de variation des modules complexes de cisaillement en fonction du temps de diffusion. De plus, à la fin du processus de diffusion quand l'EVA et le DOP forment un milieu homogène, des mesures de balayages en fréquence ont été effectuées afin de valider les modèles rhéologiques sur les variations des paramètres viscoélastiques terminaux en fonction de la concentration en plastifiant.

4. Résultats et discussion

Utilisant le principe de l'expérience conduite en rhéométrie décrit précédemment on peut émettre l'hypothèse que la diffusion se fait dans une seule direction. Il y a un gradient de concentration uniquement selon l'axe x perpendiculairement à la surface de l'échantillon. De plus, D_{12} dépend fortement de la concentration C. Dans un tel cas, la seconde loi de diffusion se réduit à :

$$\frac{\partial C(t,x)}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \left(D_{12} C(t,x) \frac{\partial C(t,x)}{\partial x} \right)$$
(5)

Le problème de la diffusion d'un liquide dans un élastomère doit être étudié en considérant le changement de dimension du solide dû à la présence du liquide à l'intérieur de l'élastomère. L'épaisseur du solide (EVA) est divisé en (n-1) tranches égales et le liquide remplit complètement la n^{ième} tranche.

En supposant l'additivité de volumes du solide et du liquide, l'élastomère gonfle lorsque le liquide entre dans une tranche. Par conséquent, l'épaisseur de chaque tranche est supposée gonfler de la même manière sur toute sa surface selon une forme cylindrique. En fin tous nos calculs de diffusion du solvant dans l'élastomère ont été fondés sur le modèle mathématique de Hedenqvist et al [2].

La formule de base étendue de la formule (1) pour la prédiction des coefficients de diffusion par la théorie de volume libre est donnée comme suit :

$$D_{1} = D_{0} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\omega_{1}V_{1}^{*} + \xi\omega_{2}V_{2}^{*}}{V_{FH}/\gamma}\right) (6)$$

où D_1 est le coefficient d'auto-diffusion de l'espèce 1 (2:polymère), Do une constante, E est une énergie critique qu'une molécule doit posséder pour combattre les forces d'attraction. Généralement on admet E=0. V_1^* and V_2^* sont les volumes spécifiques du solvant et du polymère à T=0 K respectivement, coefficient γ un dû au chevauchement des volumes dans le mélange et V_{FH} le volume libre moyen du trou par unité de masse du mélange, ω_1 et ω_2 sont les fractions massiques du solvant et du polymère et enfin ξ est le rapport des volumes molaires du solvant et des unités sautantes du polymère.

De plus on admettra [3] que la fraction de volume libre f peut être calculée à partir de la variation thermique de la viscosité newtonienne (loi d'Arrhénius) des constituants purs. Finalement l'équation (6) s'écrit :

$$D_{1} = D_{0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\omega_{1}\left(1-\gamma \frac{RT}{E_{1}^{f}}\right)V_{1}^{t}+\xi \omega_{2}\left(1-\gamma \frac{RT}{E_{2}^{f}}\right)V_{2}^{t}}{\omega_{1}\left(\frac{RT}{E_{1}^{f}}\right)V_{1}^{t}+\omega_{2}\left(\frac{RT}{E_{2}^{f}}\right)V_{2}^{t}}\right)$$

D'autre part, à tout instant du processus de diffusion chaque tranche élémentaire est caractérisée par une concentration C(t) établie par la relation (5) et la réponse viscoélastique linéaire globale est considérée comme étant la somme des différentes contributions rhéologiques dans chaque tranche comme exprimé par l'équation (4). Il est alors indispensable de connaître la réponse viscoélastique du polymère dilué à n'importe quelle concentration dans le DOP étant donné que les paramètres viscoélastiques terminaux et par conséquent le module complexe de cisaillement sont fortement affectés par l'effet de dilution. Cet aspect a été préalablement traité dans nos travaux antérieurs [3] et la démarche a été appliquée au couple EVA/DOP

La procédure d'ajustement a été effectuée sur la variation du module de perte. Elle consiste à ajuster les paramètres Do, ξ et γ de l'équation (5) permettant de décrire le plus fidèlement possible les variations du module de perte. Comme le montre la figure 2 le meilleur ajustement de la variation du module de perte a été obtenu avec les valeurs suivantes :

$$\gamma = 1$$

 $\xi = 1.76$
 $D_0 = 2.5 \ 10^{-2} \ m^2/s$



Figure 2 : Ajustement du module de perte en fonction du temps de diffusion

D'autre part, le coefficient de diffusion peut être considéré comme ayant une forme exponentielle en

fonction de la concentration en polymère, comme cela est généralement admis de façon simplifiée dans la littérature. Ainsi à partir des grandeurs ajustées, une expression simplifiée du coefficient de diffusion du DOP dans l'EVA peut être exprimée comme suit:

$$D_1 = 0.157 \quad \exp\left(-\frac{90.3 \ .10^3}{RT}\right) \quad \exp(15.8 \ \omega_1)$$

5. Conclusion

A partir de mesures rhéologiques, il a été possible de déterminer le coefficient de diffusion du plastifiant DOP qui pénètre dans un polymère (EVA40) au dessus de sa Tg. Le modèle de diffusion utilisant la théorie du volume libre semble être bien adaptée à nos expériences. La sensibilité des paramètres d'ajustement a été testée. De plus notre modèle peut prédire l'évolution des modules de perte et de conservation pendant l'opération de diffusion d'un plastifiant dans un polymère fondu. A partir de nos données expérimentales, nous avons été en mesure de trouver une relation simple décrivant la diffusion du DOP dans l'EVA. Ce coefficient de diffusion dépend exponentiellement de 1/T et de la fraction massique du plastifiant.

6 Remarque

Ce travail a été originalement publié dans Journal of Rheology et n'est présenté ici que sous une forme résumée. Le lecteur pourra donc trouver de plus amples informations sur ces travaux dans l'article suivant :

C. Joubert, P. Cassagnau, A. Michel and L. Choplin, *Diffusion of plasticizer in elastomer probed by rheological analysys*, Journal of Rheology, 46(3), 629-650, (2002)

Références

[1] Vrentas J.S. and Duda J.L, Polym. Sci., Polym. Phys. Ed, **15**, 403-416 (1977)

[2] Hedenqvist M.S. and Gedde U.W., Polymer, **40**, 2381-2393 (1999)

[3] Gimenez J., Cassagnau P. and Michel A, J. Rheology, **44**, 527-547 (2000).

Modèle viscoélastique linéaire autour de la transition sol-gel, l'état gel critique.

S. Warlus^a, A. Ponton^a, P. Griesmar^b

 ^a Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique et Fédération MSC FR CNRS 2438, - Université PARIS 7 - DENIS DIDEROT UMR CNRS 7057, 2 place Jussieu 75251 Paris
 ^b Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Université de Cergy Pontoise Site de Neuville, 5 mail Gay Lussac Neuville-sur-Oise 95031 Cergy Pontoise

Résumé : La transition sol-gel est le passage d'un liquide viscoélastique (le sol) vers un solide viscoélastique (le gel) à un temps caractéristique ou temps de gélification t_g . L'état du gel à $t = t_g$ est appelé état gel critique. Cet état est décrit par un module de relaxation en loi de puissance selon le critère de Winter. Nous proposons d'étudier l'évolution des propriétés viscoélastiques dans les régimes pré et post transition au moyen d'une expression étendue du module de relaxation. Nous avons appliqué cette approche à des gels chimiques d'alkoxide de silicium.

Mots-clé : Sol-gel, rhéologie, cinétique, silice, critère de Winter, temps de gélification.

Abstract : The transition from a viscoelastic liquid (sol) to a viscoelastic solid (gel) at a characteristic time (gelation time t_g) is known as the sol-gel transition. The gel state at $t = t_g$ is named critical gel. This latter is described by a power law relaxation modulus according to Winter's criterion. We propose a description of the viscoelastic properties during the chemical reaction by means of an extended relaxation modulus expression in the pre and post transition domains. This approach has been applied to silicon alkoxide gels studied by oscillatory shear measurements.

1. Introduction

L'étude du comportement dynamique des polymères a toujours suscité un grand intérêt au sein de la communauté des rhéologues. On peut scinder les études réalisées sur ces systèmes en deux. Un premier ensemble d'études basées sur des matériaux polymère ne présentant pas d'évolution rhéologique significative sans sollicitation extérieure : solution de polymère, caoutchouc... . Un second ensemble d'études menées sur une nouvelle famille de matériaux polymère qui cette fois, uniquement par le biais de réaction chimique, présentent une évolution drastique de leur propriétés rhéologiques au cours du temps et ce sans aucune action extérieure : les matériaux sol-gel. Cette classe de matériaux ne s'inscrit pas aisément dans les descriptions classiques que l'on a des différents états de la matière : gaz, liquide, solide. Il y a une question souvent posée à laquelle il n'y a pas de réponse précise : Qu'est ce qu'un gel ? Dorothy Jordan-Lloyd a proposé une réponse il y a quelques années : « l'état colloïdal gel est plus facile à identifier qu'à définir ». Néanmoins des éléments de réponse peuvent émerger. Si l'on considère un milieu initialement non polymérisé (mélange initial de monomères de fonctionnalité f > 2 pour assurer une croissance tridimensionnelle) ou non réticulé (mélange initial de polymères linéaires et d'agent réticulant), on peut définir un gel comme étant un réseau polymérique tridimensionnel emprisonnant une phase liquide : le solvant. La formation progressive de ce réseau induit, pour une valeur critique p_c du degré d'avancement p de la réaction de gélification, un état intermédiaire de la matière entre le liquide et le solide : l'état gel critique. On associe un temps caractéristique t_a gélification appelé temps de au degré d'avancement critique p_c de formation du réseau [1]. On peut alors définir trois domaines viscoélastiques pour décrire la transition sol-gel. L'apparition d'un module plateau G_e souligne le passage dans l'état gel communément appelé : solide viscoélastique.



Figure 1 : Les différents domaines viscoélastiques au cours de la transition sol-gel.

2. Rhéologie de la transition sol-gel

Actuellement la rhéologie est l'unique technique non invasive de mesure et de caractérisation de cette transition. Winter et Chambon [2-3] ont caractérisé cet état gel critique à partir de l'étude de la gélification de PolyDiMethylSiloxane. Ils ont décrit l'évolution du module de relaxation au seuil de gélification par une loi de puissance. D'un point de vue rhéomètrique le choix du type de mesure (écoulement ou oscillation) est guidé par la nature du système. Les matériaux sol-gel étudiés vont évoluer d'un état sol (liquide viscoélastique $G_e = 0$) vers un état gel (solide viscoélastique $G_e \neq 0$) in situ dans la cellule de mesure rhéologique. Des mesures en écoulement au voisinage de la transition sol-gel ou au-delà vont perturber la cinétique de gélification et à termes déstructurer le matériau. C'est pour cela que l'on réalise une étude viscoélastique à l'aide de mesures en oscillation sur ces matériaux. On étudie la transition sol-gel par spectroscopie mécanique. Le protocole de mesure associé est de type C.F.S. « Cyclic Frequencies Sweeps » [4]. Il consiste à concaténer un balayage en fréquence et un temps d'attente et ce tout au long du suivi de la cinétique de gélification.

2.1 Conditions métrologiques

Il est nécessaire de définir deux échelles de temps. Une première échelle de temps rhéologique corrélée au temps de relaxation mécanique du système, relié à l'évolution du module de relaxation G(t). Une seconde échelle de temps lié au degré d'avancement p de la réaction de gélification qui se superpose aux mesures rhéologiques. Une condition métrologique est nécessaire afin de pouvoir séparer la réponse viscoélastique du matériau vis à vis du temps de mesure, i.e. de la fréquence de sollicitation ω , de l'évolution de sa structure générée par les réactions chimiques in situ. Ce type de sollicitations s'appuie sur l'hypothèse que le temps de mesure, c'est à dire la période d'oscillation de cisaillement ($\Delta t = 2\pi/\omega$), est inférieur au temps caractéristique d'évolution du matériau. Mours et al [5] ont estimé ce temps de mutation, comme étant : $\lambda_{mu} = \partial lng/\partial t$) où g est la propriété physique mesurée. Les auteurs définissent alors le nombre de mutation N_{mu} par :

$$N_{mu} = \frac{\Delta t}{\lambda_{mu}} = \frac{2\pi}{\omega} \left(\frac{1}{g} \frac{dg}{dt} \right)$$
(1)

qui doit être inférieur à l'unité pour vérifier l'hypothèse.

2.2 Comportement au seuil de gélification

Le comportement en loi de puissance du module de relaxation proposé par Winter et Chambon au voisinage du temps de gélification est :

$$\left(G(t) = St^{-\Delta}\right)_{t=t_g}$$
(2)

où S est un paramètre physique qui caractérise la « force » du réseau critique et Δ un exposant de relaxation compris entre 0 et 1 qui peut être relié à la structure fractale du gel critique [6]. Cette relaxation de contrainte décrite en terme de loi de puissance au voisinage du seuil de gélification est aussi prévue par la théorie de percolation étendue au réseau de conducteur aléatoire soumis à un courant alternatif [7]. Néanmoins l'exposant de relaxation Δ issu du modèle de percolation ne peut prendre qu'une valeur unique $\Delta = 0.72 + 0.02$. Cette dépendance spécifique est observée expérimentalement au seuil de gélification dans des polymères branchés [7], dans la gélatine [8] et dans la laponite [9]. Cependant l'unicité de cette valeur ne permet pas de décrire en terme de percolation les exposants de relaxation observés au seuil de gélification dans bon nombre de matériaux sol-gel : les gels de PDMS [2-3], de TMOS [10] et bien d'autres pour lesquels les valeurs de Δ obtenues sont comprises entre 0,2 et 0.9.

2.3 Comportement pré et post transition solgel

Néanmoins l'approche de Winter et Chambon ne prend en compte que le comportement rhéologique au voisinage du temps de gélification. Friedrich et al. [11] ont proposé une expression étendue du module de relaxation introduit par Winter et Chambon afin de caractériser l'évolution de la relaxation de contrainte avant et après le seuil de gélification :

$$G(t) = S_{p}t^{-\Delta_{p}}e^{-t/\lambda_{p}} + G_{e_{p}}$$

où p est le degré d'avancement de la cinétique de gélification, λ_p un temps de relaxation caractéristique du système et $G_e(p)$ le module d'équilibre. Si l'on reconsidère la Figure (1), on peut expliciter les expressions de module de relaxation associé.

 $p < p_c$: L'expression du module de relaxation est :

$$G(t) = S_{p}t^{-\Delta_{p}}e^{-t/\lambda_{p}}$$
(4)

L'absence de valeur plateau ($G_e = 0$) souligne le comportement fluide viscoélastique du matériau sol-gel avant le seuil de gélification.

 $\mathbf{p} = \mathbf{p}_c$: Selon le modèle de percolation, il existe au moins un chemin qui a percolé au sein du milieu. Il y a eu apparition d'un amas géant de masse en poids M_w qui tend vers l'infini. Ceci entraîne une divergence du temps de relaxation caractéristique du système au temps de gélification t_g. Comme par hypothèse l'état gel critique ne présente pas d'élasticité finie (G_e = 0), l'expression du module de relaxation associé devient :

$$G(t) = S_{p_c} t^{-\Delta_{p_c}}$$
(5)

Cette expression réduite de l'équation (3) correspond au comportement rhéologique décrit par Winter et Chambon au temps de gélification.

 $\mathbf{p} > \mathbf{p}_c$: Au delà du temps de gélification, le comportement expérimental observé est de type solide viscoélastique ($G_e \neq 0$) et présente un kernel de relaxation bien décrit par une loi de puissance. L'expression associée du module de relaxation est :

$$G(t) = S_p t^{-\Delta_p} + G_{e_p}$$
(6)

2.4 Expressions harmoniques

Expérimentalement les mesures de relaxation de contraintes sont assez difficiles à réaliser car elles nécessitent des temps d'acquisition trop longs par rapport à la rapidité des phénomènes étudiés. On effectue donc des mesures en oscillations qui nous fournissent les valeurs des modules dynamiques de récupération et de perte respectivement G'(ω) et G''(ω). En viscoélasticité linéaire, on peut relier le module de relaxation G(t) aux modules G'(ω) et G''(ω) par les expressions suivantes :

$$G'(\omega) = \omega \int_{0}^{\infty} G(t) \sin(\omega t) dt + G_{e}$$
(7)
$$G''(\omega) = \omega \int_{0}^{\infty} G(t) \cos(\omega t) dt$$
(8)

Si l'on considère les trois expressions des modules de relaxation (Eq.(4,5,6)), on peut établir

les formes analytiques des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ associés :

$$G'(\omega) = k(\omega) \sin((1 - \Delta_{p}) \arctan(\omega \lambda_{p}))$$

$$(9)$$

$$G''(\omega) = k(\omega) \cos((1 - \Delta_{p}) \arctan(\omega \lambda_{p}))$$

$$(10)$$

$$k(\omega) = S_{p} \Gamma(1 - \Delta_{p}) \omega \lambda^{1 - \Delta_{p}} \left((1 + (\omega \lambda_{p})^{2})^{\frac{1 - \Delta_{p}}{2}} \right)^{-1}$$

 $\mathbf{p} = \mathbf{p}_{\mathbf{c}}$

$$G'(\omega) = \pi S \omega^{\Delta_{p_c}} \left(2\Gamma(\Delta_{p_c}) sin\left(\frac{\Delta_{p_c}\pi}{2}\right) \right)^{-1}$$
(12)
$$G''(\omega) = \pi S \omega^{\Delta_{p_c}} \left(2\Gamma(\Delta_{p_c}) cos\left(\frac{\Delta_{p_c}\pi}{2}\right) \right)^{-1}$$
(13)

 $p > p_c$

$$G'(\omega) = \pi S \omega^{\Delta_{p}} \left(2\Gamma(\Delta_{p}) sin\left(\frac{\Delta_{p}\pi}{2}\right) \right)^{-1} + G_{ep}$$
(14)
$$G''(\omega) = \pi S \omega^{\Delta_{p}} \left(2\Gamma(\Delta_{p}) cos\left(\frac{\Delta_{p}\pi}{2}\right) \right)^{-1}$$
(15)

avec $\Gamma(\Delta)$ la fonction gamma d'Euler.

2.5 Méthode d'ajustement

Cette approche permet d'obtenir des informations sur les évolutions cinétiques des paramètres structuraux (S, Δ_p , λ_p) qui caractérisent le matériau à partir de mesures rhéologiques en oscillation. Le nombre de fréquences contenues dans chaque balayage est faible. En effet il est nécessaire de trouver un compromis entre un temps de mesure le plus court possible et la gamme de fréquence permise. La plage de fréquence retenue pour les ajustements des Eq.(9-15) est $[0, \omega_c]$ où ω_c est une fréquence de coupure au-delà de laquelle le système perd ses propriétés auto-similaires au temps de gélification. Nous avons choisi de conserver cette même gamme de fréquence pour l'ajustement des mesures dynamiques quel que soit le degré d'avancement de la réaction. Il faut donc essayer de minimiser le nombre de paramètres d'ajustement vis à vis du nombre de points de mesures obtenu dans un balayage en fréquence. Pour ce faire on peut simplifier considérablement les Eq.(9-15) pour deux des trois régions décrites dans la Figure 1 en calculant la valeur de l'angle de perte tan δ , défini par le rapport entre le module de perte et le module de récupération.

$$\mathbf{p} < \mathbf{p}_{c}: \tan \delta_{p} = \cot((1 - \Delta_{p})\arctan(\omega\lambda_{p}))$$
(16)

Après avoir calculé les variations temporelles de Δ_p et λ_p qui sont dans ce cas les deux seuls paramètres d'ajustement, on peut déterminer celle de S_p à partir de Eq.(9) ou Eq.(10).

Au seuil de gélification, la divergence du temps de relaxation caractéristique $(\lambda_p \rightarrow \infty)$ et par hypothèse l'absence de module plateau G_e permet de réduire Eq.(6) à l'expression de Winter (Eq.(2)) et de retrouver la valeur attendue de l'angle de perte à t = t_g:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_{\mathbf{c}} : \tan \delta_{\mathbf{p}_{\mathbf{c}}} = \tan \frac{\Delta \pi}{2}$$
(17)

L'abscisse du point de croisement du faisceau de courbes caractérisé par l'Eq.(17) nous permet de déterminer le temps de gélification du système [2].

 $p > p_c$

L'apparition d'un module élastique plateau G_{ep} ne permet pas de simplifier aisément l'expression de tan δ_p . Nous avons alors choisi de déterminer dans un premier temps les variations temporelles de S_p et Δ_p à l'aide de l'Eq.(14) puis celle de G_{ep} à partir de l'Eq.(15). Dans tous les cas le nombre maximum de paramètres d'ajustement est toujours limité à deux.

3. Partie expérimentale

3.1. Système étudié

Nous avons appliqué cette approche à des gels chimiques d'alkoxides de silicium obtenus par polymérisation inorganique (réaction d'hydrolyse et de condensation concertées) de monomères de tetramethoxysilane (TMOS). Les paramètres de contrôle physico-chimiques de ces systèmes sont : concentration initiale en monomère la $[Si(OMe)_4]_0$, le taux d'hydrolyse h = $[H_2O]_0/[Si]_0$, le type et la quantité r de catalyseur (activateur nucléophile, diméthylaminopyridine : DMAP, r =[DMAP]₀/[Si]₀) et enfin la température de réaction [10].

3.2. Mesures expérimentales

Les mesures rhéologiques sont réalisées avec un rhéomètre de type Couette HAAKE RS 150 équipé d'une géométrie de type double cylindres coaxiaux permettant de mesurer des faibles viscosités (de l'ordre de quelques dizaines de mPa.s) caractérisant l'état initial du système. L'amplitude de contrainte constante est fixée à 0,1 Pa. Nous avons fait varier les fréquences de sollicitations de 0,2Hz à 3,0 Hz. Le protocole expérimental est de type C.F.S [4]. L'évolution temporelle de tan δ_p en fonction du temps de réaction chimique est représentée sur la Figure 2 pour le système : (DMAP) r = 0.003, [Si(OMe)₄]]₀ = 1,2 mol.L⁻¹, h = 4, T = 15°C. D'après le critère de Winter, les courbes présentent un point de croisement unique qui permet de calculer le temps de gélification $t_g = 9560s$ et l'exposant de relaxation $\Delta_{pc} = 0,55$. La plus basse fréquence de sollicitation retenue (0,2 Hz) nous impose des temps de mesure inférieurs ou égaux à 5 secondes. Ce temps de mesure associé au temps de mutation du module élastique G'(ω) (qui est la grandeur physique mesurée qui subit les accroissements les plus importants) nous permet de calculer un nombre de mutation N'mu de l'ordre de 0,01 donc bien inférieur à l'unité.



Figure 2 : Evolution temporelle de tan δ_p , [Si(OMe)]₀= 1,2 mol.L⁻¹, h = 4, DMAP, T = 15 °C.

4. Discussions

4.1. Détermination des paramètres du modèle

Les hypothèses formulées au paragraphe 2.1 permettent de déccorréler le comportement viscoélastique du matériau (réponse fréquentielle) du comportement chimique (cinétique de gélification). On peut donc extraire de chacun des balayages en fréquences effectués à divers degrés

d'avancement de la réaction de gélification uniquement la réponse viscoélastique $(G', G'' = f(\omega))_n$. En fonction du domaine viscoélastique où l'on effectue les mesures, des l'ajustement des expressions modules dynamiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ correspondantes nous permet de calculer un groupe de paramètres associés à un degré d'avancement de la cinétique de gélification. On peut ensuite représenter l'évolution temporelle de ces paramètres. Chaque balayage en fréquence ne comportant que 7 fréquences, il convient de minimiser pour chaque ajustement le nombre de paramètres à 2 ou 1. Les différents comportements viscoélastiques sont alors décrits et ajustés suivant les considérations décrites ci-dessus.

4.2. Evolution temporelle des paramètres

L'évolution temporelle du temps de relaxation caractéristique λ_p du système (Figure 3) présente une divergence au voisinage du temps de gélification.



Figure 3 : Evolution temporelle du temps de relaxation.

Ce comportement est généralement attendu au voisinage des transitions de percolation. Il est corrélé à l'apparition d'amas de masse infinie ($\lambda_p \propto M_W$). On peut remarquer que la divergence de λ_p est en bon accord avec le temps de gélification déterminé au moyen du critère de Winter. En effet l'abscisse correspondante à cette divergence nous renseigne sur le temps de gélification. La conséquence de cette divergence sur l'expression du module de relaxation (Eq.(4)) est un comportement limite de ce dernier en loi de puissance qui se réduit alors à l'expression introduite par Winter et Chambon (Eq.(2)).

L'évolution temporelle de Δ_p est représentée sur la Figure 4. La décroissance de Δ_p d'une valeur proche de 0,9 vers une valeur voisine de 0,25 traduit bien l'évolution attendue du matériau d'un fluide viscoélastique ($\Delta_p \rightarrow 1$) à un solide viscoélastique ($\Delta_p \rightarrow 0$).



Figure 4 : Evolution temporelle de l'exposant de relaxation Δ_{p} .

Généralement les mesures rhéologiques effectuées sur des matériaux sol-gel ne permettaient jusqu'alors que de déterminer la valeur de cet exposant au seuil de gélification au moyen du critère de Winter. Les valeurs de Δ_{pc} au temps de gélification pour de nombreux gels sont généralement comprises entre 0,2 et 0,9. Winter a proposé une corrélation entre la proportion du mélange initial en réactif dans le sol et la valeur de Δ_{pc} au temps de gélification. Il associe la valeur $\Delta_{\rm pc}$ = à des conditions initiales 0,5 stœchiométriques. Au seuil de gélification une théorie développée par Muthukumar [6] permet de relier cet exposant de relaxation Δ_{pc} à la dimension fractale du gel critique par la relation :

$$\Delta_{\rm pc} = \frac{d(d+2-2dF)}{2(d+2-dF)}$$
(18)

où d_F est la dimension fractale et d la dimension d'espace euclidien.

Le paramètre physique S_p qui représente la force du réseau critique à $p = p_c$, a des dimensions non entières : $Pa.s^{\Delta}$. Comme nous l'avons décrit précédemment, les valeurs prises par Δ_p peuvent description être associées une à phénoménologique du matériau. La valeur limite $\Delta_p = 1$, associée à un comportement purement liquide, entraîne une dimension de S_p homogène à celle d'une viscosité [Pa.s], tandis que l'autre cas limite ($\Delta_p = 0$), associé a un comportement purement élastique, entraîne une dimension de S_n homogène à un module élastique [Pa]. L'évolution temporelle de ce paramètre aux dimensions fractionnaires est représentée sur la Figure 5.



Figure 5 : Evolution temporelle du paramètre S_p.

Dans l'état sol, on observe de très faibles valeurs associées à la viscosité initiale du milieu (quelques mPa.s). Au delà du temps de gélification, on note une brusque augmentation des valeurs de Sp. Ceci est associé au comportement solide viscoélastique qui caractérise alors le matériau dans la région post transition sol-gel. Ce comportement est confirmé d'une part par une diminution des valeurs de $\Delta_{\rm p}$ et les dimensions de S_p homogènes à une élasticité et d'autre part par l'apparition d'un module plateau Gep dont l'évolution temporelle est représentée sur la Figure 6.



Figure 6 : Evolution temporelle du module plateau G_{ep} et ajustement par une loi de puissance (trait continu).

La divergence de G_e en fonction du temps est bien décrite par une loi de puissance avec un exposant de l'ordre de 2,72. Cette divergence peut être comparée avec celle prédite par le modèle de percolation :

$$G_e \propto \varepsilon^t$$
 $\varepsilon = \frac{|p - p_c|}{p_c}$
(19)

avec ε la distance au point de gel et t l'exposant critique t = 1.94 +/- 0.1. Cette valeur est différente de celle trouvée (2,72) pour le gel de TMOS étudié. On peut donc en déduire que le modèle de percolation ne permet pas de décrire l'état critique de ce gel. Ceci semble être confirmé par la différence observée au point de gel entre la valeur de l'exposant critique déterminé par rhéologie ($\Delta_{pc} = 0,55$) et celle prédite par le modèle de percolation ($\Delta_{pc} = 0,72 + 0.02$).

L'expression du module de relaxation proposée (Eq.(3)) permet une détermination indirecte du module plateau G_{ep} sans avoir recours à des expériences de relaxation de contrainte classique que l'on ne peut mettre en œuvre sur de tel système. En effet les temps de relaxation nécessaires pour atteindre l'état stationnaire seraient bien supérieurs aux temps caractéristiques d'évolution chimique des systèmes.

5. Conclusion

Au cours de ce travail nous avons proposé une description des domaines viscoélastiques tout au long de la transition sol-gel basée sur une expression du module de relaxation étendue. A partir des mesures des grandeurs rhéologiques dynamiques G'(ω) et G"(ω) en fonction du degré d'avancement de la réaction chimique de gélification, nous avons pu déterminer l'évolution temporelle de paramètres structuraux S_p, Δ_p , λ_p , G_{ep}. Cette approche a été validée sur un gel chimique d'alkoxyde de silicium de composition initiale donnée.

Les perspectives d'études sont double. D'une part appliquer cette modélisation à d'autre systèmes sol-gel de nature physico-chimiques différentes et étudier l'influence éventuelle sur les évolutions temporelles des grandeurs physiques associées S_p , Δ_p , λ_p , G_{ep} . D'autre part une modélisation physique des évolutions temporelles de ces paramètres est à envisager. En effet la théorie de percolation ne prévoit le comportement de certain paramètres (λ_p , G_{ep}) que pour des cas particuliers ($\Delta_p = 0,72$). De plus l'évolution temporelle de paramètres tel que S_p et Δ_p n'est actuellement pas décrite par la physique.

Références bibliographiques

[1] Flory, P.J. Principles of polymer chemistry (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953).

[2] Winter, H.H., Chambon, F. Analysis of linear viscoelesticity of a crosslinking polymer at the gel point. J. Rheol., 30, 367-382 (1986).

[3] Chambon, F. Winter, H.H. Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking

PDMS with imbalanced stoichiometry. J. Rheol., 31, 683-697 (1987).

[4] De Rosa, M.E., Mours, M, Winter, H.H., The gel point as reference state: a simple kinetics model for crosslinking polybutadiene via hydrosylation. Pol. Gels Networks, 5, 69-94 (1997).

[5] Mours, M, Winter H.H. Time-Resolved Rheometry. Rheo. Acta., 33, 385-397 (1994).

[6] Muthukumar, M. Screening effect on viscoelasticity near the gel point. Macromolecules, 22, 4656-4658 (1989).

[7] Durand, D., Delsanti M., Adam, M., Luck, J.M. Frequency dependence of viscoelastic properties of branched polymer near gelation threshold. EuroPhys. Lett., 3, 297-301 (1987).

[8] Michon, C, Cuvelier, G, Launay, B. Concentration dependence of the critical viscoelastic properties of gelatin at the gel point. Rheo. Acta., 32, 94-103 (1993).

[9] Cocard, S, Tassin, J.F., Nicolai, T. Dynamical mechanical properties of gelling colloidal disks. J. Rheol., 44, 585-594 (2000).

[10] Ponton, A, Warlus, S., Griesmar, P. Rheological study of the Sol-Gel transition. J. Coll. Inter. Sci., 249, 209-216 (2002).

[11] Friedrich, Chr., Heymann, L. Extension of a model for crosslinking polymer at the gel point. Linear. J. Rheol., 32, 235-241 (1988)

Caractérisation extensométrique des émulsions d'application dermatologique

M.Barracó-Serra, Ma.À.Adrià-Casas, R. Torres-Cámara, P.Surià-Lladó

Departament de Mecànica de Fluids. (ETSEIB-UPC), Barcelona

Résumé : L'extensibilité est définie souvent comme l'augmentation de surface qui se produit, pour une quantité donnée de produit, lorsqu'il est soumis à l'action de certains poids appliqués de façon croissante. L'essai basique pour montrer l'extensibilité consiste à l'application d'une force verticale et perpendiculaire sur l'échantillon, tout en détectant et en quantifiant l'extension de la surface occupée. En faisant ce type de essai, on obtient comme but la simulation de l'effet de l'application de différents produits employés en dermatologie. Nous présentons une méthodologie de détermination des caractéristiques extensométriques pour des produits qui contiennent un agent émulsionnant (constitué par du Flocare ET 58, avec une concentration entre 0.3% et 5%), une phase huileuse (de la paraphine liquide dans des proportions allant du 10% jusqu'au 40%) et de la phase aqueuse (qui contient en plus de l'eau, de la glycérine, et du phénonipe en tant que matière de préservation). Ces échantillons essayés sont la base des préparations du type cosmétique et pharmaceutique d'application superficielle. Les propriétés extensométriques ont été analysées avec un extensomètre, du type del Pozo- Suñé, avec application de poids allant de 50 g. jusqu'à 400 g. Toutes les expériences on été faites a une température constante de 30°C. Nous ajoutons comme conclusions les caractéristiques surface-poids de chaque échantillon et les conséquences qui peuvent apparaître pour le comportement de l'émulsion (altération de la structure, séparation des composants,...) à travers le temps. Un protocole de détermination de la stabilité est défini en conséquence.

Mots-clé : extensometrie-extensomètre, viscosimetrie, stabilité thermique

Abstract: The extensibility can be defined as the surface increase taken place in a fixed quantity of product when it is subjected to the action of different weights. The basic rehearsal to show the extensibility consists on to apply a perpendicular vertical force on the sample and to detect and to quantify the extension of the extended surface. Carrying out this test, a simulation of application effect of certain dermatological products is made. The determination of extensometrical characteristics is presented on a compound product by an emulsionant agent (Flocare ET58, 0.3% to 5% concentrated), an oleaginous phase (consistent in paraffin liquid contained apon between 10% and 40%) and a watery phase (with glycerine, phenotip- as a preservative- and water). The rehearsed samples are tha base of of cosmetic and pharmaceutical preparations for superficial use. The extensometrical properties have been anlysed in an extensometer, type del Pozo-Suñé, with applied weights of 50g. up to 400g. All experiences have been carried out at 30°C. As conclusions, the surface-weight characteristics are indicated for each sample and the relationships that can have with the emulsion behaviour (structure alteration, separtion,...)

1. Introduction

Une des techniques les plus employées en formulation des préparés pour des applications superficielles est l'utilisation des polymères organiques qui peuvent, après la gélification, contenir des matières grasses en quantité variable.

On peut obtenir de cette façon des psudoemulsions avec de différentes textures et de différents degrés d'occlusivité même à de basses températures. Le problème proposé est l'optimisation des possibles concentrations d'emolient par rapport à celle du gélifiant-stabilisateur, en préservant la structure d'émulsion.

Les mesures du type rhéologique donnent toute l'information nécessaire mais il est nécessaire de préevoiron des mesures de contrôle de production très rapides et faites "in situ".

On a appliqué la technique de l'extensomètre pour des preparations avec un agent stabilisateur nouveau (Flocare ET58: copolymère acrylamide/acrylate de sodium, non pH-dependant)

2- Méthodologie expérimentale.

- Échantillons esssayés.

Ces échantillons sont la base de préparations du type cosmétique et pharmaceutique d'application superficielle.

Il s'agit d'échantillons formulés avec:

. un agent émulsionnant, constitué par du Flocare ET58 avec une concentration entre 0,3 et 5%.

. Une phase huileuse qui contient de la paraphine liquide dans des proportions allant du 10% jusqu'au 40%

. Une phase aqueuse qui contient en plus de l'eau, de la glycérine et du phénonipe en tant que matière de préservation.

- Mesures extensométriques

Les propriétés extensométriques ont été analysées avec un extensomètre, du type del Pozo-Suñé.



Figure 1. Extensomètre (del Pozo, Suñé) (a), position de mesure (b), position de charge

L'échantillon est placé dans le réservoir cylindrique (Figure 1). Trois tours sont donnés à la palette, en eliminant la partie d'échantillon qui sort. On donne ensuite trois tours, et la plaquette de métacrylate est mise en place. Après un temps de repos de différents poids sont appliqués. Le produit s'étend sur une partie de la plaquette. Cette exténsion est mesurée, et elle constitue une paramètre d'expression de l'extensibilité (la surface, les rayons moyens,...etc.)

- Mesures viscosimétriques

Une équipe viscosimétrique à cône-plâteau, Haake VT 550, a été utilisée.

La vitesse de déformation maximale a été fixée a 550 s^{-1}

La température constante pour toutes les expériences a été de 30°C pour pouvoir faire la comparaison avec les résultats obtenus avec l'extensomètre.

- Mesure de la stabilité thermique

Les expérimentacions sont faites avec un système de thermostatation, type Heraeus, et on observe la séparation de phases en fonction du temps

3. Résultats et conclusions

- Un comportement pseudoplastique est constaté pour les préparations avec un 0,3% (figure 2) d'agent stabilisateur; il se produit une augmentation de la viscosité apparente lorsque la phase huileuse atteint plus d'un 20% de concentration.



Figure 2. Rhéogramme (0,3% de stabilisateur) (EM/PH) = $(0,3/30) \bullet (EM/PH) = (0,3/10) \bullet (EM/PH) = (0,3/20) \bullet (EM/PH) = (0,3/40)$

- Un comportement pareil est montré pour les formulations avec un 0,6% d'emulsionnant. L'échantillon préparé avec un 40% de paraphine incorpore une altération structurale.
- Les échantillons de 0,75% de stabilisateur

preséntent une structure rhéogrammique un

peu différente (il apparaît un cycle d'hystérèse

modéré).Pour quelques-unes des préparations

(40% de concentration huileuse) on peut

apprécier des signes d'instabilisation même

dans la réalisation du rhéogramme.

- La même tendance, mais avec des valeurs plus hautes de viscosité, est constaté pour les plus fortes concentrations d'emulsionnant, en trouvant souvent changements structurels.
- Le comportement rhéologique est concordant avec celui de l'extensibilité. (figure 3) et (figure 4) Néammoins, un changement de comportement est produit en augmentant la concentration de phase huileuse.



Figure 3. Extensionétrie (6% de stabilisateur) •.....(EM/PH) = (0,6/30) \blacktriangle(EM/PH) = (0,6/20) \blacklozenge(EM/PH) = (0,6/10)



Figure 4. Extensionétrie (0,75% de stabilisateur) •.....(EM/PH) = (0,75/30) \blacktriangle (EM/PH) = (0,75/40) •.....(EM/PH) = (0,75/20) •.....(EM/PH) = (0,75/10)

EM./PH	0 h.	24 h	15 j.	1 m.	3 m.	6 m.
0,3/10						
0,3/20						
0,3/30						
0,3/40						
0,6/10						
0,6/20						
0,6/30						
0,6/40		Х				
0,75/10					Х	
0,75/20				Х		
0,75/30		Х				
0,75/40		Х				
1/10						Х

1/20					Х	
1/30					Х	
1/40	Х					
3/10						
3/20						
3/30	E	Е	E	Х		
3/40	Х					
5/10						
5/20						
5/30			E	E	Е	Х
5/40	Е	Е	E	Е	Х	

Tableau 1. Résultats de stabilité thermique Stabilité des échantillons à 30°C EM, pourcentege d'emulsionnant PH, pourcentage de phase huileuse X, rupture structurale (commencement) ---, rupture structurale E, exudation (considérée non stable)

- La détermination de l'extensibilité a l'aide de la technique de l'extensomètre donne des résultats analogues à ceux des techniques rhéologiques.
 - On peut conclure qu'il s'agit d'une méthode

plus simple, et peut-être plus commode,

pour des mesures instantannées de contrôle.

- La mesure de la stabilité thermique (tableau-1) donne des critères de préparation des produits par rapport à la possibilité d'alteration des phases

4. Réferences

Del Pozo, A.; Suñé, J.M.; Faulí, C. Diseño de los modelos matemáticos que rigen los fenómenos de extensibilidad en pomadas. Boll.Chim.Farm. 1987

Jimenez Soriano, M.; Fresno Contreras, J.; Ramírez Diéguez, R.; selles Flores, E. Optimización mediante un agente reológico de una forma dermofarmacéutica: estudio galénico y de eficacia cosmetológica. Ciencia y Tecnología Farmacéutica. 1998.

Pena, L.; Lee, B.; Stearns, J. Secondary structural rheology of a model cream. J. Soc. Cosmet. Chem. 1994

Alía, E. Formulación de preparados dermocosméticos. Ed.Alía E. Madrid. 1995

Pons Gimier, L.; Parra Juez, J.L. Ciencia Cosmética. Consejo general de Colegios Oficiales de Farmacéuticos. 1995

Comercial química Jover, S.L. Technical specification of the Flocare ET58. Barcelona. 1999

Herzog, B.S.; Marquardt, D.; Muller; S.B.; Pedrussio, R.B.; Sucker, H.B. Influence of composiction and phase relationship on cream consistency. Pharmazeutische Industrie. 1998

Relation Structure - Viscoélasticité de Fluides Magnétorhéologiques

J. Claracq, J. Sarrazin, J.P. Montfort

Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères (UMR 5067), Université de Pau et des Pays de l'Adour, 200 Av. de l'université, 64000 Pau

Résumé : Les fluides magnétorhéologiques (FMR) sont des suspensions magnétique constituées de particules de haute perméabilité dispersées dans un milieu visqueux. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les interactions magnétiques provoquent l'agrégation des particules. Cette structure induite change alors les propriétés rhéologiques. L'originalité de notre étude a consisté à utiliser la spectrométrie mécanique aux très petites déformation où le fluide garde sa structure relativement intacte. En variant les paramètres: intensité du champ magnétique, concentration en particule, viscosité de la phase continue et taux de déformation, nous avons mis en évidence l'influence de chacun d'entre eux sur la rhéologie des FMR.

Mots-clé : Rhéologie, Suspension, Magnétorhéologie, fluides complexes, magnétisme

Abstract: Magnetorheological fluids (MRF) are magnetic suspensions made of particles with high permeability dispersed in a viscous or viscoelastic medium. Their flow in an external magnetic field undergoes a competition between magnetic and hydrodynamic forces. This competition gives rise to original rheological properties. While exploiting parameters such as magnetic field intensity, particle concentration and the viscosity of the suspending fluid, we highlighted the importance of each one of these parameters on rheology in the presence of a magnetic field.

1. Introduction

Les fluides magnétorhéologiques (FMR) sont des suspensions magnétiques de particules à haute perméabilité dispersées dans un fluide visqueux. Sous l'influence d'un champ magnétique extérieur, les particules s'agrègent en une structure fibreuse qui s'étend dans la direction des lignes de champs.



Figure 1. Agrégations de particules en une structure fibreuse (largeur moyenne d'une colonne: 17µm).

La cohésion de cette structure est assurée par une force d'interaction qui dépend de l'intensité du champ magnétique, de la taille et de la perméabilité des particules. En première approximation, cette force peut se mettre sous la forme dite dipolaire suivante:

$$\mathbf{F}_{\mathbf{p}} = 3\mu_f \beta a^2 H_0^2 \mathbf{f}_{\mathbf{0}}$$

avec $\mathbf{f}_0 = \left(\frac{a}{r}\right)^4 \left[\left(2\cos^2\theta - \sin^2\theta\right) \mathbf{e}_{\mathbf{r}} + \sin^2\theta \mathbf{e}_{\mathbf{0}} \right]^{(1)}$

où a est le rayon de la particule et $\beta = \frac{\mu_p - \mu_f}{\mu_p + 2\mu_f}$

avec μ_p perméabilité de la particule et μ_f perméabilité du fluide suspendant.

Cette agrégation peut être très rapide et réversible. Lors de la mise en mouvement du fluide, la phase perturbe solide structurée l'écoulement en augmentant la viscosité apparente. Si certaines conditions sont remplies, l'augmentation de la viscosité peut être telle que la suspension liquide se transforme en un gel. avec création d'un seuil d'écoulement, donc d'une transition liquide - solide brusque et réversible, utiles dans des applications telles que les embrayages, les amortisseurs, les pompes... Généralement un tel comportement est modélisé par des lois phénoménologiques: Bingham, Casson... Nous avons déjà montré que ces lois sont

insuffisantes pour décrire la complexité de l'écoulement des FMR [⁹].

En particulier, pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil, nos FMR n'ont pas de véritable comportement de solide élastique. Ceci est une indication de la réorganisation des particules au sein des agrégats qui conduit à des pertes visqueuses.

Il nous est apparu qu'une spectrométrie mécanique à différentes fréquences et différents taux de déformation donnerait accès à plus d'informations en découplant les aspects visqueux et élastique que lors d'expériences en régime permanent. En effet, la compréhension des mécanismes physiques est facilitée par la déduction des modules de conservation G' qui contient l'information sur l'élasticité du matériau et de perte G" relié à la viscosité. Jusqu'ici il n'y a eu que très peu d'études expérimentales de ce type sur les fluides MR $\begin{bmatrix} 10 & 11 & 12 \\ 1 & , & 7 \end{bmatrix}$.

C'est pourquoi nous présentons ici une étude exhaustive des modules complexes de cisaillement en fonction de la fréquence et de la déformation. De plus, nous regardons également l'influence de la concentration, du champ magnétique et de la viscosité de la matrice sur ceux-ci.

2. Matériels et méthodes

Toutes les expériences de rhéologie ont été faites à température ambiante. Les mesures rhéologiques en régime dynamique ont été obtenues sur un rhéomètre à déformation imposée (ARES de Rheometrics©) en utilisant une géométrie cône - plan. La géométrie cône - plan a l'avantage de produire un champ de déformation constant dans l'échantillon. Ceci est d'une grande importance pour le cas des matériaux dont l'évolution de la structure dépend de l'histoire des sollicitations.

Le champ magnétique est produit par une large bobine d'induction alimentée par un générateur de tension continue stabilisée. L'échantillon est placé au mieux au centre de la bobine pour s'assurer de la meilleure homogénéité du champ (fig.2). Le champ magnétique ainsi produit est donc dans la direction perpendiculaire au plan de cisaillement.



Figure 2: Montage expérimental.

Nous avons utilisé une poudre de fer carbonyle pure à 99% fabriquée par GoodFellow© avec une taille moyenne de $7\pm1\mu$ m. La phase continue de la suspension est constitué d'huile de silicone de Rhodia© (grade 47V10000 & 47V500000). Tous les échantillons ont été vigoureusement mélangés juste avant les expériences de rhéologie. De plus, l'échantillon était changé à chaque expérience.

3. Résultats et discussion

A l'instar du régime stationnaire, les mesures en cisaillement sinusoïdal à de suffisamment faibles taux de déformation permettent d'étudier la structure du matériau.

3.1 Taux de déformation:

Premièrement, nous avons déterminé la déformation limite au-delà de laquelle une destruction irréversible de la structure commence par des expériences en rampe de taux de déformation. La figure 3 représente l'allure typique des modules de cisaillement élastique et visqueux d'un FMR.



Figure 3: Rampe en déformation pour 15V1e4 à 10rad/s (H=21350A/m: G' \triangle , G" \blacktriangle) and (H=0: G' \blacklozenge , G" \diamondsuit).

Comme nous pouvons le voir, les modules de cisaillement G' et G" augmentent de plusieurs décades lorsque l'on applique un champ magnétique. On distingue nettement deux régime principaux: l'un où le module élastique G' est supérieur au module de perte G" et l'autre où cette tendance est inversée. Aux faibles taux de déformation le matériau réagit comme un solide viscoélastique tandis qu'au-delà d'une déformation critique, γ_c , il se comporte comme un liquide viscoélastique. Le régime aux hautes déformations est analogue à celui en l'absence

^{[&}lt;sup>9</sup>] Claracq J., Sarrazin J., Montfort J.P., "Viscoelastic Properties of Magnetorheological FluidsProceeding" submitted to Rheologica Acta, September, 2002.

^{[&}lt;sup>10</sup>] Chin B.D., Park J.H., Kwon M.H., Park O.O, Rheol. Acta., 40, 211-219, 2001.

^{[&}lt;sup>11</sup>] Gans B.J, Duin N.J., Van den Ende D., Mellema J., J. of Chem. Phys., 113(5), 1-11, 2000.

^{[&}lt;sup>12</sup>] Larrondo L.E., Van de Ven T.G.M, J. Rheol., 36(7), 1275-1289, 1992.

de champ magnétique. Il n'est donc pas particulièrement intéressant. En revanche une attention doit être portée sur l'évolution des modules G' et G" en présence de champ magnétique aux petits taux de déformation. En effet, il est difficile de distinguer une zone de viscoélasticité linéaire où les modules de cisaillement seraient strictement indépendants de la déformation. Au lieu de cela nous avons une faible décroissance du module élastique qui indique une rupture au niveau de la microstructure (rupture partielle des agrégats les plus fragiles) puis quand la décroissance de G' s'accélère nous voyons une remontée du module de perte G". A ce moment il doit y avoir une réorganisation de la distribution des particules au des agrégats en même temps qu'une sein déstructuration progressive de ceux-ci. Quand les modules G' et G" sont égaux nous atteignons la déformation critique au-delà de laquelle il y a suffisamment d'agrégats rompus pour changer les propriétés macroscopique du fluides.

Cette déformation critique, γ_c , est donc un paramètre physique de l'évolution de la structure. Il est donc un témoin de la compétition des forces magnétiques qui tendent à agréger les particules entre elles et des forces hydrodynamiques qui tend à les disperser. Nous avons regardé l'évolution de ce paramètre en fonction de l'intensité du champ magnétique et de la vitesse (fréquence) de sollicitation. En générale, la déformation critique est faible entre 0.05% et 1.8%, en fonction des conditions expérimentales (figure 4).



Figure 4: Variation de γ_C en fonction du champ et de la fréquence (15V1e4).

Nous pensons que γ_c peut être relié au nombre sans dimension de Mason (Mn) qui est défini comme le rapport de l'énergie hydrodynamique sur l'énergie magnétique (eq.2):

$$Mn = \frac{6\eta_o \dot{\gamma}}{\mu_o \mu_f (\beta H)^2}$$
(2)

Pour des mouvements oscillants, la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ est proportionnelle à la pulsation ω donc $Mn \propto \omega H^{-2}$. Nous trouvons alors que la

déformation critique suit la loi puissance suivante: $\gamma_c \propto M n^{-1/2}$.

3.2 Modules limites

Nous nous sommes placés bien en deçà de la déformation critique pour étudier la réponse viscoélastique de la structure. Dans cette gamme de taux de déformation la réponse rhéologique est celle d'un gel (figure 5).

Les deux modules de cisaillement sont indépendants de la pulsation sur plusieurs décades. Mais contrairement à un gel physique fort le module de perte possède un comportement analogue à celui du module élastique.



Figure 5: Module de cisaillement complexe (G' \blacksquare , G" \square) en fonction de la pulsation (γ =10⁻⁴, η =13Pa.s, ϕ =15%), module de la matrice seule (G" en pointillés, G' ligne continue).

Si le comportement du module élastique est correctement expliqué qualitativement par les théories actuelles [^{13, 14}], le comportement du module de perte est plus obscur. En effet, il est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à ce que peuvent prédire les modèles basés sur la relaxation des agrégats.

Nous avons défini les modules limites G'_0 et G''_0 comme les valeurs plateau atteintes aux basses fréquences (figures 6 et 7).



^{[13}] Klingenberg D.J., J. Rheol., 37(2), 199-214, 1992.

^{[&}lt;sup>14</sup>] McLeish T.C.B, Jordan T., Shaw M.T., J. Rheol., 35(3), 427-448, 1991.

Figure 6: Variation de G'(ω) du 15V1e4 en fonction de la fréquence à γ =0.01%.



Figure 7: Variation de G"(ω) du 15V1e4 en fonction de la fréquence à γ =0.01%.

Nous regardons leur évolution avec l'intensité du champ magnétique (figure 6 et 7) et la concentration (figure 8).



Figure 8: Variation de G'(ω) et G''(ω) en fonction de H et ϕ .

Comme nous pouvons le voir, l'évolution pour les modules de conservation et de perte est identique. Il y a donc une origine physique commune. La loi puissance de variation avec l'intensité du champ magnétique est proche de la loi quadratique prédites par les modèles théoriques les plus simples (eq. 1).

En revanche, nous ne retrouvons pas la loi linéaire attendue sur la concentration. Nous pensons que le tenseur des contraintes n'agit pas également en tout point. Les particules à la périphérie des agrégats doivent avoir une contribution différente de celle à l'intérieur de ceux-ci car le nombre de points de contact n'y est pas identique.

3.3 Lois d'équivalence:

Nous avons regardé l'influence de la viscosité de la matrice sur la rhéologie des FMR (figure 9) en étudiant pour deux matrices très différentes la même concentration à la même intensité de champ magnétique.



Figure 9: Comparaison des $G^*(\omega)$ pour le 10V5e5 et le 10V1e4 à 14230A/m et 0.1% de déformation.

Nous voyons qu'il est possible de translater dans l'échelle des temps les courbes de la manière suivante analogue à l'équivalence temps température en rhéologie des polymères (3):

$$G^*(\omega a_\eta, \eta_1) = G^*(\omega, \eta_2)$$
 avec $a_\eta = \eta_1/\eta_2$ (3)

La viscosité de la matrice n'influence pas les valeurs limites du module de conservation et très peu celles du module de perte. En revanche, elle agit directement sur les temps de relaxation comme Klingenberg l'a proposé de la manière suivante:

$$\frac{G}{\beta^2 H_0^2} = f\left(\frac{\eta_0 \omega}{\beta^2 H_0^2}\right) = f(\omega \tau) (4)$$

De même à partir de l'équation 4, nous vérifions pour les faibles concentrations que l'équivalence champ magnétique - temps est respectée (figure 10).



Figure 5: Module complexe élastique normalisé en fonction de la pulsation (γ =10⁻³, 5%vol, η =606Pa.s)

4 Conclusion

L'application d'un champ magnétique sur un fluide magnétorhéologique modifie profondément les caractéristiques de son écoulement. En particulier, les FMR deviennent des fluides structurés dont la réponse rhéologique aux très faibles déformations peut être assimilée à un solide viscoélastique. Nos résultats ont confirmé le liens entre les forces magnétiques qui assurent la cohésion des agrégats avec le module élastique. Ainsi les valeurs des modules augmentent rapidement de plusieurs centaines de fois. Mais le comportement du module de perte qui est ici analogue à celui du module de conservation n'est pas totalement éclairci. Nous pensons que les phénomènes liés aux parties élastique et visqueuse du matériau ont la même origine physique. Il y a à l'intérieur des agrégats des phénomènes d'attraction et de répulsion élastique d'origine magnétique. La force d'interaction magnétique entre particules peut devenir très importante quand les particules sont proches ou au contact. Il est donc possible que des effets de friction et peut être de lubrification apparaissent au point de contact des particules entre elles. Ceci pourrait constitué une approche différente pour expliquer les phénomènes dissipatifs.

Effet de la microstructure sur le comportement rhéologique des polymères linéaires fondus

Ahmed Allal, Sandrine Lamaison, Frédéric Leonardi, Gérard Marin

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

Résumé : L'objectif de ce travail est de quantifier et de modéliser l'effet de la microstructure sur les propriétés viscoélastiques linéaires des polybutadiènes. Nous présentons un modèle dont l'originalité est de faire le lien entre la structure locale (microstructure) et les propriétés rhéologiques des polymères linéaires à l'état fondu. Nous montrons que ces propriétés sont gouvernées par les dimensions de l'unité monomère et par l'énergie d'interaction.

Mots-clé : polybutadiène, viscoélasticité, microstructure, énergie d'interaction, analyse thermomécanique.

Abstract: The aim of this study is to quantify and model the effect of microstructure on the linear viscoelastic properties of polybutadiene samples. The originality of our model is to link the local structure (microstructure) to the rheological properties of linear polymers. We will show that those properties are governed by the dimensions of the monomer unit and the energy of interaction.

1. Introduction

Le comportement rhéologique des polymères linéaires à l'état fondu est lié à la distribution des masses molaires (DMM), à leur topologie et à leur microstructure. Les théories majeures de la reptation 2.1. Modélisation du module complexe de et de la double reptation [1-5] donnent l'explication cisaillement physique de l'influence de la masse molaire, de la DMM et de la topologie sur le comportement viscoélastique des polymères. Toutes ces théories reposent sur des lois d'échelle qui masquent l'effet de la structure locale : la microstructure.

La microstructure est un terme employé pour définir la composition des copolymères, la tacticité, la stéréoisomérie, etc. Elle décrit la structure des chaînes de polymère à l'échelle de quelques unités monomères. Un grand nombre des propriétés chimiques et physiques des polymères (masse volumique, température de transition vitreuse, morphologie cristalline, etc) sont conditionnées par la microstructure, la distribution des masses molaires ne suffisant pas à décrire de façon complète un polymère. La détermination de la microstructure des polymères s'avère ainsi être indispensable pour l'étude des relations structure/propriétés.

Dans cette étude, nous allons examiner l'influence de la microstructure sur le comportement rhéologique de polymères linéaires. Nous allons tout d'abord présenter les relations entre la microstructure et les propriétés rhéologiques utilisées dans notre modèle. Puis, nous confronterons la modélisation aux résultats expérimentaux (analyse spectromécanique et

analyse thermomécanique) obtenus pour des polybutadiènes à taux de vinyle variable.

2. Modèle

En s'appuyant sur la théorie de Doi et Edwards [2], Benallal et al. [6] ont modélisé la variation du module de cisaillement complexe de polymères linéaires monomoléculaires à l'état fondu sur un large domaine de fréquences. Ces auteurs considèrent que la fonction de relaxation G(t) est la somme de quatre processus de relaxation hiérarchisés et indépendants : $G(t) = G_C(t) + G_B(t) + G_A(t) + G_{HF}(t)$. La variation du module de cisaillement complexe avec la fréquence de sollicitation $G^*(\omega)$ s'obtient par transformée de Fourier inverse de la fonction de relaxation G(t).

Les trois premiers processus ($G_A(t)$, $G_B(t)$ et $G_{C}(t)$ sont issus de la théorie de Doi-Edwards et ils nécessitent la connaissance du temps élémentaire τ_{a} , du module de plateau caoutchoutique G_N^o et de la masse molaire entre enchevêtrements M_{ρ} .

La fonction de relaxation $G_{HF}(t)$ associée à la zone vitreuse et au début de la transition vitreuse est représentée par la fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [7,8]: elle est caractérisée par un temps moyen de relaxation τ'_o , le module du plateau vitreux G_{∞} et la largueur de la distribution des temps de relaxation définie par le paramètre de couplage β .

Ainsi. pour décrire complètement le comportement rhéologique d'un polymère, il faut connaître deux temps élémentaires (τ_o, τ'_o) , deux modules (G_N^o, G_∞) , la masse molaire entre enchevêtrements M_e et le paramètre de couplage β .

2.2. Relations entre la microstructure et les paramètres rhéologiques

En régime concentré, la chaîne est supposée gaussienne. Elle est constituée de No unités monomères de masse molaire Mo et de volume « dur » v_o . La masse molaire de la macromolécule est donnée par : $M = N_o M_o$. Le squelette de l'unité monomère est constitué de j liaisons de covalence de longueur l_o . Le rayon de giration du polymère est donné par la relation : $R_g^2 = N_o b^2 / 6$. La longueur b est définie par : $b = \sqrt{jC_{\infty}} l_{a}$ où C_{∞} est le rapport de Flory qui caractérise la raideur locale de la molécule.

Doi et Edwards relient d'une part, le temps élémentaire τ_o à la longueur b et au coefficient de friction par unité monomère ζ_o ($\tau_o = \zeta_o b^2 / \pi^2 k_B T$) et d'autre part, le module de plateau caoutchoutique à la masse volumique ρ et à la masse molaire entre enchevêtrements M_e ($G_N^o = \rho RT/M_e$). Benallal et al. [6] ont relié le temps moyen τ'_o à une longueur 2.2.4. La masse volumique ρ caractéristique de l'unité cinétique dans le domaine des hautes fréquences l_{hf} ($\tau'_o = \zeta_o l_{hf}^2 / \pi^2 k_B T$). k_B est la constante de Boltzmann et R la constante des gaz parfaits.

Par conséquent, pour faire le lien entre la microstructure et les propriétés rhéologiques, il faut déterminer : le coefficient de friction par unité monomère ζ_o , la masse volumique ρ , les longueurs b et l_{hf} , la masse molaire entre enchevêtrements M_e , le paramètre de couplage β et le module vitreux G_{∞} .

Nous allons maintenant relier ces grandeurs aux dimensions de l'unité monomère, à l'énergie d'interaction E_o et au nombre de coordination \tilde{N} .

2.2.1. Le coefficient de friction par unité monomère ζ_{o}

En s'appuyant sur les résultats de Doolittle [9] et le concept du volume libre, Allal et al. [10] ont déterminé ce coefficient à partir des caractéristiques de l'unité monomère et de l'énergie d'interaction E_{a} .

$$\zeta_o = \frac{E_o}{N_a b_o} \sqrt{\frac{M_o}{3RT}} \exp\left(\frac{0.467}{f_v}\right) \tag{1}$$

où b_o est le rayon de la sphère associée au volume v_o par unité monomère et f_v la fraction de volume libre.

2.2.2. La fraction de volume libre f_v

La fraction de volume libre est le rapport du volume libre v_f sur le volume total v_t par unité monomère. A partir des définitions de la masse volumique, du nombre de molécules contenues dans la sphère de rayon R_g et de l'expression du rapport caractéristique de Flory, la fraction de volume libre est donnée par [11] :

$$f_{v} = \left[l - exp\left(-\frac{E_{o}}{RT} \right) \right]^{-3/2} - l$$
 (2)

2.2.3. Le volume dur par unité monomère v_o

En faisant l'hypothèse que le volume dur par monomère varie linéairement avec la unité température, on peut écrire : $v_o = v_{VdW} k_w (1 + \alpha_o T)$. Nous avons calculé le volume de van der Waals v_{VdW} en utilisant une méthode de contribution de groupe [12,13]. Les constantes k_w et α_o sont déterminées à partir de la variation de la masse volumique avec la température dans l'état vitreux .

Les définitions de la fraction de volume libre et du volume dur par unité monomère donnent l'expression de la masse volumique :

$$\rho = \frac{M_o(1 - f_v)}{N_a v_o} \tag{3}$$

2.2.5. Le rapport caractéristique de Flory C_{∞}

En supposant, comme Schweizer et al. [14], que le rapport de Flory est proportionnel à $(b_o/l_m)^2$ et qu'il est aussi thermiquement activé en accord avec de Gennes [15], nous proposons [11] :

$$C_{\infty} = 6 \left[\frac{b_o}{l_m} \right]^2 \left[1 - exp \left(-\frac{E_o}{RT} \right) \right]$$
(4)

La longueur de l'unité monomère l_m est calculée en ne prenant en compte que les liaisons virtuelles (Wu [16]). L'équation 4 permet de calculer la longueur b définie par : $b = \sqrt{j C_{\infty} l_{\alpha}}$.

2.2.6. La masse molaire entre enchevêtrements Me

Dans notre modèle, la masse molaire entre enchevêtrements est obtenue par résolution de l'équation de Kavassalis et al. [17] :

$$\widetilde{N} + l = \frac{\pi N_a \rho (j C_{\infty})^{3/2} l_o^3}{6 M_o} \left(l - \frac{N_e}{N_o} \right) \sqrt{N_e}$$
(5)

où Ne est le nombre d'unités monomères entre enchevêtrement défini par : $N_e = M_e/M_o$.

voisins d'une unité monomère) est donné par la chimiques des relation empirique suivante [11] :

$$\widetilde{N} + l = \left(\frac{1.5196 \ l_{hf}}{l_m}\right)^6 \tag{6}$$

La connaissance de la masse molaire entre enchevêtrement et de la masse volumique (respectivement les équations 5 et 3) permet de déterminer le module $G_N^o = \rho RT/M_e$.

2.2.7. Le paramètre de couplage β

Le paramètre de couplage β détermine la largeur de la distribution des temps de relaxation : β est d'autant plus petit que le spectre des temps de Tableau I: relaxation est large. De plus, il peut être relié à la échantillons structure locale du polymère, notamment à son indice de fragilité m, par l'intermédiaire du modèle de couplage proposé par Ngai et al. [18-20].

$$m = \frac{d \log \tau_{KWW}}{d \left(T_g / T\right)}\Big|_{T = T_g}$$
(7)

$$\beta = \frac{250 - m}{320} \tag{8}$$

où τ_{KWW} est le temps de relaxation de la fonction KWW qui est relié dans notre modèle au temps de relaxation moyen aux hautes fréquences (paragraphe 2.2.) par la relation :

$$\tau_{KWW} = \frac{\beta \tau'_o}{\Gamma(1/\beta)} \tag{9}$$

L'équation 8 a été obtenue par Böhmer et al. [21] pour une série de polymères amorphes.

D'après le modèle de Ngai, le paramètre β nous renseigne d'une part sur le degré de coopérativité associé au processus de relaxation et d'autre part, sur l'intensité des interactions intermoléculaires.

2.2.8. Le module vitreux G_{∞}

Le modèle d'Eyring [22] donne une expression de G_{∞} :

$$G_{\infty} = \frac{k_B T}{v_o} exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$
(10)

où ΔG est l'énergie libre de Gibbs qui peut s'exprimer en fonction de l'énergie d'interaction.

3. Partie expérimentale

Notre étude porte sur une série de polybutadiènes à taux de vinyle variable et de masse molaire identique. Les échantillons ont été synthétisés par la société Michelin. Le tableau I Le nombre de coordination \tilde{N} (ou de plus proches regroupe les différentes caractéristiques physicoéchantillons : la microstructure (déterminée par Infra-Rouge), la masse molaire moyenne en masse (déterminée par GPC) et la température de transition vitreuse (déterminée par DSC à une vitesse de chauffe de 20°C/min).

référence	1,2 (%)	cis (%)	trans (%)	M _w (g/mol)	T _g (°C)
PB1	79	8.2	12.8	115000	-21
PB2	55	17.5	27.5	105000	-52
PB3	44	21.8	34.2	100000	-63
PB4	24	29.5	46.5	100000	-81
PB5	7	36.2	56.8	110000	-94

Caractéristiques physico-chimique des

Le comportement rhéologique des échantillons a été déterminé en utilisant un rhéomètre à déformation imposée en configuration plateaux parallèles sur une large gamme de température (de T_g+110°C à T_g-5°C). L'azote liquide est utilisé comme agent thermique de régulation aux basses températures. Le diamètre des plateaux est variable selon le domaine en température étudié : pour la zone d'écoulement et la zone caoutchoutique, le diamètre est de 25 mm et pour la zone de transition et la zone vitreuse, les plateaux ont un diamètre de 5 mm et ils sont striés pour éviter le glissement de l'échantillon sur les parois des plateaux aux basses températures. Malgré ces précautions, il faut noter que l'obtention de valeurs expérimentales fiables du module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ dans la zone de transition vitreuse avec la géométrie plan-plan est délicate en raison de risques de glissement et de problèmes de complaisance de l'appareil. La torsion rectangulaire aurait été la configuration idéale mais, la mise en place des échantillons sur les équipages est délicate : à température ambiante, les polybutadiènes sont à l'état fondu et ils n'ont pas de tenue mécanique suffisante.

4. Confrontation du modèle aux résultats expérimentaux

4.1. Analyse spectromécanique

Dans cette partie, nous présentons la confrontation de notre modèle aux résultats expérimentaux (échantillons PB1 et PB5, figure 1). Nous pouvons voir qu'elle est satisfaisante sur l'ensemble du domaine fréquentiel (de la zone d'écoulement à la zone vitreuse). La modélisation de $G^*(\omega)$ à 10°C a été faite en ajustant le module vitreux G_{∞} , le paramètre de couplage β , l'énergie d'interaction E_o et la longueur hautes fréquences l_{hf} (tableau II).



Figure 1 . Analyses spectromécaniques ($T_0=10^{\circ}C$) : PB5 : \blacklozenge , PB1 : \triangle , modèle : —

référence	E _o (J/mol)	l _{hf} (Å)	β	$\begin{array}{c} G_{\infty} \times 10^{-8} \\ \text{(Pa)} \end{array}$	m
PB1	9070	2.57	0.4	5.3	94
PB2	8350	2.70	0.4	6.6	90
PB3	8130	2.76	0.4	9.5	86
PB4	7780	2.87	0.4	9.5	82
PB5	7590	2.96	0.4	8.0	75

Tableau II : Paramètres ajustables et facteur de fragilité des polybutadiènes ($T_o=10^{\circ}$ C)

Les principaux résultats sont les suivants :

1) Le paramètre de couplage β est égal à 0.4 nombre de coordination avec le pourcentage de pour tous nos échantillons. Aux incertitudes vinyle est conforme aux résultats de Kavassalis *et al.* expérimentales près, il semble être indépendant de la [17] bien que nos valeurs soient légèrement microstructure, en accord avec les résultats de la inférieures. littérature [23-25].

En considérant que β est indépendant de la température, les équations 7 et 8 permettent d'écrire :

$$m = \frac{d\log\tau_o'}{d(T_g/T)}\Big|_{T=T_a}$$
(11)

Le facteur de déplacement horizontal a_T déterminé lors de la construction des courbes maîtresses est le rapport des temps de relaxation pris à la température T et à la température de référence T_o [27]. Par conséquent, l'équation précédente devient :

$$m = \frac{d \log a_T}{d \left(T_g / T\right)} \bigg|_{T = T_g}$$
(12)

Nous avons tracé sur la figure 2 la variation de $d(loga_T)/d(T_g/T)$ en fonction du rapport T_g/T : nous obtenons une courbe unique pour toutes les échantillons. Le facteur de fragilité *m* (obtenu pour T=T_g) est indépendant de la microstructure, ce qui implique un paramètre de couplage unique d'après l'équation 8.

2) Les valeurs expérimentales de G_{∞} sont difficiles à exploiter à cause d'erreurs importantes qui proviennent des mesures expérimentales dans la zone de transition et de la construction des courbes maîtresses. Par conséquent, nous n'avons pas pu conclure sur la dépendance de G_{∞} avec la microstructure (figure 3a) ni valider l'expression de Eyring.



Figure 2 . Variation de $d(loga_T)/d(T_g/T)$ en fonction du rapport T_g/T pour l'ensemble des polybutadiènes

3) La longueur l_{hf} dépend uniquement de la longueur de l'unité monomère l_m : elle augmente avec la longueur de l'unité monomère (figure 3b). Le nombre de coordination \tilde{N} calculé à partir de l_{hf} (équation 6) varie de 8.1 à 5.8 quand le pourcentage de vinyle diminue de 79% à 7%. L'augmentation du nombre de coordination avec le pourcentage de vinyle est conforme aux résultats de Kavassalis *et al.* [17] bien que nos valeurs soient légèrement inférieures.

Figure 3 . a) Variation du module vitreux avec le pourcentage de vinyle, b) Variation de la longueur hautes fréquences avec la longueur de l'unité monomère ($T_0=10^{\circ}C$)



L'énergie d'interaction E_o dépend à la fois de 4) la microstructure et de la température. A l'image de l'énergie de Lennard-Jones, elle peut être vue comme la somme de deux contributions : une contribution attractive (T>Tg+30) et une contribution répulsive $(T \le T_g)$. La figure 4 montre la variation de E_o avec la température pour l'échantillon PB1 (ronds vides sur la figure 4).

Figure 4. Variation de l'énergie d'interaction avec la température pour le PB1

O énergie ajustée à partir des courbes maîtresses à différentes températures

- énergie calculée avec les coefficients WLF hautes températures

énergie calculée avec les coefficients WLF basses températures

Pour déterminer variation de l'énergie la d'interaction en fonction de la température $E_o(T)$, nous avons procédé de deux manières : (1) - nous avons modifié la température de référence des courbes maîtresses et cherché la valeur de E_o donnant un bon accord entre théorie et expérience. (2) - nous avons calculé la fonction $E_o(T)$ à partir de la loi WLF. En effet, notre modèle permet de calculer le facteur de déplacement horizontal défini par : a_T = $\tau_o(T)/\tau_o(T_o)$. Connaissant la valeur de l'énergie infiniment lent). L'expression de la fraction de $E_o(T_o)$, on peut calculer $\tau_o(T_o)$. Puis, l'énergie $E_o(T)$ est déterminée à partir du temps élémentaire $\tau_o(T)$ Pour rendre compte de l'aspect cinétique de la défini de façon à ce que le facteur de déplacement transition vitreuse, la fraction de volume libre est horizontal a_T calculé soit égal à celui donné par la loi calculée à chaque température par résolution de WLF (log $a_T = -C_1 (T-T_0)/(C_2+T-T_0)$). Nous avons l'équation différentielle [23] : montré pour tous les polybutadiènes, qu'il existe deux jeux de coefficients WLF: le couple (C_1^{BT}, C_2^{BT}) aux basses températures et le couple (C_1^{HT}, C_2^{HT}) aux hautes températures. Ceci se traduit où q est la vitesse de la rampe en température et τ'_o le par un changement de pente dans la variation de (T- temps de relaxation moyen aux hautes fréquences. T_o)/log a_T en fonction de (T-T_o) comme le montre la figure 4. Par conséquent, la dépendance de E_o avec la

température est différente selon le couple utilisé : les traits en pointillés et le trait continu sur la Figure 4 sont obtenus respectivement avec les couples (C_1^{BT}, C_2^{BT}) et (C_1^{HT}, C_2^{HT}) . La loi WLF est donc représentative de l'énergie d'interaction : les couples (C_1^{BT}, C_2^{BT}) et (C_1^{HT}, C_2^{HT}) de la loi WLF permettent d'accéder respectivement à l'énergie d'interaction répulsive et attractive.

Enfin, nous avons constaté que, comme Miller [24], l'énergie d'interaction déterminée à la température de transition vitreuse est proportionnelle à cette même température selon la relation : $E_o(T_g) = 4.48RT_g$.

4.2. Analyse thermomécanique

Pour modéliser la variation du module de cisaillement complexe avec la température à une fréquence de sollicitation et une rampe de température données, nous avons utilisé les relations structure/propriétés précédentes qui décrivent la variation des paramètres du modèle avec la température. Nous avons utilisé les paramètres ajustables issus de la modélisation des analyses spectromécaniques et nous avons également pris en compte la dépendance de l'énergie d'interaction avec la température.

4.2.1. Modélisation de la cinétique de refroidissement

Ce modèle repose sur le concept de volume libre et par conséquent, il faut déterminer la variation de la fraction de volume libre avec la température. Lors du passage de la transition vitreuse, la fraction de volume libre dépend fortement de la rampe en température : si le refroidissement est trop rapide, les changements conformationnels ne peuvent plus se faire et le système ne se trouve plus dans un état d'équilibre. La fraction de volume libre f_v est alors plus importante que la fraction de volume libre à l'équilibre f_{veq} (obtenue par un refroidissement volume libre à l'équilibre est donnée par l'équation 2.

$$\frac{d f_{v}(T)}{d T} = -\frac{f_{v}(T) - f_{veq}(T)}{q \tau'_{o}(T)}$$
(13)
Nous avons comparé les résultats expérimentaux aux Références bibliographiques résultats du modèle dans le cas des échantillons PB1 et PB5 sur la figure 5.

Figure 5 . Analyses thermomécaniques (1 rad/s, 2° C/min) : PB1 : \blacklozenge , PB5 : \bigtriangleup , modèle : –

Nous pouvoir voir que le modèle décrit correctement [4] le module complexe de cisaillement sur l'ensemble du domaine de températures étudiées.

5. Conclusion

Nous venons de présenter un modèle capable [7]



de déterminer les propriétés rhéologiques d'un polymère sur une large gamme de fréquence (ou de [14] température) à partir de la connaissance des dimensions de l'unité monomère, de l'énergie [15] d'interaction intermoléculaire et de la variation de cette énergie avec la température. Le nombre de paramètres ajustables est restreint et ils ont tous une [16] signification physique. Outre le caractère prédictif du comportement viscoélastique linéaire des polymères, [17] il permet d'accéder à des informations concernant :

1 - la mise en forme du matériau à travers les paramètres limites (la viscosité limite, le module de plateau caoutchoutique, les temps de relaxations et la complaisance limite).

2 – la thermodynamique du milieu grâce à la détermination de l'énergie de cohésion, la solubilité, [21] Böhmer R., Ngai K.L., Angell C.A., Plazek la miscibilité et enfin l'énergie d'interaction

3 - la structure locale des molécules avec le paramètre de Flory, le coefficient de diffusion et le nombre de coordination.

L'ensemble de ces propriétés dérivées qui sont déterminées uniquement à partir des paramètres physiques ajustés sur les propriétés rhéologiques des polymères, montrent tout l'intérêt de notre approche.

- [1] De Gennnes P.G., J. Chem. Phys., 55 (1971) 572.
- Doi M., Edwards S.F., J. Chem. Soc.Faraday [2] Trans II, 74 (1978) 1689.
- [3] Des Cloizeaux J., J. Europhys., Lett., 5 (1988) 437
 - Pearson D.S., Helfand E., Macromolecules, 17 (1984) 888.
- Ball R.C., McLeish T.C.B., Macromolecules, [5] 22 (1988) 1911.
- Benallal A., Marin G., Montfort J.P., Derail C., [6] Macromolecules, 36 (1993) 7229.
 - Kohlrausch F., Pogg. Ann. Phys. Chem., 119 (1863) 337.
- Williams G., Watts D.C., Trans. Faraday Soc., [8] 66 (1970) 80.
- [9] Doolittle A.K., J. Appl. Phys., 22 (1951) 1471.
- [10] Allal A., Boned C., Baylaucq A., Physical *Review E*, 64 (2001) 011203.
- Lamaison S., Thèse de Doctorat, Université de [11] Pau (2002).
- Bondi A., J. Physic. Chem., 68 (1964) 441. [12]
- Bondi A., "Physical Properties of Molecular [13] Crystals, Liquids and Glasses", Wiley, New York (1968).
- Schweizer K.S., Curro J.G., Macromolecules, 21 (1988) 3070.
- De Gennes P.G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press (1979).
- Wu S., J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics, 27 (1989) 723.
- Kavassalis T.A., Noolandi J., Macromolecules, 22 (1989) 2709.
- Ngai K.L., Plazek D.J., J. Polym. Sci. : Part B : [18] Polym. Phys., 24 (1986) 619
- [19] Plazek D.J., Ngai K.L., Macromolecules, 24 (1991) 1345
- Roland C.M., Ngai K.L., Macromolecules, 24 [20] (1991) 5315
- D.J., J. Chem. Phys., 99 (1993) 4201
- Eyring H., Ree T., Hirai N., Proc. N. A. S., 44 [22] (1958) 1213.
- [23] Cohen M.H., Grest G.S., Physical Review B, 21 (1980) 4113.
- Miller A.A., Macromolecules, 11 (1978) 859. [24]

Modélisation des propriétés viscoélastiques de systèmes dispersés

S. Dagréou^(a,b), A. Allal^(a), G. Marin^(a), B. Mendiboure^(b), J. Lachaise^(b)

(a) Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères, UMR 5067

(b) Laboratoire des Fluides Complexes

Université de Pau et des Pays de l'Adour, C.U.R.S - BP 1155 - 64013 PAU CEDEX (FRANCE)

Résumé : L'objectif de notre travail est de proposer une nouvelle approche, basée sur le modèle de Palierne, permettant de décrire les propriétés viscoélastiques linéaires de systèmes dispersés présentant des interactions nonhydrodynamiques. Nous calculons les contraintes additionnelles liées à l'existence de ces interactions en utilisant une approche de mécanique statistique. Les résultats prévus par notre modèle sont confrontés à des résultats expérimentaux sur des émulsions et sur des suspensions à matrice polymère, dont les interactions entre particules sont bien caractérisées.

Mots-clé : Systèmes dispersés ; viscoélasticité linéaire ; interactions ; émulsions ; polymères chargés.

Abstract : The objective of our work is to present a new approach, based on Palierne's model, aimed at describing the linear viscoelastic properties of dispersions with non-hydrodynamic interactions. We compute an additional stress term related to the existence of these interactions by means of a statistical mechanical approach. The results predicted by our model are compared to experimental results on emulsions and on suspensions in a polymeric matrix, with well controlled interparticle interactions.

1. Introduction

Il existe, dans la littérature, un grand nombre de travaux théoriques consacrés à la modélisation des propriétés rhéologiques des dispersions. Les contributions les plus importantes sont celles d'Einstein [¹], de Batchelor et Green [²], et de Krieger et Dougherty [³] en ce qui concerne les propriétés de viscosité des suspensions. Palierne [⁴] a calculé le module de cisaillement complexe d'une émulsion d'inclusions viscoélastiques déformables dans une matrice viscoélastique.

L'application de la plupart des modèles reposant sur des calculs théoriques rigoureux est limitée au cas des dispersions semi-diluées. Pour des fractions volumiques plus importantes, il n'existe que des modèles empiriques. Ceci est dû au fait que ces modèles ne prennent pas en compte les interactions non-hydrodynamiques (stériques, électrostatiques ou de Van der Waals, par exemple) entre les inclusions de la phase dispersée. Ces interactions ne peuvent être négligées dans la cas des dispersions concentrées.

L'objectif de ce travail est de proposer un calcul pour le module de cisaillement complexe de systèmes dispersés qui présentent des interactions non-hydrodynamiques entre les inclusions de la phase dispersée. Le terme de contrainte supplémentaire résultant de l'existence de ces interactions est calculé en utilisant l'approche de mécanique statistique de Batchelor [5] et de Lionberger et Russel [6]. Les concepts mathématiques et physiques, développés par ces auteurs pour les suspensions de sphères dures, sont adaptés au cas le plus général d'une émulsion de deux viscoélastiques. fluides Les fonctions hydrodynamiques qui entrent en jeu dans ce calcul sont déduites des résultats de Palierne [4]. Nous analysons ensuite la signification physique des résultats prévus par ce modèle, et nous les comparons avec des résultats expérimentaux sur des émulsions de liquides de Newton et sur des suspensions de particules greffées dans une matrice polymère.

¹ Einstein A. Ann. Phys., 19, 289 (1906)

² Batchelor G.K. et Green J.T. *J. Fluid Mech.*, 56, 401-427 (1972)

³ Krieger I.M. et Dougherty T.J. *Trans. Soc. Rheol.*, 3, 137-152 (1959)

⁴ Palierne, J.F. *Rheol. Acta*, 29, 204-214 (1990)

⁵ Batchelor, G.K. J. Fluid Mech., 83, 97-117 (1977)

⁶ Lionberger, R.A. et Russel W.B. J. Rheol., 38(6), 1885-1908 (1994)

2. Modélisation

Nous allons, dans cette partie théorique, présenter un calcul général, concernant une émulsion de deux fluides viscoélastiques. Dans les parties suivantes, des émulsions huile/eau et des suspensions de particules greffées à matrice polymère seront traitées comme des cas particuliers d'application de ce calcul.

L'émulsion que nous modélisons a une fraction volumique Φ de phase dispersée. Nous nous intéressons au régime viscoélastique linéaire. Les modules de cisaillement complexe des phases continue et dispersée seront nommés, respectivement, $G_c^*(\omega)$ et $G_d^*(\omega)$. La tension interfaciale entre les deux phases est α° . Les inclusions déformables de la phase dispersés ont un rayon R au repos.

Chaque inclusion de la phase dispersée est soumise à une force d'interaction \vec{F}_i , due au mouvement Brownien d'une part, et aux interactions électrostatiques, stériques et de Van der Waals d'autre part [⁷]:

$$\vec{F}_{i} = -kT\vec{\nabla}_{i}lnP_{N} - \vec{\nabla}_{i}\left(\sum_{j\neq i}\Psi_{ij}\right)$$
1

Dans cette expression, P_N est la fonction de distribution de N inclusions; $\Psi_{ij}(r_{ij})$ est le potentiel d'interaction entre les inclusions i et j, séparées par une distance r_{ij} .

La contrainte au sein de cette émulsion est la somme de deux contributions [5,6,7] :

$$\underline{\underline{\Sigma}} = \underline{\underline{\Sigma}}^{\mathrm{H}} + \underline{\underline{\Sigma}}^{\mathrm{I}}$$
 2

La contrainte hydrodynamique $\underline{\Sigma}^{H}$ est due aux seules interactions hydrodynamiques. Elle est calculée par Palierne [4].

Le terme d'interaction $(\underline{\Sigma}^{I})$ est la conséquence des forces d'interaction non-hydrodynamiques \vec{F}_{i} , et résulte de deux contributions [5,7] :

$$\underline{\underline{\Sigma}}^{\mathrm{I}} = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N} \vec{x}_{i} \vec{F}_{i} - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N} \underline{\underline{C}}_{i} \cdot \vec{F}_{i} \qquad 3$$

La première contribution est due à la modification de l'énergie libre de Helmoltz. Le second terme rend compte du couplage hydrodynamique.

En supposant que les interactions de paire déterminent le comportement du système, nous

simplifions l'expression 3, qui est un calcul d'interactions à N corps, pour aboutir à l'équation suivante [5,7] :

$$\sum_{m=1}^{\infty} = \frac{1}{2} kT \int \left[-W * +r(1-A *) \frac{d}{dr} \left(\frac{\Psi}{kT} \right) \right] P_2 \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^2} dr$$

$$4$$

Dans cette expression:

- $\Psi(\mathbf{r})$ est le potentiel d'interaction de paire;

 $- A^{*}(r)$ et $W^{*}(r)$ sont des fonctions hydrodynamiques;

- $P_2(r)$ est la fonction de distribution de paire, c'est-à-dire la probabilité que deux inclusions soient distantes de \vec{r} . En régime viscoélastique linéaire, P_2 ne subit que de petites variations autour de sa position d'équilibre :

$$P_2 = n^2 g(r) \left(1 - \frac{\prod : \vec{r} \cdot \vec{r}}{r^2} f^*(r) \right)$$
 5

- g(r) est la fonction de distribution à l'équilibre;

- f*(r) est appelée fonction de distribution hors d'équilibre, et représente la perturbation de la distribution d'équilibre sous l'effet du cisaillement.

– P_2 est pilotée par une équation de type Smoluchowski, qui lie la fonction de distribution de paire au potentiel d'interaction et aux fonctions hydrodynamiques. L'application de cette équation au cas viscoélastique linéaire aboutit à une équation différentielle pour f*. Cette équation a été calculée par Batchelor *et al* [^{8,9}] et Lionberger et Russel [6] dans le cas de suspensions de sphères dures soumises à de hautes fréquences de sollicitation. Nous avons étendu ce calcul au cas le plus général d'émulsions de fluides viscoélastiques, sur tout le spectre de fréquences [¹⁰].

> Les fonctions hydrodynamiques ont été précédemment calculées dans le cas de suspensions de sphères dures [8,9,6]. Nous avons étendu ce calcul au cas le plus général d'émulsions de fluides viscoélastiques [10]; pour cela nous avons utilisé les expressions calculées par Palierne [4] pour le champ de déformation autour d'une inclusion de phase dispersée isolée dans une matrice infinie,

⁷ Wagner N.J. J. Coll. Int. Sci., 161, 169-181 (1993)

⁸ Batchelor G.K. et Green J.T. *J. Fluid Mech.*, 56, 375-400 (1972)

⁹ Batchelor G.K. J. Fluid Mech., 74, 1-29 (1976)

¹⁰ Dagreou S., Allal A., Marin G. et Mendiboure B. *Rheol. Acta*, sous presse (2002)

soumise soit à une sollicitation externe, soit à une force ponctuelle en son centre.

Le module de cisaillement complexe d'une émulsion viscoélastique présentant des interactions s'écrit finalement :

$$G^* = G^*_{\text{Palierne}} + G^*_{\text{Interaction}}$$

= $G^*_{\text{c}} (\omega) \frac{1 + 3\Phi H(\omega)}{1 - 2\Phi H(\omega)}$
$$- \frac{3}{20} \frac{kT}{R^6} \frac{\Phi^2}{\pi} \int \left[-W^* + r(1 - A^*) \frac{d}{dr} \left(\frac{\Psi}{kT}\right) \right] r^2 f^* g dr$$

Un traitement numérique est nécessaire à l'obtention de la solution de l'équation différentielle qui pilote les variations de $f^*(r)$. Nous utilisons pour cela la méthode des différences finies. Les valeurs numériques de G'_{interaction} et G''_{interaction} sont alors calculées à partir de l'équation 6, par intégration numérique.

3. Simulations numériques

Nous présentons ici les résultats obtenus à l'aide du modèle présenté ci-dessus. Nous nous intéressons aux cas d'émulsions de liquides de Newton et de suspensions de particules greffées dans une matrice viscoélastique.

3-1. Emulsions de liquides de Newton

Nous présentons ici l'allure des spectres mécaniques d'émulsions de liquides de Newton, obtenus par des simulations numériques à partir de l'expression de l'équation . La stabilité de ces émulsions est assurée par la compétition entre l'attraction de Van der Waals et la répulsion due à la présence de surfactif à l'interface huile/eau. Nous supposons ici que le surfactif est ionique, si bien que le potentiel d'interaction entre les inclusions de la phase dispersée peut s'écrire :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_{\rm VdW}(\mathbf{r}) + \Psi_{\rm el}(\mathbf{r})$$
avec: 7

$$\Psi_{\rm VdW}(r) = -\frac{A_{\rm H}}{6} \left(\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln\left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2}\right) \right) = 8$$

$$\Psi_{\rm el}(\mathbf{r}) = 32 \pi \varepsilon_0 \varepsilon \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 R \tanh^2 \left[\frac{zeV_0}{4kT}\right] \exp(-\kappa(\mathbf{r} - 2R)) \qquad 9$$

Dans ces expressions :

– A_H est la constante d'Hamaker.

- $\epsilon_0\epsilon$ est la permittivité diélectrique de la phase continue.

- e est la charge électrique élémentaire.
- z est la valence de l'électrolyte.
- $-\kappa$ est l'inverse de la longueur de Debye.

- V₀ est le potentiel électrostatique de surface.

La figure 1 présente le module de cisaillement complexe d'une émulsion dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 1.

	Fig. 1
Viscosité phase continue (mPas)	1
Viscosité phase dispersée (mPas)	1
Tension interfaciale (mN/m)	10
Fraction volumique (%)	30
Rayon moyen des gouttes (µm)	5
Intensité de la répulsion (J)	15000 kT
Portée de la répulsion (m)	2R/1500
Constante d'Hamaker (J)	2.5 kT

Tableau 1: Paramètres physiques de l'émulsion modélisée à la figure 1

Le comportement mécanique de cette émulsion est caractéristique d'un liquide viscoélastique. Le spectre présente, aux basses fréquences, une zone terminale où le caractère visqueux est dominant. Nous remarquons également l'existence d'une relaxation secondaire dans la zone terminale. Aux hautes fréquences, on observe un plateau élastique : l'émulsion se comporte alors comme un caoutchouc. Ce spectre comporte deux temps de relaxation : le temps de croisement t_c caractérise une relaxation aux temps courts ; la relaxation secondaire est observée à un temps t_{LF} plus long. Nous avons montré $\begin{bmatrix} 11 \\ 1 \end{bmatrix}$ que ces deux processus de relaxation sont gouvernés par les mouvements des gouttelettes de la phase dispersée. La relaxation aux temps courts peut être associée aux fluctuations de position des gouttes autour de leur position d'équilibre, alors que la relaxation basses fréquences est liée à un processus de diffusion.



Figure 1 : Spectre d'une émulsion modélisé

¹¹ Dagreou S., Thèse de Doctorat, Université de Pau (2001)

Nous montrons également que le profondeur du puits de potentiel a une influence importante sur l'ensemble du comportement mécanique de l'émulsion. Ce minimum détermine l'état d'équilibre, en termes de distance d'équilibre entre les gouttes ; il gouverne l'organisation spatiale de la phase dispersé : plus le minimum est profond, plus l'émulsion est fortement structurée.

3-2. Suspensions de sphères rigides dans une matrice viscoélastique

Ce paragraphe est consacré à la simulation numérique des résultats obtenus sur des suspensions de particules sphérique rigides, dans une matrice viscoélastique. Ce système modélise les polymères renforcés par des charges minérales sphériques et rigides.

Les interactions entre les particules rigides résultent de la compétition entre l'attraction de Van der Waals (équation 8) et la répulsion stérique, due à la présence, à la surface des particules, de chaînes de polymère adsorbées ou greffées. Le polymère libre peut être assimilé à un solvant θ pour le polymère de surface, et la forme analytique du terme d'interaction stérique est donnée par l'équation 10. Dans cette expression :

 $-\Gamma$ représente le nombre de chaînes de polymère présentes à l'interface, par unité de surface.

- L₀ est l'épaisseur de la couche de polymère à l'interface. L₀ = $l\sqrt{N}$, où l est la longueur du monomère et N le nombre de monomères de la chaîne.

$$\Psi_{st}^{\theta}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 4\pi R\Gamma kT \sqrt{\frac{\pi}{6}} L_{0} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mathbf{r}-2R}{L_{0}}\right)\right) \\ (\mathbf{r}-2R > L_{0}\sqrt{3}) \\ \pi R\Gamma kT L_{0} \begin{bmatrix} \frac{\pi^{2}L_{0}}{3(\mathbf{r}-2R)} \left(1 - \frac{\mathbf{r}-2R}{L_{0}\sqrt{3}}\right) \\ + 2\frac{\mathbf{r}-2R}{L_{0}} \left(1 - \ln\sqrt{\frac{3(\mathbf{r}-2R)^{2}}{8\pi L_{0}^{2}}}\right) - 5.235 \end{bmatrix} \\ (\mathbf{r}-2R < L_{0}\sqrt{3}) \end{cases}$$

$$10$$

La figure 2 représente l'allure du spectre mécanique telle qu'elle est prévue par le modèle statistique, pour une suspension de sphères rigides dans un liquide viscoélastique. Les grandeurs physiques caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.

	Fig. 2
Viscosité limite phase continue (Pas)	1500
Temps de relaxation terminal (s)	10-2
Fraction volumique (%)	10
Rayon moyen des gouttes (nm)	50
Intensité de la répulsion (J)	250 kT
Portée de la répulsion (m)	2R/10
Constante d'Hamaker (J)	0.1 kT

Tableau2:Paramètresphysiquesdelasuspensionmodélisée à la figure 2

Le spectre de cette suspension peut être décomposé en plusieurs zones caractéristiques :

- Aux plus hautes fréquences, le comportement de la suspension est déterminé par celui de la matrice. La présence des sphères rigides se traduit par un simple effet de renfort : la présence des charges a pour effet l'augmentation du module de cisaillement complexe.

- En diminuant la fréquence de sollicitation, on voit ensuite apparaître une zone de relaxation secondaire, qui se traduit par un épaulement sur le module d'élasticité G'.

- Puis, les deux courbes représentant le module de conservation et de perte, en double échelle logarithmique, deviennent parallèles, avec une pente de l'ordre de 0.75 : ce comportement est caractéristique d'un gel faible, formé par le réseau des particules et de leur chevelure de polymère, au sein de la suspension.

– Enfin, à des temps plus longs qu'un temps critique, on voit apparaître une zone d'écoulement.

L'étude de l'influence des différentes grandeurs caractéristiques de la suspension, sur les résultats prévus par notre modèle d'interactions, nous a permis d'interpréter le comportement rhéologique complexe de ce système en viscoélasticité linéaire [¹²]. Les comportements remarquables observés dans la zone correspondant à l'écoulement de la matrice polymère, sont un processus de relaxation, puis un comportement de gel faible, et enfin l'écoulement de la suspension proprement dit. La fréquence d'apparition du début de ce processus est liée au temps de diffusion des particules dans la matrice. La phase de structuration est, quant à elle, fortement liée à la répulsion stérique entre les particules.

¹² Dagreou S., Kasseh A., Allal A., Marin G. et Aït-Kadi A. *CJChE*, soumis



Figure 2 : Simulation du spectre d'une suspension de particules greffées dans un polymère

Notons enfin que ce comportement complexe de relaxation et d'organisation spatiale n'est pas prévu par le modèle de Palierne dans le cas de suspensions de particules rigides [11]; on peut donc en conclure que seule la prise en compte des interactions stériques, liées à la présence de chaînes de polymère à la surface des sphères rigides, permet de prévoir le phénomène de relaxation secondaire observé sur les polymères chargés.

4. Confrontation avec l'expérience

4-1. Emulsions de liquides de Newton

Nous avons réalisé des mesures sur des émulsions huile/eau, dont les fractions volumiques varient de 15 à 60%. Les interactions entre les gouttes dépendent de la nature et de la quantité de surfactif utilisé pour préparer l'émulsion.

La phase dispersée est du 2,2,4-Trimethylpentane $[(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3]$, ou Isooctane. Deux séries d'émulsions ont été préparées et stabilisées avec deux surfactifs différents : un surfactif non-ionique [OP(13OE)], et un surfactif anionique [SDBS]. Les émulsions sont agitées à l'aide d'un Ultra-Turrax T8 (IKA Labortechnik). Les mesures rhéologiques ont été réalisées au GEMICO (Ensic Nancy) à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée Rheometric Scientific RFS II, équipé d'une cellule double Couette.



Figure 3 : Spectre mécanique d'une émulsion isooctane/eau stabilisée avec du SDBS (Φ =50%) et comparaison avec le modèle

La figure 3 montre les résultats obtenus pour une émulsion contenant 50% d'isooctane, stabilisée avec le SDBS. Le comportement mécanique de toutes les autres émulsions est qualitativement le même. Les émulsions se comportent comme des liquides viscoélastiques, avec un caractère visqueux prédominant sur la majeure partie du spectre. Aux fréquences, les propriétés hautes élastiques deviennent prépondérantes. Le modèle de Palierne [4] ne décrit pas les propriétés observées en élasticité [11]. Par conséquent, la déformation des gouttes sous cisaillement ne peut expliquer les propriétés d'élasticité des émulsions de liquides newtoniens.

Comparons les résultats expérimentaux obtenus avec ceux prévus par notre modèle. Les interactions entre les gouttes d'huile sont le résultat de la compétition entre l'attraction de Van der Waals et de la répulsion électrostatique due à la présence de surfactif ionique. La figure 3 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux concernant l'émulsion à 50% stabilisée avec le SDBS, et ceux prévus par notre approche de mécanique statistique. Les résultats correspondant aux autres émulsions étudiées sont similaires.

Notre modèle ne permet pas de prévoir, de façon satisfaisante, le comportement viscoélastique linéaire d'émulsions de liquides de Newton. D'une part, les modules de conservation et de perte sont sousestimés par notre approche, d'une à deux décades. D'autre part, le modèle ne permet pas de prévoir l'existence du temps caractéristique hautes fréquences t_c. En fait, le comportement modélisé est celui d'une émulsion peu structurée, alors que les résultats expérimentaux montrent que ces émulsions se comportent comme des fluides très structurés, avec un minimum de potentiel profond. Malgré ces restrictions, nous pouvons remarquer que le fait de

prendre en compte l'existence d'interactions nonhydrodynamiques entre les gouttes d'huile permet de décrire le caractère élastique des émulsions [11].

4-2. Suspensions de particules de silice greffées

Les suspensions étudiées sont des suspensions de silice dans polystyrène particules de un monomoléculaire. Des chaînes de polystyrène ont été greffées à la surface des particules de silice, afin de créer entre elles des interactions de type stérique. La synthèse des particules de silice greffées, ainsi que celle du polystyrène qui constitue la phase continue, a été effectuée au Centre d'Etudes et de Recherches en Sciences et Ingénierie des Macromolécules (CERSIM), à l'Université Laval (Québec, Canada). La méthode de synthèse utilisée pour les particules de silice greffée est la méthode « polymerisation compounding » développée au CERSIM [12].

Par ce procédé de synthèse, on obtient des particules de silice « chevelues ». Ces particules greffées sont ensuite mélangées à du polystyrène monomoléculaire, également synthétisé au CERSIM, qui constitue la phase continue des composites ainsi obtenus. Le PS utilisé présente les caractéristiques suivantes, mesurées par GPC : $M_W = 120000$; $I_p = 1.2$.

Le mélange est réalisé mécaniquement, à 200°C. Nous utilisons un mélangeur à double vis Rheomix 90, commercialisé par la société Haake. Les mélanges ont été effectués de façon à obtenir des suspensions contenant respectivement 5, 10 et 20% en volume de silice.

Les mesures de spectroscopie mécanique sur les suspensions de silice greffée dans du polystyrène ont été réalisées au laboratoire, à l'aide du rhéomètre à déformation imposée Advanced Rheometric Evolutive System (ARES). Les équipages de plateaux parallèles de 25 mm de diamètre ont été choisis pour cette étude. Les spectres mécaniques ont été déterminés à la température de 180°C.

La figure 4 représente le spectre de la suspension à 10%, ainsi que les résultats prévus par le modèle. Nous montrons, figure 5, les spectres des trois suspensions, auxquels nous avons appliqué un facteur multiplicatif arbitraire, afin de faciliter la compréhension.



Figure 4 : Spectre mécanique de la suspension silice greffée/PS à 10% et modélisation



Figure 5 : Spectres mécaniques des 3 suspensions (un facteur multiplicatif arbitraire est appliqué)

Les suspensions contenant 5 et 10% de silice présentent un comportement similaire : on observe, aux basses fréquences, une zone de relaxation secondaire. Pour la suspension à 20%, il existe aux temps longs un plateau secondaire sur G'. Ces résultats montrent, en outre, que la fréquence de croisement est plus basse que celle observée sur la matrice pure. Cela peut être du à une plus faible mobilité moléculaire des chaînes greffées.

La figure 4 montre la comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle statistique, pour la suspension à 10%, en tenant compte de la diminution de mobilité moléculaire. Les résultats expérimentaux sont correctement prédits par le modèle. La forme de la relaxation secondaire, et en particulier l'échelle de temps à laquelle elle se produit, sont décrites de façon satisfaisante. Les mêmes remarques restent valables pour la suspension à 5%. Notre modèle ne permet pas de prévoir le comportement particulier de la suspension à 20%. Cela tient au fait que nous ne prenons pas en compte les phénomènes de percolation pouvant se produire à cette concentration.

Conclusion

Nous proposons une approche originale de la modélisation des propriétés rhéologiques de systèmes dispersés présentant, entre inclusions de la phase dispersée, des interactions non-hydrodynamiques fortes. Ce modèle repose sur une approche générale. Aussi est-il possible de l'appliquer à des systèmes de nature très différente, tant du point de vue des propriétés rhéologiques des phases en présence, que de la nature des interactions entre les inclusions de la phase dispersée. Nous présentons en outre une première confrontation de cette approche théorique avec des résultats expérimentaux. Cette confrontation nous permet de montrer les apports et les limites de notre modèle. Nous avons ainsi montré que le comportement des suspensions de sphères rigides dans un liquide viscoélastique était relativement bien décrit par notre modèle, mais qu'un travail supplémentaire était nécessaire pour décrire correctement les propriétés d'élasticité observées pour les émulsions de liquides de Newton.

Caractérisation rhéologique de morphologies co-continues dans des mélanges de polymères incompatibles

Frédéric Prochazka, Christian Carrot, Mickaël Castro, Caroline Celle, Jean-Charles Majesté

> Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, FRE CNRS 2396 Faculté de Sciences et Techniques, Université Jean Monnet 23, Rue du Docteur Paul Michelon 42023 SAINT-ETIENNE Cedex 2, France

Résumé :

Il est clairement montré que la morphologie est un paramètre déterminant pour contrôler les propriétés finales des mélanges de polymères incompatibles. Prédire la morphologie à partir des conditions de mélangeage est la prochaine étape nécessaire à la production de nouveaux matériaux performants. Même si le mélanges de polymères est un domaine qui attire de plus en plus les équipes de recherche académiques et industrielles, il n'existe toujours pas de théorie universelle capable de décrire l'évolution complète de la morphologie. En ce qui concerne l'inversion de phase et la co-continuité dans ces systèmes, quelques directions ont déjà été essayées avec plus ou moins de succès. Les effets de viscosité, de tension interfaciale et, plus récemment, d'élasticité ont été pris en compte et plusieurs modèles ont été proposés. Dans l'étude présentée ici, des mélanges de polystyrène et de poly(oxy-éthylène), de polystyrène et de polyéthylène, de poly(oxy-éthylène) et de poly(fluorure de vinylidène) ont été préparés dans un mélangeur interne pour une très large gamme de composition. La morphologie a été particulièrement étudiée à l'aide de dissolutions sélectives et de microscopie. Les caractéristiques rhéologiques et diélectriques ont été mesurées et ont mis en évidence l'influence très importante de la structure des mélanges sur leurs propriétés viscoélastiques. Ce travail a permis une meilleure compréhension des relations structures propriétés dans les mélanges de polymères incompatibles.

Mots-clé : Rhéologie, mélanges de polymères, microscopie, co-continuité

Abstract:

It's now well known that morphology is a major parameter to control final properties of immiscible polymer blends. Predicting this morphology from the mixing conditions is the next step to develop and produce new performing materials. Even if polymer blends is becoming a more and more interesting research area for industrial and academic point of view, there is not yet a universal theory describing the evolution of morphology of multiimmiscible phases systems. About phase inversion and co-continuity, some directions have already been considered: viscosity ratio, interfacial tension and, more recently, elasticity ratio have a drastic influence on the final morphology and some models have been proposed on these bases. In the present study, blends of polystyrene and polyethylene oxide, polystyrene and polyethylene, polyethylene oxide and polyvinylidenefluoride have been prepared in an internal mixer and studied in a wide range of compositions. Characterization of the morphology has been particularly investigated using different techniques like selective dissolution, Scanning Electronic Microscopy, Rheology and Dielectric Spectroscopy. Dynamic mechanical measurements on the samples have clearly shown the drastic influence of the morphology on the rheological properties. A model based on interfacial area evolution allow to explain the modification of the rheology in the low frequency range. This work has allowed to better understand the relationships between morphology and rheology and to go further in the comprehension of phase inversion process.

1. Introduction

Basés sur une technologie simple de transformation, beaucoup plus flexible et accessible que le synthèse chimique, les mélanges de polymères offrent une bonne alternative pour créer de nouveaux matériaux. Dans ce genre de matériaux, les propriétés finales sont très largement influencées par la morphologie des phases en présence. C'est pourquoi contrôler la morphologie est crucial pour la définition des performances.

Lors d'un cisaillement, la structure du mélange de polymères incompatibles change. Des inclusions de la phase minoritaire peuvent se déformer, casser ou coalescer. De plus, lorsque la fraction volumique de la phase minoritaire augmente, celle ci forme des structures beaucoup plus grosses jusqu'à l'obtention d'un agrégat macroscopique. A ce moment, il n'est plus possible de différencier la matrice de la phase dispersée : il y a co-continuité et l'inversion de phase peut se produire. La co-continuité peut se produire pour des faibles fractions d'une des deux phases, cela dépend uniquement de la structure de la phase dispersée. En effet, il faut une fraction d'environ 16 % pour que des sphères percolent alors qu'il en faut beaucoup moins dans le cas de structures plus allongées.

Dans cette étude, c'est la co-continuité qui a été particulièrement étudiée, notamment pour bien définir le point d'inversion de phase et confronter les résultats aux théories existantes. Différents mélanges ont été préparés dans de larges gammes de composition puis leurs morphologies ont été caractérisées par plusieurs techniques telles que la microscopie, la rhéologie, la dissolution sélective, etc. Finalement, les résultats montrent que l'on observe un domaine de co-continuité assez large plutôt qu'une seule composition pour laquelle l'inversion de phase est possible.

2. Théorie

Plusieurs approches théoriques ont déjà été développées afin de prédire le point d'inversion de phase. La plupart d'entre elles considèrent le rapport de viscosité des deux constituants du mélange. La première a été développée par Paul et al. [1] en se basant sur les observations de Avgeropoulos [2]. L'équation suivante décrit leur approche :

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \tag{1}$$

où ϕ_i et η_i sont respectivement les fractions volumiques et la viscosité à l'inversion de phase. Par la suite, le modèle a été généralisé aux viscosités dans les conditions de mélange par Miles et al. [3]. Ho [4] avance une relation basée sur les travaux d'Avgeropoulos ainsi que l'analyse de résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés :

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = 1.22 \left[\frac{\eta_1 \left(\dot{\gamma} \right)}{\eta_2 \left(\dot{\gamma} \right)} \right]^{0.29} \tag{2}$$

Plusieurs autres modèles différents ont été élaborés, par exemple celui de Metelkin et al. [5], basé sur le concept d'instabilités capillaires. On a le résultat suivant :

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} F(\frac{\eta_1}{\eta_2})$$
(3)

avec
$$F(\frac{\eta_1}{\eta_2}) = 1 + 2.25 \ln(\frac{\eta_1}{\eta_2}) + 1.81 [\ln(\frac{\eta_1}{\eta_2})]^2$$

Utracki [6] développe quant à lui un modèle basé sur la théorie de l'émulsion (mélange avec un rapport de viscosité loin de l'unité). On est au point d'inversion de phase lorsque la viscosité du polymère 1 (à φ_1) dispersé dans le polymère 2 est égale à la viscosité du polymère 2 (à φ_2) dispersé dans le polymère 1. A ce point, le rapport est égal à :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left[\frac{\Phi_m - \Phi_2}{\Phi_m - \Phi_1}\right]^{[\eta] \Phi_m}$$
(4)

Avec [η]: viscosité intrinsèque, Φ_m =1- Φ_c la fraction maximum d'empilement, Φ_c : fraction volumique critique de la percolation. Or pour une dispersion de billes sphériques, la théorie de percolation donne un ϕ_c =15.6%. Soit :

$$\Phi_2 = 0.5 [1 - \frac{\log(\eta_1/\eta_2)}{[\eta]}]$$
(5)

Une valeur arbitraire de 1.9 a été donnée à $[\eta]$ afin d'ajuster au mieux les résultats expérimentaux.

Le modèle d'Avgeropoulos prévoit le point d'inversion de phase de façon satisfaisante pour des rapports de couples proches de 1. Les modèles de Metelkin et Blekht ainsi que celui de Miles et Zurek surestiment la composition où apparaît l'inversion de phase pour un rapport de viscosité proche de 1. Utracki lui donne des résultats cohérents pour des rapports de viscosité éloignés de 1 ; pour des rapports proches de 1 l'écart observé provient de l'existence d'une distribution de taille de particules ovales plutôt qu'une simple dispersion sphérique.

Tous ces modèles prévoient que la phase la moins visqueuse aura tendance à être la phase continue. De plus, ils prédisent un point unique d'inversion de phase. Malheureusement aucun d'entre eux n'est capable de décrire tous les résultats expérimentaux de manière acceptable. Pour cette raison, des modèles prenant en compte l'élasticité, la tension interfaciale ou le nombre capillaire ont été proposés. Par exemple, Bourry et Favis [7] utilisent le rapport des modules élastiques ou des tan δ pour décrire leur point d'inversion de phase :

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{G'_2}{G'_1} \qquad (6) \qquad \qquad \frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{\tan \delta_1}{\tan \delta_2} \qquad (7)$$

Récemment Willemse et al. [8] ont développé un modèle basé sur le nombre capillaire critique mais celui n'est pas prédictif du fait de la nécessité de connaître les caractéristiques géométriques de la phase dispersée.

La difficulté à produire un modèle universel pour décrire l'inversion de phase ne provient pas seulement de la complexité du problème mais aussi de la difficulté à obtenir précisemment des résultats expérimentaux précis sur l'inversion de phase. C'est l'objet principal de ce travail.

3 Partie expérimentale

3.1 Préparation des mélanges

Trois types de mélanges incompatibles ont été préparés : polystyrène/poly(oxy-éthylène) polystyrène/polyéthylène, poly(oxy-éthylène)/poly(fluorure de vinylidène)

Tous les mélanges ont été préparés dans un mélangeur interne "polylab" de Thermo-Haake à 150°C, à une vitesse de rotation des pâles de 50 tours/minute ($\gamma = 25 \text{ s}^{-1}$) pendant 10 minutes. Une fois le mélange effectué, les échantillons sont retirés de la chambre et trempés dans l'azote liquide.

3.2 Dissolution sélective

Des échantillons d'environ 1 cm² pour une épaisseur et 1 mm sont découpés, pesés puis immergés sous agitation pendant 5 jours dans un solvant d'un des deux polymères du mélange. Ils sont ensuite séchés sous vide à 60°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La différence de masse avant et après la dissolution permet d'obtenir la quantité de polymère continu dans le mélange (la quantité de polymère qui appartient à une seule structure percolante macroscopique).

3.3 Microscopie Electronique à Balayage

Les échantillons dont une phase a été dissoute sont préparé par cryofracture et observés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type JEOL-JSM 840.

3.4 Rhéologie

Les mesures des viscosités et des modules G' et G'' ont été effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée, le SR5000 de Rheometric Scientific. Les mesures ont été faites en géométrie plan-plan sur des plateaux de 25mm de diamètre sous atmosphère inerte.

4 Résultats et discussion

L'objectif de cette étude n'est pas de proposer une nouvelle théorie capable de décrire les résultats expérimentaux obtenus mais plutôt de caractériser très précisemment le domaine d'inversion de phase et la co-continuité afin de bien comprendre ce phénomène. Généralement la mise en évidence des morphologies dans les mélanges se fait grâce à la microscopie électronique. Cette étude préliminaire a donc été effectuée et comme le montre la figure 1, différentes morphologies apparaissent selon la composition du mélange.



Figure 1 :Photographies MEB (x5000) d'un mélange polystyrène/poly(oxyéthylène) contenant (a) 50% de poly(oxyéthylène) et (b) 90% de poly(oxyéthylène) après dissolution du polystyrène.

Sur cet exemple (mélange polystyrène/poly(oxyéthylène), il est clairement visible que la morphologie évolue nettement en fonction de la composition. Sur le cliché (a), on observe parfaitement la structure cocontinue caractérisée par l'aspect d'éponge. Par contre, lorsque l'on a très peu de polystyrène (b), on observe des nodules sphériques dispersés dans la matrice. Cette technique correspond parfaitement à l'étude de la morphologie, elle comporte cependant quelques inconvénients. En effet il faut avoir un système de polymères qui ont chacun un solvant sélectif afin de pouvoir observer les deux phases en présence. De plus, il est difficile de différencier une structure parfaitement co-continue, d'une structure partiellement continue. C'est pourquoi il convient d'utiliser d'autres techniques complémentaires afin d'affiner la détermination du domaine critique.

La double dissolution sélective est l'outil parfait pour caractériser la morphologie d'un mélange de polymères incompatibles. Le fait de pouvoir extraire un des constituants sans modifier le second permet par un simple calcul de masse de remonter à la fraction de ce constituant qui appartient à une macrostruture accessible au solvant. C'est la fraction continue de ce polymère dans le mélange. On obtient alors une courbe présentée sur la figure2.



Figure 2 : courbes de continuité pour un mélange polystyrène/poly(oxyéthylène) en fonction de la composition en POE : (\Box) continuité du PS, (\odot) continuité du POE.

Comme on peut l'observer, cette courbe montre un large domaine de co-continuité, là où l'on pouvait attendre un seul point de croisement. De plus, la courbe n'est pas symétrique. La percolation du Polystyrène a lieu pour une composition plus faible que celle du POE (10% pour le PS, 17% pour le POE). Cette caractérisation a été effectuée pour tous les systèmes. L'inconvénient du système PS/PE est qu'il n'existe pas de solvant du PE qui n'affecte pas le PS, la moitié de la courbe de continuité n'est donc pas accessible. La comparaison de ces trois systèmes ne permet pas encore de conclure quant au paramètre déterminant pour la percolation d'une phase. Il est dificile à l'heure actuelle de différencier les effets de tension interfaciale, d'élasticité ou de viscosité. Cependant l'étude de mélanges de polymères de même nature mais de comportement rhéologique différent est en cours et devrait apporter des précisions importantes.

Une fois le domaine de co-continuité clairement défini, il est intéressant d'étudier le comportement rhéologique des mélanges dans ce domaine de composition. En effet, si les effets de morphologie de type inclusions sphériques dans une matrice sont maintenant très bien compris, il n'en est pas de même pour la co-continuité. La figure 3 présente le module élastique G' d'un mélange PS/PE dans plusieurs compositions. On remarque que pour certaines compositions (cercle noir) un plateau apparaît à basse fréquence et la courbe ne possède plus l'allure de celles des constituants purs.



Figure 3: Module élastique, G', en fonction de la fréquence pour un mélange PS/PE à différentes compositions.

En prenant en compte ces observations, le module élastique à basse fréquence a été tracé en fonction de la composition pour les différents mélanges. La figure 4 donne le résultat pour le système POE/PS.



Figure 4: Module élastique G', en fonction de la fraction de POE dans un mélange POE/PS à : (\Box) 0.01 rad/s et (\circ) 0.1 rad/s.

On distingue clairement sur cette courbe deux comportements distincts. Aux faibles compositions (en POE ou en PS), G' augmente jusqu'à un maximum qui semble dépendre de la nature du polymère. Ce phénomène est simplement du au fait que le nombre d'inclusions augmente, par conséquent l'élasticité de forme qui est associée à ces inclusions augmente elle aussi. Par contre la diminution du module élastique qui se produit ensuite est plus complexe. La superposition des courbes de co-continuité et de rhéologie (figure 5) permet de bien mettre en ce phénomène.



Figure 5: superposition des courbes de co-continuité et du module élastique à basse fréquence pour le système POE/PS.

Il est évident sur cette figure que les mixima de G' correspondent exactement à l'apparition de la cocontinuité. Il est possible d'expliquer cette variation de module élastique en fonction de la composition en considérant la variation de l'aire interface entre les deux polymères incompatibles. Aux faibles compositions, lorsque l'on augmente la fraction du polymères minoritaires, on augmente le nombre d'inclusions sans vraiment modifier leur taille :l'aire d'interface augmente et donc le module élastique aussi. A des compositions plus importantes, il y a apparition de la coalescence qui diminue l'aire d'interface et donc diminue l'élasticité. Cette description basée sur la compétition entre rupture et coalescence dans le domaine de co-continuité a déjà été décrite dans un autre papier par notre groupe de recherche [9].

5 Conclusion

Ce travail est une étape vers la compréhension des phénomènes qui régissent la percolation et l'inversion de phase dans les mélanges de polymères. Il a été montré que l'utilisation de techniques expérimentales complémentaires était le moyen idéal de mettre en évidence le domaine de co-continuité dans les mélanges incompatibles. La prochaine étape, déjà bien avancée, est le recoupement des résultats de systèmes différents de part la nature des polymères mais aussi de part leur différence de viscosité, d'élasticité et de tension interfaciale. L'objectif principal est l'établissement de règles universelles capables de décrire l'évolution de la morphologie dans ces systèmes.

6 Références

[1] Paul, D. R.; Barlow, J., *Polymer blends (or alloys)*. Journal Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C 18, 109-168 (1980)

[2] Avgeropoulos, G. N.; Weissert, F. C.; Biddison, P. H.; Böhm, G. G. A., *Heterogeneous blends of polymers, Rheology and morphology*, Rubber Chem. Technol. 49, 93-104 (1976)

[3] Miles, I. S.; Zurek, A., *Preparation, structure, and properties of two-phase co-continuous polymer blends*, Polym. Eng. Sci. 28, 796-805 (1988)

[4] Ho, R. M.; Wu, C. H.; Su, A.C., *Morphology of plastic / rubber blends*, Polym. Engng Sci. 30, 511 (1990)

[5] Metelkin, V. I.; Blekht, V. S., *Formation of a continuous phase in heterogeneous polymer mixtures,* Colloid J. USSR 46, 425-429 (1984)

[6] Utracki, L. A., On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends, J. Rheol. 35, 1615-1637 (1991)

[7] Bourry, D.; Favis, B. D., *Cocontinuity and phase inversion in HDPE/PS blends : influence of interfacial modification and elasticity*, Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics 36, 1889-1899 (1998)

[8] Willemse, R. C.; Posthuma de Boer, A.; Dam, J. V.; Gotsis, A. D., *Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model,* Polymer 39, 5879-5887 (1998)

[9] Carrot, C. ; Prochazka, F. ; Majesté, J.C. ; Dima, R., *Phase Inversion and Melt Elasticity of Polymer Blends*, European Polymer Blends, Lyon; 2002.

Rheology-Structure Relationship of a Model Nanocomposite: The Strain-dependent Reinforcement Factor

Julian Oberdisse and François Boué

Laboratoire Léon Brillouin, CEA/CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette

Résumé : Nous présentons une étude de la relation structure-rhéologie d'un système nanocomposite modèle. Notre système, une matrice de polymère avec des inclusions dures de nanosilice, n'est pas obtenu par malaxage, mais par voie physico-chimique. Ainsi, le matériau est formé à partir d'un mélange de solutions colloïdales de nanolatex et de nanosilice, par évaporation du solvant suivie de filmification. Nous avons étudié la structure de la silice au sein de la matrice par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, en fonction des paramètres physico-chimiques en solution (concentrations, pH, ...). Les spectres observés, passablement complexes, permettent la détermination d'un nombre d'agregation moyen de billes de silice. Ici nous essayons de corréler ce nombre d'agrégation avec les caractéristiques rhéologiques des échantillons, mesurées par extension uniaxiale et exprimées en termes d'un facteur de renforcement dépendant de la déformation.

Mots-clé : Nanocomposites, Reinforcement, Rheology, Small Angle Neutron Scattering

Abstract: A study of the rheology-structure relationship of a model nanocomposite material is presented. Our system, a polymer matrix with hard nanosilica inclusions, is not made by mechanical mixing, but by physicochemical manipulations. The resulting material is obtained by solvent evaporation followed by film formation of a mixture of nanolatex and nanosilica colloidal solutions. We have studied the structure of silica in the matrix by Small Angle Neutron Scattering, as a function of physico-chemical parameters (concentrations, pH, ...). The observed spectra, which are rather complex, allow for the determination of the average aggregation number of silica beads. In this article, we try to correlate this aggregation number with the rheological characteristics of the samples. The latter are measured by uniaxial extension and expressed in terms of a strain-dependant reinforcement factor.

1. Introduction

Elastomers filled with small and hard particles are of great importance for the rubber industry, where carbon black and silica are commonly used fillers. These improve the mechanical properties of polymeric material like the elastic modulus or resistance to abrasion [1].

In this article, we present some elements of a study of the relationship between the filler structure and the rheological properties of a model nanocomposite material. The system consists of (hard) nanosilica beads embedded in a soft polymeric matrix, which is itself formed from nanolatex particles. Strictly speaking, the matrix is an entangled melt and not a rubber, i.e. there are only transient junctions between chains. At the temperature of interest, however, the flow of the material is sufficiently slow and the observed reinforcement effects are sufficiently strong that our conclusions are nonetheless relevant for filled rubber as well.

Our system is solvent cast, i.e. it is controlled by physico-chemical manipulations in solution. This implies that no mechanical energy input is needed for its preparation. Other advantages are that the silicalatex-surface interactions are always the same, independent of the final structure of the filler in the matrix, and that the constituents, latex and silica particles, can be studied individually. The system has also a high contrast for Small Angle Neutron Scattering (SANS) experiments.

2. Experimental

2.1 Sample preparation

The starting components are aqueous colloidal suspensions of silica from Akzo Nobel (Bindzil 30/220, hereafter called B30) and nanolatex polymer beads (Rhodia). It is a core-shell latex of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) and Poly(butylacrylate) (PBuA), with a hydrophilic shell containing methacrylic acid. From the analysis of the form factors measured by SANS we have deduced the following radii R_o and polydispersities σ of a lognormal size distribution: $R_o = 76.9$ Å, $\sigma = 0.186$ (B30); $R_o = 138.9$ Å, $\sigma = 0.243$ (nanolatex). Colloidal stock solutions of silica and nanolatex are brought to desired concentration and pH, mixed, and degassed under primary vacuum in order to avoid bubble formation. Nanocomposite films are formed by evaporating the solvent at $T = 65^{\circ}C$.

2.2 Small Angle Neutron Scattering

Experiments have been performed at LLB on beamline PACE and at ILL on beamline D11, using standard configurations [2]. Data treatment has been done with a home-made program following standard procedures, with H₂O as calibration standard. For absolute intensities in cm⁻¹ the incoherent scattering cross section of H₂O was estimated from a measurement of the attenuator strength and of the direct beam with the same attenuator. The incoherent scattering background of the nanocomposite samples was subtracted by enforcing a high-q Porod (I = A q⁻⁴) behavior, which is known to be present from calibration measurements with individual silica beads.

2.3 Stress-strain isotherms

Samples of approximate dimensions $30 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ are brought to constant thickness using sandpaper. They are glued with commercial cvano-acrylate on both ends on emery paper, on which the clamps of the home made mechanical stretching apparatus are fixed. Samples are stretched up to rupture after a short thermalization time of about 30s. The deformation is controlled: the relative elongation $\lambda = L(t)/L_o$, where L_o is the initial length, is chosen to be exponential: $\lambda = \exp(\gamma' t)$ with $\gamma' = 0.0016 \text{ s}^{-1}$. This allows for a material test which is independent of the exact value of the initial length. The force $F(\lambda)$ is measured with a HBM Q11 force transducer, and converted to (real) stress inside the material σ . The film is supposed to deform homogeneously (which is true at least up to moderate elongations), and to be incompressible.

3. Data analysis

3.1 Small Angle Neutron Scattering

The scattered intensity I is measured as a function of the diffusion wave vector q. The full use of the information contained in I(q) would necessitate a detailed modelling of the stucture of the sample. In our case this includes not only the distribution of aggregation numbers in the silica aggregates, but also the interactions between silica aggregates, as well as their internal structure. Without precise modelling, the interpretation of the scattering curves is restricted to the average number of aggregation, which can be deduced from the known volume fraction Φ , silica bead volume V_{si}, and interaggregate structure factor peak position q_o [2]:

$$N_{agg} = \frac{\Phi}{V_{si}} \left(\frac{2\pi}{q_o}\right)^3$$
(1)

In the case of big aggregates, some indications on the compacity and the fractal dimensions within aggregates may also be obtained from I(q). In the appropriate range the intensity then scales as:

$$I \propto q^{-D_f}$$
 (2)

3.2 Stress-Strain Isotherms

Our analysis of the stress-strain isotherms $\sigma(\lambda)$ is based on the equation proposed by Einstein in 1905 for the viscosity η of dilute colloidal solutions (see [3]):

$$\eta = \eta_0 \, (1 + 2.5 \, \Phi + \dots) \tag{3}$$

Here η_0 is the viscosity of the solvent, and Φ is the volume fraction of the colloid. Many improvements of eq. (3) have been proposed, extending its range of validity to higher volume fractions, or to non spherical colloidal particles. Besides the quadratic term added to eq. (3), these extensions shall not concern us here. We wish to draw two conclusions from eq. (3). The first, established in the 1940's [4], indicates that we can transpose eq.(3) to elastomer reinforcement, by simply replacing η by Young's modulus E, or by the stress σ . The second conclusion, quite obvious, is that - *knowing* both η and η_o (or σ and σ_o) - eq.(3) can be inverted to calculate the a priori unknown reinforcement factor σ/σ_0 . The nice thing about this idea is that we can measure independently both the stress in the composite σ and the stress of pure latex films σ_0 . The reinforcement factor depends in general on the structure of the samples, i.e. on all the physicochemical parameters, and not only on Φ . As we will see later, it is also strain dependent. Therefore, the reinforcement factor seems to be an interesting rheological tool for studies of the evolution of the structure during deformation.

4. Results

4.1 The pH-dependence of the Silica Structure

We start with the structural analysis of nanocomposite films at fixed silica volume fraction ($\Phi = 5.0\%$), with different pH in solution before film formation. Three spectra out of a series are shown in Figure 1 in log-log presentation (pH 3.9, 7.0 and 9.1).



Figure 1: Intensity scattered from nanocomposite films (B30, Φ = 5.0%, pH 3.9, 7.0 and 9.1)

As one can see, the high-q part of the spectra superimpose quite well. This indicates that the basic building block (the silica bead) is identical in shape and concentration in the three cases. The second point is that the maximum of the intensity shifts to higher values at lower wave vectors q as the pH is lowered. Both observations are in line with the increase of the size of the aggregates formed by the silica. The corresponding aggregation number can be calculated according to eq. (1), and the results are reported in Figure 2. Note that the absence of an interaction peak (maximum) at pH 3.9 means that the aggregates are bigger than what can be observed with the spectrometer. A lower bound for N_{agg} of 5500 can nonetheless be estimated.



Figure 2: Average aggregation number in nanocomposite films (B30, Φ = 5.0%).

A different way of looking at the data in Figure 1 is to look at the slope of the (more or less) straight parts of the spectrum, and to make use of eq. (2). At basic pH, for instance, a power law decay proportional to q^{-1}



^{2.5} is observed over a rather small range in q, indicating non compact aggregates. As the pH decreases, the exponent increases slightly. At acid pH, finally, a qualitatively different power law behaviour, intensity being proportional to $q^{-3.8}$ over a large range, is observed. This scattering is close to a Porod behaviour (q^{-4}), and comes from big and compact aggregates.

4.2 The pH-dependence of the Reinforcement Factor

The rheological reponse of the nanocomposite samples (B30, $\Phi = 5.0\%$) as a function of pH is illustrated in Figure 3. We plot the reduced stress σ/σ_o , which we also call the reinforcement factor for reasons outlined in section 3.2.

Figure 3: Reduced stress as a function of rel. elongation λ for nanocomposite films (B30, Φ = 5.0%).

It is clear from Figure 3 that the value of the reinforcement factor of films made under basic conditions is about one and independent of strain. This means that there is very little reinforcement, and that the stress is essentially the one of the latex matrix. As the pH is decreased, however, the reinforcement factor increases considerably, up to more than twenty at low strains and acid pH. This high level of reinforcement is not maintained, and the reduced stress decreases rapidly with strain. In Figure 4 we plot the reduced Young's modulus E/E_o (which corresponds to the limit $\sigma/\sigma_o(\lambda \rightarrow 1)$) as a function of pH.



Figure 4: Reduced Young's modulus E/E_o (B30, Φ = 5.0%) as a function of pH.

4.3 A temptative parametrisation of the reduced stress

We present below a first attempt of a mathematical description the data, purely empirical. We consider

the reduced stress as defined above. In most of the cases, its variation with the elongation λ can be separated in four zones. We forget the first λ values (data not shown here) which are ill defined due to the uncertainty in the offset, for which all curves have been corrected. At small λ , some of the curves, corresponding to the largest reinforcement (acid ph or high silica fraction) are first increasing, and display a maximum. We believe that such maximum is meaningful, and can be explained by the building up of interactions between the silica aggregates, as will be detailed below. At larger λ in the case of such samples, and for all λ for the others, the curves are decreasing. Since at the largest λ all curves seem to reach a plateau, $\lim_{\text{large}\lambda} \sigma/\sigma_0$ (λ), we decide to treat this contribution as a base line.

It appears that a convenient way of estimating this contribution is to assume that if we subtract it from σ/σ_0 , the result is a power law at large λ . However in all cases of strong reinforcement it appears that this power law is not enough to describe the initial decrease at smaller λ . In practice it is convenient to fit the subtracted reduced stress as the sum of two power laws. This is shown in Figure 5 for the acid and the neutral sample already presented in Figure 3. For example, for the acid sample, $\sigma/\sigma_0(\lambda) \sim A$. $\lambda^{-11} + B$. $\lambda^{-2.4}$, and for the neutral one, $\sigma/\sigma_0(\lambda) \sim A$. $\lambda^{-10} + B$. $\lambda^{-2.3}$. Even if a double power law fit is here empirical, it illustrates that the decay region of reduced stress is composed of two domains.



Figure 5: Log-log plot, as a function of elongation λ , of reduced stress σ/σ_0 for acid and neutral sample (B30 silica, pH4 and 7, $\phi = 5\%$) shown in Figure 3, after subtraction of a base constant with λ permitting a fit to the sum of two power laws. For pH 4, σ/σ_0 (λ)~7.7 λ^{-11} + 2.11 $\lambda^{-2.43}$, and for pH 9, σ/σ_0 (λ)~2.4 λ^{-9} + 1.23 $\lambda^{-2.3}$.

For the basic sample, at the same $\phi = 5\%$, the fast initial decay is not observed, and the second decay is slower, with a lower power law, $\sigma/\sigma_0 (\lambda) \sim \lambda^{-1.75}$. But a similar two decay shape of the stress can be seen for larger ϕ . This is shown in Figure 6, for the series $\phi = 2.5\%$ to 15%, at pH9.



Figure 6 : Shifted log-log plots, as a function of elongation λ , of reduced stress σ/σ_0 for basic samples (B30 silica, pH 9 for increasing silica fractions $\phi = 2.5\%$, 5%, 7.5%, 10%, 12.5% and 15%), after subtraction of a base constant with λ permitting a fit to the sum of two power laws. The values of the base are given in the insert. They vary as 0.3 $(1 + 2.5 \phi + 14 \phi^2)$. All curves are shifted in log scale, i.e. multiplied by a factor listed in the inset.

For the full series, the base line has been chosen in order to yield a common shape at large λ , close to a power law. It is possible, at the same time, to choose the base line in such a way that it is proportional to a factor $1 + 2.5 \phi + 14 \phi^2$ [3].



Figure 7 : Inverse of the multiplicative factor given in Figure 6, as a function of ϕ , fitted by a linear variation $(0.04 + 6.8 \phi)$ or better by a quadratic one $(0.002 + 4.7 \phi + 13.7 \phi^2)$, shown on the plot.

Then, in log-log scale, it is possible to superpose at large λ the five different subtracted reduced stress, using a vertical shift (along the Y log axis). For the lowest ϕ , the decay is close to a single power law, of the order of $\sigma/\sigma_0 (\lambda) \sim \lambda^{-1.75}$. As ϕ is increased, one sees clearly the growth of an additional contribution at low λ . The variation of the superposition shift as a function of ϕ , is close to a linear, as shown in Figure 7.

5. Interpretation

From this behavior, we are tempted to propose the following interpretation, though it remains naive at this stage.

At very low λ , stress builds up from interaction between the large aggregates. If the latter were compact, the formation of large clusters would decrease the contact between clusters. On the contrary, if the clusters have a less compact structure - the opposite limit would be a ramified structure, or fractal for very large aggregation number probably not reached here, they maybe in contact for $\phi > 5$ to This creates a structure, close to the filler 10%. network proposed in earlier literature. In some cases, the number of contacts may grow in the first steps of the deformation, which would explain the maximum observed in some cases. A relation between the position if this maximum and the compacity of the aggregates will be proposed in a future paper [5]. The strong decay observed for strong initial reduced stress, correspond to the progressive destruction of this structure of aggregates. This can break the aggregates, leading to smaller aggregates, or at least it can lead to a more regular dispersion minimizing the contacts.

Once destruction of the filler structure is achieved, the interaction process at larger λ maybe different: for example, the different clusters slide between each other towards a more aligned arrangement. Such behavior could be common to all fraction ϕ at large λ . For small volume fractions, this smoother behavior is observed from the low λ on because the initial structure presents no inter aggregate connections (in other words, there is no percolation between clusters).

6. Conclusion

Our parallel observation of state of dispersion and rheology of model nano-composites shows clear correlation between structure and properties. The state of aggregation is precisely characterized ; we can control its variation over a wide range of aggregation number, using pH and silica fraction ϕ . The parameters which can be extracted from the stress-strain isotherms are well correlated with aggregation.

The elongation dependence can be factorized in a quasi-elastic matrix contribution (pure nano-latex) σ_0 times a reinforcement factor σ/σ_0 which becomes a constant at large deformation. The λ dependence of this reinforcement factor, or reduced stress can in turn be analyzed as the sum of this constant contribution (with a ϕ dependence of the Einsteintype $1 + 2.5\phi + 14\phi^2$) plus an additional term strongly decreasing with λ . The decay, for large ϕ , can be fitted to a strong power law (e.g. 10) at small λ , followed at larger λ by a smoother power law (e.g. 2), suggesting two successive processes during deformation. The first process will correspond to the destruction of connections between aggregates. Further work may largely benefit from discussions during this GFR Meeting.

References

[1] *Science and Technology of Rubber*; Mark, J.E.;Erman, B.; Eirich, F.R., eds; Academic Press: San Diego; 1994

[2] Oberdisse J., Demé B., *Macromolecules*, 35(4), 4397 (2002)

[3] Ahmed, S.; Jones, F.R. J Mat Sci, 25, 4933 (1990)

[4] Smallwood, H.M. *J Appl Phys*, 15, 758 (1944); Guth, E.; Gold, O. *Phys Rev*, 53, 322 (1938); Guth, E. *J Appl Phys*, 16, 20 (1944)

[5] Oberdisse J., submitted

Structure et comportement de suspensions Laponite – Polymères

P. Mongondry, J. F. Tassin, T. Nicolai

UMR CNRS 6120, Laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces Université du Maine, Faculté des Sciences

Résumé : La *laponite* est une argile de synthèse dont les faces se chargent négativement en solution dans l'eau. Une des caractéristiques de ces systèmes est de se présenter sous forme de gel fragile thixotrope. Nous avons étudié les processus de gélification sur une large gamme de concentrations, de forces ioniques et pour des temps suffisamment longs ainsi que les processus de restructuration du gel après l'application d'une contrainte. Afin de modifier les interactions entre les particules, nous avons également étudié des systèmes en présence de polymères susceptibles de s'adsorber sur les particules comme le polyoxyéthylène (POE). Nous avons établi que la présence de polymères ralentit très significativement la cinétique de gélification et que le comportement rhéologique est fortement modifié par la présence de pontage entre le polymère et les particules. Ce phénomène dépend de la concentration et de la masse molaire du POE.

Mots-clé : Laponite, argiles, suspensions, thixotropie, rhéométrie optique, agrégation,

Abstract: The laponite is a synthetic clay which has negative charges in water. One of the characteristics of these systems is that they are under the form of weak thixotropic gel. We studied the processes of gelification over a large range of concentrations and of ionic strengths for sufficiently long time as long as the restructuring processes of the gel after the application of a stress. In order to modify the interactions between the particles, we also studied systems in which polymers (polyethylene oxide), prone to adsorb themselves on the particles, were added. We concluded that, on the one hand, the presence of polymers significantly slows down the gelification kinetic and on the other hand, the rheologic behaviour is strongly altered by the crossover between PEO and particles. This phenomenon depends on the concentration and on the molar mass of the PEO.

1. Introduction

La *laponite* est une argile de synthèse dont les particules sont des disques d'environ 30 nm de diamètre et de 1 nm d'épaisseur [1,2]. En suspension dans l'eau, ces particules présentent des faces fortement chargées négativement[3]. Une des caractéristiques de ces systèmes est de se présenter sous forme de gel fragile thixotrope, pour des concentrations, des forces ioniques et des temps adaptés.

L'origine du phénomène de gélification fait actuellement l'objet de débats[4,5]. La formation du gel peut provenir d'interactions répulsives entre les particules de même signe, ce qui correspond selon les auteurs à la formation d'un verre [6]. Elle peut également être attribuée à la formation d'agrégats qui percolent, donc nécessairement à l'existence d'interactions faiblement attractives entre les particules [1,5].

L'objectif de ce travail est de préciser les conditions de formation du gel, en faisant varier les interactions, au travers de la force ionique et de la présence de couches de polymères adsorbées. Nous avons choisi d'utiliser du polyoxyéthylène, polymère hydrosoluble, non chargé, bien caractérisé et disponible commercialement sous forme de différentes masses molaires. La structure des suspensions ou des gels est ensuite appréhendée en présence d'un cisaillement.

Nous présentons dans ce papier les principaux résultats obtenus concernant la formation des gels sur des systèmes à l'équilibre mécanique étudiés par rhéométrie dynamique et diffusion de lumière , puis nous décrivons les comportements observés sous cisaillement par une technique rhéo-optique.

2. Structure et rhéologie des systèmes

2.1 Système Laponite seule

Le premier objectif de cette étude a été de mieux comprendre les origines de la gélification des suspensions se présentant initialement sous forme d'un liquide d'une viscosité peu supérieure à celle de l'eau, en associant différentes techniques (observations visuelles(fig.1), diffusion de lumière statique et dynamique, rhéologie classique et optique). Mourchid et al. proposent un diagramme

d'état de la Laponite en fonction de la force ionique et de la concentration [7]. L'étude de suspensions, couvrant une large gamme de forces ioniques (plus précisément de sel (NaCl) ajouté) et s'étendant dans un régime très dilué, nous a permis de construire un diagramme à temps long qui tient mieux compte des cinétiques d'équilibre de la Laponite (fig.2). En particulier, si on observe visuellement des suspensions diluées (0.1% en poids de laponite), avant été préparées depuis plusieurs mois, on remarque la formation d'agrégats très peu denses qui sédimentent lentement. Ce phénomène apparaît d'autant plus rapidement que la concentration en sel augmente (de quelques jours à quelques mois quand la force ionique passe de 2×10^{-1} à 10^{-3} M). Le fait de travailler à des forces ioniques élevées élimine ou atténue très fortement le problème de dégradation chimique des particules [8]



Fig. 1: Suspensions de Laponite de 15 à 0.5 g/L à 10^{-2} M NaCl.

Dans le régime de concentrations et de force ionique étudié, il n'existe pas de domaine où la suspension reste liquide sans sédimentation. La gélification apparaît d'un point de vue macroscopique lorsque les agrégats formés occupent tout l'espace. Nous en concluons donc à la formation d'un gel par agrégation (et non vitrification) dans ces systèmes.



Fig. 2 : Δ agrégats sédimentés; \bullet/\blacksquare gel homogène (\bullet dispersion directe dans la solution saline/ \blacksquare mélange après dispersion de la Laponite dans un solution sans sel)

2.2 Système Laponite-POE

Nous avons repris le même type d'étude en présence de POE qui s'adsorbe sur les particules et

modifie ainsi la nature des interactions interparticulaires.

2.2 1 Adsorption du POE

L'adsorption du POE sur les particules de Laponite a été réalisée pour différentes masses molaires de POE. La quantité de polymère adsorbée sur une particule est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique, par dosage du POE présent dans le surnageant après sédimentation des particules. Pour un POE de masse molaire 10 kg.mol⁻¹, l'adsorption maximale est proche d'1g de polymère pour 1g de Laponite.

2.2.2 Cinétique d'agrégation

La cinétique d'agrégation a été étudiée par deux techniques différentes. La mesure de l'intensité de la lumière diffusée est bien adaptée à l'étude des milieux dilués en particules, l'intensité croissant avec la masse des objets formés. Pour les milieux plus concentrés (0.5% et plus), la présence des interactions entre objets limite la croissance de l'intensité diffusée, par contre la formation du gel peut être étudiée par rhéométrie dynamique et une étude antérieure a montré l'existence d'un point de gel, où les modules dynamiques suivent une loi d'échelle en fonction de la fréquence. Nous avons particulièrement étudié l'influence de la force ionique et de la présence de polymères. A titre d'illustration, la figure 3a représente la croissance temporelle de l'intensité diffusée à $q = 5.47 \times 10^{-3}$ nm⁻¹ pour des suspensions contenant des quantités croissantes de POE. Il apparaît nettement que la présence de barrières stériquement répulsives diminue la cinétique d'agrégation. La figure 3b montre la croissance de G' et G" pour des suspensions à 1% avec ou sans POE. On confirme ainsi que l'augmentation des modules apparaît plus tardivement (1 décade de temps) en présence de polymères. De plus, l'encadré de cette figure montre que la croissance du module G' est plus lente en présence de POE.



Fig. 3a: cinétique de gélification avec un POE 10k par diffusion de lumière à petit angle.



Fig. 3b :Cinétique de gélification en rhéologie $I=5\times10^{-3}$ M, Laponite 10 g.L⁻¹ (POE 10 g.L⁻¹)

Nous en concluons donc que la couche de polymère adsorbé ne suffit pas à écranter totalement l'influence des interactions électrostatiques.

3. Système hors équilibre et rhéomètrie optique.

3.1. Restructuration du gel

Nous avons cherché à étudier l'influence d'un cisaillement sur la cinétique de gélification. Pour cela, après avoir formé un gel directement dans l'entrefer du rhéomètre, on procède à un cisaillement à un taux imposé de 600 s⁻¹, lorsque le module du gel atteint 6 Pa. On étudie ensuite la reformation du gel par rhéométrie dynamique. Quand on répète ce cycle, on observe que la cinétique de gélification est accélérée lorsque le système "vieillit", comme montré sur la figure 4.



Fig. 4 : Succession de cinétique de gélification suite à cisaillement sur une solution de Laponite 1%, 5×10^{-3} M NaCl

Ce phénomène peut s'interpréter par une destruction partielle des agrégats par le cisaillement. Cependant, si à aucun moment l'état natif de particules pratiquement isolées ne peut être obtenu, cette expérience montre que des cisaillements et des épisodes de reconstruction successifs modifient la structure des agrégats avant qu'une structure d'équilibre (évidemment liée aux conditions de cisaillement) n'apparaisse.

Afin d'évaluer très qualitativement la force des interactions entre les particules, l'échantillon sous forme de gel est soumis à un incrément de contrainte, pendant laquelle on s'intéresse à la déformation en fonction de la contrainte appliquée. On observe un domaine de comportement de type solide aux faibles contraintes puis la rupture du gel intervient par un processus de fracturation [9]. La force des interactions apparaît au travers de la contrainte de rupture qui diminue notablement en présence de polymères, alors que la déformation à la rupture est pratiquement inchangée (Fig. 5).



Fig. 5 : Test de rupture du gel par incrément de contrainte en présence ou non de POE.

3.2 Rhéomètrie optique

3.2.1 Résultats

La rhéométrie optique permet d'observer, à une échelle plus mésoscopique, la structure des systèmes sous cisaillement. Elle est possible car les systèmes utilisés présentent l'avantage d'être transparents. Les études sont effectuées sur un ROA (Rheometrics Optical Analyser) dans une cellule de Couette munie de deux fenêtres transparentes, le faisceau se propageant selon la direction neutre du cisaillement. Cet équipement permet de mesurer la biréfringence et l'angle d'orientation en présence d'un cisaillement.

L'évolution de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement, pour une suspension de Laponite à 1% en poids, sans ajout de sel, en présence de quantités croissantes de POE est représentée sur les Figures 6. Dans les conditions d'étude (vieillissement, concentration, force ionique) les systèmes sont des fluides et non des gels.

La biréfringence varie linéairement avec le taux de cisaillement pour les faibles concentrations en POE puis la pente devient plus faible pour les systèmes où la concentration en POE devient importante par rapport à la laponite (Figure 6a). Ce changement de comportement correspond à une transition entre un comportement Newtonien et rhéofluidifiant du point de vue de la rhéométrie optique, ce qui est confirmé par l'observation des courbes d'écoulement.



Fig. 6a : Biréfringence de système jeune (2jours) de Laponite (10 g/L) et de POE 100 000 g/mol en fonction du taux de cisaillement.



Fig. 6b : Angle d'orientation sur les mêmes systèmes en fonction du taux de cisaillement.

Cette transition s'accompagne d'une diminution de l'angle d'orientation, dont la figure 6b montre qu'elle intervient à des taux de cisaillement d'autant plus bas que la concentration en POE augmente. Cette diminution de l'angle d'orientation est attribuée à des agrégats de particules qui soit n'étaient pas présents dans des systèmes à plus faibles proportions en POE, soient possédaient une taille inférieure. L'étude de différents systèmes montre que plus la masse molaire du POE augmente, plus cette transition (aussi bien au niveau de l'angle que de la biréfringence) se déplace vers les faibles concentrations en POE.

3.2.2 Discussion

L'apparition de biréfringence dans ces suspensions est liée au nombre Peclet qui mesure le rapport entre les forces hydrodynamiques et les forces browniennes. Pour une disque de rayon r, il s'écrit

$$Pe = \frac{32\eta_s r^3 \gamma}{3k_B T}$$
(1)

Si on considère un taux de cisaillement de 1 s⁻¹, le nombre de Peclet est égal à 8.7×10^{-6} pour une particule de Laponite isolée. On en déduit donc que dans les taux de cisaillement utilisés, l'orientation d'une particule individuelle de Laponite n'existe pas. La biréfringence ne peut donc provenir d'une contribution intrinsèque liée à l'anisotropie optique d'une particule et à son orientation dans l'écoulement.

Les chaînes de POE utilisées présentent sous écoulement une biréfringence très faible en raison de concentrations faibles et/ou de temps de relaxation très courts (évidemment liés à la masse molaire). Ainsi, la contribution à la réponse optique ne peut être interprétée que par une biréfringence de forme, provenant de la déformation sous cisaillement d'agrégats de particules. Les études de diffusion de lumière ont montré que ces agrégats sont peu denses et qu'ils peuvent donc posséder des volumes significatifs, même avec des nombres de particules modestes.

Autrement dit, la biréfringence observée n'est due qu'à l'agencement des particules entre elles et à la déformation des agrégats sous cisaillement.

L'augmentation de la biréfringence par ajout de POE peut donc s'interpréter soit par une modification de l'état d'agrégation du système et la formation d'agrégats plus grands donc plus déformables à $\dot{\gamma}$ donné, soit par l'augmentation de la viscosité de la solution.

Nous avons donc tracé sur la figure 7 la biréfringence en fonction du produit $\eta_s \dot{\gamma}$ (pour un POE de masse 10000 où le changement de comportement intervient pour des concentrations suffisamment élevées). On constate que les données se superposent sur tout un domaine de concentration, ce qui montre que l'augmentation de viscosité de la solution est essentiellement responsable d'une dynamique rotationnelle plus lente des objets et, à ce titre d'une déformation plus forte. Par contre, on observe nettement qu'à 20% de POE, les agrégats formés possèdent une structure différente puisque l'augmentation de viscosité ne suffit plus pour normaliser les données. On note également que l'écart entre les concentrations est surtout marqué à bas gradient, ce qu'on peut interpréter par un phénomène de rupture des agrégats sous cisaillement à haut gradient. On constate d'ailleurs que l'angle d'orientation diminue plus lentement avec le taux de cisaillement dans ce cas.



 $\gamma x \eta_{PEO}$

Fig. 7: Normalisation de la biréfringence par la viscosité du milieu de suspensions jeunes de Laponite1% et de POE 10 000 g.mol⁻¹.

Ce changement de comportement peut s'interpréter par une phénomène de pontage de particules plusieurs par une même macromolécule. Ceci s'explique très bien pour les fortes masses molaires de POE (100 000 et plus). Par contre, pour les masses molaires plus faibles, le rayon hydrodynamique des pelotes de POE (~3 nm pour 10 000 g.mol⁻¹) n'est pas suffisant par rapport à celui des Laponites (~30 nm) pour expliquer le pontage entre particules. Pour les faibles masses molaires, ce phénomène intervient lorsque l'on passe du régime dilué vers le régime enchevêtré. On peut alors penser piéger des enchevêtrements entre particules pontées et former ainsi que agrégats de taille plus importante.

Conclusions

Dans cette étude, nous avons établi que les gels de laponite proviennent de l'agrégation des particules et que ce phénomène persiste lorsque ces dernières sont protégées par une couche de polymère adsorbé. Néanmoins, l'augmentation de la hauteur de la barrière énergétique répulsive, via soit la quantité de polymère adsorbé, soit la masse molaire ralentit la cinétique d'agrégation et de gélification.

Les études rhéo-optiques permettent de montrer que la structure des agrégats formés en présence de polymère dépend de la concentration. Des mécanismes de pontage pour les masses les plus élevées et de piégeage d'enchevêtrements pour les plus faibles sont proposés.

Références :

[1] Kroon, M.; Vos, W. L.; Wegdam, G. H. *Phys. Rev. E* 57, 1962.(1998)

[2] Morvan, M.; Espinat, D.; Lambard, J.; Zemb,
T. *Colloids Surf. A* 82, 193. (1994)

[3] Tawari, S.L.; Koch, D.L.; Cohen, C. J. Colloid Interface Sci. 240, 54 (2001)

[4] Cocard S., Nicolai T., Tassin J.F., *J. Rheology* 44, 585 (2000)

[5] Nicolai T., Cocard S., *Langmuir*, 16,8189(2000)

[6] Bonn D. et al, *Langmuir*, 15,7534(1999)

[7] Mourchid, A.; Delville, A.; Levitz, P. J. Chem. Soc. Faraday Discuss. 101, 275. (1995)

[8] Mourchid, A.; Levitz, P. *Phys. Rev. E.* 57, 5, 4887 (1998)

[9] F. Pignon, A. Magnin, J. M. Piau, J. Rheology 40, 573 (1996)

Rhéologie de nanocomposites de polypropylène

Frédéric Lortie et Christopher W. Macosko

Department of Chemical Engineering and Material Science - University of Minnesota421 Washington Av. SE, Minneapolis MN 55455 (USA)

Résumé : Dans ce travail, des nanocomposites polypropylène/Cloisite 20 ont été préparés à l'état fondu afin d'étudier leurs propriétés viscoélastiques. La rhéologie à l'état fondu est un moyen d'évaluer le degré de dispersion de l'argile dans le polymère à côté de mesures plus classiques de microscopie électronique et de diffraction des rayons X. La dispersion de l'argile se traduit par un plateau du module élastique G'. La formation d'un réseau tridimensionnel de lamelles à l'intérieur du polymère est vraisemblablement à l'origine de ce comportement non-Maxwellien observé à faibles fréquences. Les efficacités d'un mélangeur interne et d'un mélangeur type « twin-screw » ont ainsi pu être comparées par rhéologie à l'état fondu.

Mots-clé : rhéologie à l'état fondu, nanocomposite, polypropylène, SAXS

Abstract : Polypropylene/organoclay nanocomposites have been prepared by melt-blending in order to study their viscoelastic properties. The extent of dispersion of the clay inside the polymer can be evaluated by melt rheology beside more classical techniques like electronic microscopy and X-ray diffraction. The dispersion of the clay is related to the appearance of a plateau for the elastic modulus G'. This non-maxwellian behavior at low frequencies arises from the formation of a tridimensional network of lamellae inside the polymer matrix. The dispersive abilities of a internal mixer and a twin-screw mixer have been compared by melt rheology.

Introduction

Un grand intérêt est porté à l'heure actuelle sur les nanocomposites qui constituent une nouvelle classe de matériaux plastiques. La dispersion à l'échelle nanométrique de charges (silicates ...) dans une matrice polymère conduit à un renforcement notable de cette matrice. Le nombre de contacts interfaciaux entre le polymère et la charge est en effet beaucoup plus grand que dans le cas des microcomposites. Outre des meilleures propriétés mécaniques, les matériaux résultants présentent en général une plus grande imperméabilité, une meilleure résistance thermique et une bonne stabilité dimensionnelle.

Les charges utilisées sont en général des argiles lamellaires de type montmorillonite. Ces argiles sont constituées d'empilements de lamelles d'une centaine de nanomètres de long et d'une épaisseur de l'ordre 1 nanomètre. Les montmorillonites de étant hydrophyles, les ions résidant entre les lamelles sont en général remplacés par des molécules de tensioactifs afin d'augmenter la distance interlamellaire et de rendre l'argile plus compatible avec le polymère.

La préparation de nanocomposites à base de polypropylène (PP) reste un enjeu de taille. Ce polymère hydrophobe a en effet peu d'affinité avec les argiles. Il est donc nécessaire d'utiliser un agent compatibilisant tel qu'un polypropylène fonctionnalisé anhydride maléique (PPMA) [1]. L'importance industrielle du PP motive les recherches dans ce domaine.

Il existe plusieurs façon de préparer des nanocomposites, le but étant d'exfolier l'argile afin de disperser les lamelles dans la matrice. La préparation par mélange à l'état fondu semble la plus applicable au domaine industriel car elle se fait en absence de solvant.

La diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique à transmission (TEM) sont les méthodes les plus communément utilisées pour évaluer le degré de dispersion de l'argile à l'intérieur du polymère. La XRD permet de mesurer les distances interlamellaires : si le polymère est intercalé à l'intérieur des agrégats, les distances interlamellaires augmentent ; si les lamelles sont exfoliées à l'intérieur du polymère, le pic de diffraction disparaît. Cependant, l'absence de pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer qu'il y a exfoliation : le pic peut en effet être indétectable aux très petits angles ou pour des compositions avec des faibles taux de charge. Il est donc nécessaire de compléter l'étude par des clichés de TEM qui permettent de visualiser les lamelles dans le polymère et de déterminer leurs tailles respectives, leurs orientations et leurs degrés de dispersion dans la matrice. Une analyse d'images sur plusieurs zones de l'échantillon est cependant nécessaire pour obtenir un résultat quantitatif fiable.

Le groupe de Toyota met le premier en évidence les propriétés mécaniques des nanocomposites en montrant que le module en tension du nylon 6 double quand on disperse 2% de charges inorganiques dans la matrice [2]. Par la suite, Krishnamoorti montre, en mesurant le module élastique G' à l'état fondu de nanocomposites, que la dispersion des charges dans le nylon 6 s'accompagne d'un comportement non Maxwellien à faibles fréquences [3]. L'origine du plateau observé n'est pas encore bien élucidé.

Notre but est d'utiliser la rhéologie à l'état fondu en tant qu'outil de mesure de la dispersion des charges dans les polymères en complément des techniques de microscopie ou rayons X. Notre attention s'est portée sur les nanocomposites de polypropylène. L'étude des propriétés rhéologiques peut aussi apporter une meilleure compréhension du mécanisme de dispersion des argiles lamellaires dans les polymères.

Partie expérimentale

Matériels

Le polypropylène (Profax 6601, Basell) est utilisé directement sans séchage préalable. L'argile (Cloisite 20, Southern Clay) est séchée une nuit à 80°C sous vide avant le mélange. L'agent compatibilisant est un polypropylène fonctionnalisé anhydride maléique PPMA (Fusabond MZ109D, Dupont, f_m =1,33-1,7 fonctions/chaînes). Un antioxydant (Irganox 1010, Ciba) est ajouté afin de limiter la dégradation du PP. Les compositions indiquées dans cet article sont des pourcentages massiques.

Préparation des nanocomposites

Les conditions de préparation ont été optimisées à l'aide des mesures de rhéologie pour deux différents mélangeurs : un mélangeur interne Haake Rheomix 600 (20 cm³) et un mélangeur type « twin screw « DACA (5cm³). La température du mélange est fixée à 190°C pour une quantité d'antioxydant de 0,1 % en poids : l'intercalation du polymère dans l'argile étant un phénomène diffusif [4], il est nécessaire de travailler à la température la plus élevée possible.

Cependant, cette température est limitée par la dégradation du polypropylène. Un temps de mélange de 15 min est optimal pour les deux mélangeurs. La vitesse de rotation conseillée par les constructeurs est de 80 rpm pour le Haake et 100 rpm pour le DACA. Après refroidissement, les nanocomposites sont séchés une nuit à 80°C sous vide.

Caractérisations

Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les clichés de TEM ont été réalisés sur un JEOL 1210. Les échantillons sont préparés à l'aide d'un microtome équipé d'un couteau de verre et à température ambiante. Les tranches sont déposées sur des grilles en cuivre ou en nickel. Le contraste entre le PP et Cloisite 20 étant suffisant, aucun agent de contraste n'est utilisé.

Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La longueur d'ondes λ des rayons X est de 1,542 Å. La distance échantillon détecteur est fixée à 38 cm : cette distance permet de mesurer des distances entre lamelles comprises entre 8 Å et 100 Å environ. La distance interlamellaire d est calculée selon l'équation :

$$d = \frac{\lambda}{2\pi \sin(\frac{\theta}{2})} \tag{1}$$

où θ est l'angle de diffusion. Le temps d'acquisition est de 600s. Une détection bidimensionnelle permet de mesurer une éventuelle orientation des lamelles.

Rhéologie en mode oscillant

Les mesures de rhéologie sont effectuées sur un rhéomètre ARES II entre deux plateaux de 25cm à 180°C. Les disques sont préparés *in situ* ou dans un micro-injecteur DACA. Aucune différence n'a été constatée entre les deux méthodes de préparation. 15 min de relaxation entre les plateaux sont accordées aux échantillons avant toute mesure. Les modules élastique et de perte, G' et G'' sont mesurés dans la zone viscoélastique linéaire entre 100 rad/s et 0.01 rad/s. La reproductibilité des mesures est vérifiée pour chaque expérience.

Résultats et discussion

Les modules élastique et de perte G' et G'' ont été mesurés à 180°C respectivement pour le polypropylène, un mélange PP/Cloisite 20 90/10, et un mélange PP/PPMA/Cloisite 20 85/5/10 (figure 1). Le pure polypropylène présente à faibles fréquences un profil Maxwellien avec G' $\propto \omega^2$ et G'' $\propto \omega^1$. Le mélange PP/Cloisite 20 présente exactement le même profil que le pure PP. En parallèle, des mesures de SAXS sur cet échantillon indique une distance entre lamelles de 24,2 Å, la distance interlamellaire de Cloisite 20 étant de 23,6 Å. Il est donc vraisemblable qu'en l'absence de compatibilisant PPMA, Cloisite 20 n'est pas dispersé dans le PP. Ceci est confirmé enfin par des clichés de TEM montrant de gros agrégats d'argile à l'intérieur du polymère. Dans le cas du mélange PP/PPMA/Cloisite 20, 85/5/10, il apparaît un plateau à faibles fréquences pour G'. Un effet beaucoup moins important est noté pour G''. A plus fortes fréquences, la réponse rhéologique est comparable à celle du pure PP.



Figure 1 : modules G' et G'' pour un mélange PP/Cloisite 20 contenant 10% en poids de Cloisite 20 avec ou sans PPMA préparés dans le Haake (T=180°C)

Une distance interlamellaire de 30,3 Å est mesurée par SAXS sur le mélange PP/PPMA/Cloisite 20, ce qui indique clairement une intercalation du PP à l'intérieur des agrégats. Des clichés de TEM montrent des agrégats constitués en moyenne de 5 lamelles dispersés dans la matrice polymère. L'apparition du plateau à basse fréquence sur la mesure de G' semble donc être étroitement liée à la dispersion de l'argile dans le polymère. Si la réponse à hautes fréquences est dominée par la matrice, celle à plus basses fréquences est influencée par la charge. Afin de mieux comprendre l'origine de ce comportement non-Maxwellien, des mesures de G' ont été effectuées pour des taux croissants de Cloisite 20 sans PPMA (figure 2) et avec PPMA (figure 3). Sur la figure 2, il est possible de distinguer 2 régions. Pour des compositions massiques en Cloisite 20 comprise entre 0 et 15%, le profil de G' est Maxwellien; pour des concentrations massiques supérieures à 30%, un plateau à haut module apparaît sur une large gamme de fréquences. D'après des mesures de SAXS sur ces différents échantillons, il n'y a ni intercalation, ni exfoliation quelle que soit la composition en Cloisite 20. Le plateau observé pour des compositions supérieures à 30% ne correspond donc pas dans ce cas à la dispersion de l'argile dans le polymère.



Figure 2 : module élastique G' pour des mélanges PP/Cloisite 20 à concentrations croissantes en argile et préparés dans le Daca $(T=180^{\circ}C)$

En présence de PPMA (figure 3), il y a 3 régions distinctes sur le graphe G'= $f(\omega)$. Pour des taux en Cloisite 20 compris entre 0 et 2%, G' suit un profil Maxwellien. Pour des taux en argile compris entre 5 et 15%, un plateau dont la hauteur augmente avec la concentration en Cloisite 20 apparaît à faibles fréquences. Enfin, pour des compositions supérieures à 30%, la situation est comparable à celle de la figure 2 avec un plateau à haut module sur une large gamme de fréquence.



Figure 3 : module élastique G' pour des mélanges PP/PPMA/Cloisite 20 contenant 5% de PPMA et préparés dans le Daca (T=180°C)

cliché Un TEM une composition pour PP/PPMA/Cloisite 20 35/5/60 montre des gros agrégats lamellaires interconnectés (figure 4). Bien que non dispersées, les lamelles forment un réseau à l'intérieur du polymère. Il est donc raisonnable de penser que le plateau observé pour des taux de Cloisite 20 supérieurs à 30% est la signature de ce réseau. En l'absence de compatibilisant (figure 2), pour des taux en argile inférieurs à 30%, il n'y a pas de friction entre agrégats lamellaires. Pour des taux supérieurs à 30%, ces mêmes agrégats sont suffisamment concentrés dans la matrice pour former un réseau. En conclusion, pour des taux en Cloisite 20 supérieurs à 30%, la réponse rhéologique est dominée par les contacts entre agrégats non dispersés.



Figure 4 : TEM d'un mélange PP/PPMA/Cloisite 20 35/5/60

Les contacts entre lamelles semblent donc être à l'origine du comportement non-Maxwellien. Galgali et coll. ont émis la même hypothèse par des mesures de viscosité à cisaillement nul [5]. Fort de cet argument, il est alors possible d'interpréter les deux autres régimes de concentrations (figure 3). Pour les taux en Cloisite 20 inférieurs à 2%, il n'y pas de contact entre lamelles car l'argile n'est pas assez concentrée. Pour les taux en Cloisite 20 supérieurs à 5%, il y a percolation du réseau. Des frictions entre lamelles dispersées sont à l'origine du régime nonfréquences. Maxwellien à faibles Α même concentration en argile, la situation est différente en présence ou en l'absence de PPMA. En l'absence de PPMA (figure 2), les agrégats de Cloisite 20 n'étant pas dispersés, il n'y pas de contact entre lamelles pour des taux d'argile inférieurs à 30%. En présence de PPMA (figure 3), il y a contact entre lamelles dès 5% puisque ces lamelles sont dispersées dans le polymère : la percolation du réseau est possible à plus faible concentration. En conclusion, le domaine de concentration en argile $5\% \le \phi \le 15\%$ décrit la dispersion de Cloisite 20 dans le polymère. Le module au plateau G₀ est relié à la concentration en argile selon la loi d'échelle :

$$G_0 \propto \phi^{4,3} \tag{2}$$

D'après Piau [6], il est possible de relier le module au plateau à la dimension fractale D des agrégats à l'aide de la relation :

$$G_0 \propto \phi^{5/(3-D)} \tag{3}$$

ce qui donne D=1,83. Cette valeur est cohérente avec un réseau tridimensionnel de silicates aléatoirement dispersés dans la matrice. Dans le domaine de concentration en argile 5% $\leq \phi \leq 15\%$, la rhéologie est donc un outil de détection de la dispersion de Cloisite 20 dans le polymère. Il est par exemple aisé de comparer l'efficacité des deux mélangeurs utilisés pour préparer les nanocomposites. La composition PP/PPMA/Cloisite 20 90/5/5 a été préparée dans les deux mélangeurs Haake et Daca suivant les conditions données en partie expérimentale. D'après les mesures de modules à l'état fondu (figure 5), une meilleure dispersion est obtenue dans le mélangeur Daca. Les taux de cisaillement dans les deux mélangeurs étant comparables, la raison de cette différence n'est pas encore élucidée mais montre que les conditions de mélange influe fortement sur la qualité de la dispersion de l'argile. Le mécanisme de cette dispersion n'est certainement pas purement diffusif, les contraintes créées dans le mélangeur doivent participer à casser les agrégats et à exfolier les lamelles une fois le polymère intercalé dans l'argile en accord avec le mécanisme proposé par Paul [4].



Figure 5 : comparaison des mélangeurs Haake et Daca sur une composition en poids PP/PPMA/Cloisite 20 90/5/5 à T=180°C

Conclusion

Des nanocomposites polypropylène/ Cloisite 20 ont été préparés à l'état fondu. A côté des techniques de diffraction aux rayons X et de microscopie, la rhéologie des nanocomposites à l'état fondu est un test simple, rapide et fiable pour évaluer le degré de dispersion de l'argile dans le polymère . Le plateau observé à faibles fréquences sur le module élastique G' semble être la signature d'un réseau de lamelles dans la matrice. A faibles concentrations en argile, il n'y pas de contact entre lamelles et le module G' suit un profil type Maxwell. A fortes concentrations en argile, le degré de dispersion diminue et le module est dominé par des contacts entre agrégats non dispersés. Dans un domaine intermédiaire de concentrations en argile, l'évolution du plateau en G' traduit l'édification de ce réseau tridimensionnel de silicates. Une analogie peut être faite avec les dispersions colloïdales de silicates en solution [6]. Des travaux sont menés actuellement pour calculer un degré de dispersion d'après les mesures de module dans cette gamme de concentrations. Les efficacités relatives de deux différents mélangeurs ont ainsi pu être comparées par rhéologie à l'état fondu.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier General Motors pour leur support financier.

[1] Hasegawa, N., J. Appl. Polym. Sc., 67, 87-92 (1996)

[2] Usuki, A., J. Mater. Res., 8, 1174, (1993)

[3] Krishnamoorti, R., Chem. Mat., 8, 1728-1734, (1996)

[4] Fornes, T. D., Polymer, 42, 9929-9940, (2001)

[5] Galgali, G., Macromolecules, 34, 852-858, (2001)

[6] Piau, J-M., J. Rheol., 43, 305-314, (1999)

Comportement rhéologique d'un fluide modèle chargé de fibres courtes en cisaillement simple

M. Sepehr^(a), P.J. Carreau^(a), F. Bar^(b) et G. Ausias^(c)

a) CRASP, Département de Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Succ. Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada

b) ThermoRheo, 99 Route Versailles, 91160 Champlan, France

c) LG2M, Université de Bretagne Sud, Rue de St Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France

Résumé : Le comportement rhéologique d'une suspension modèle de fibres courtes dans du polybutène a été étudié en cisaillement simple aller-retour. Un des rhéomètres équipé d'un microscope optique a permis d'observer le mouvement des fibres pendant l'écoulement. L'évolution de la viscosité et des forces normales transitoires du composite en fonction de la déformation de l'échantillon a été mesurée. Cette évolution est liée aux mouvements et à l'orientation des fibres. Pour des suspensions concentrées, l'observation du mouvement des fibres a montré que celui-ci est limité par la présence des fibres voisines induisant des comportements macroscopiques particuliers en terme d'évolution de viscosité et de différences de contraintes normales.

Mots-clé : Rhéologie, fibres courtes, suspension concentrée.

Abstract: The rheological behavior of a model suspension of short glass fibers in polybutene has been studied under forward and reverse simple shear flow. One of the rheometers equipped with an optical microscope was used to observe the motion of fibers during shear flow. The variations of the transient viscosity and the normal force with deformation have been measured. The fiber motion and orientation for concentrated are restricted by the presence of neighboring fibers, leading to a particular macroscopic behavior in terms of viscosity and normal stress.

Introduction

Les composites thermoplastiques de fibres courtes sont une classe importante de matériaux haute performance qui comble l'écart entre les matériaux non-renforcés et ceux renforcés avec des fibres continues. Les propriétés mécaniques des pièces de composite fibres dépendent fortement du procédé de mise en forme et la rhéologie des suspensions de fibres joue un rôle fondamental pour optimiser ce procédé. Les fibres ajoutées aux thermoplastiques posent des problèmes supplémentaires pour décrire le comportement rhéologique du composite. Ils sont liés à l'orientation et la dégradation des fibres, aux interactions fibre-fibre et fibreparoi ou à la migration des fibres qui peut créer une concentration hétérogène dans l'écoulement. Les relations entre l'écoulement et l'orientation des fibres peuvent être étudiées à l'aide des rhéomètres et des observations en microscopie optique.

Les premiers travaux sur la mécanique des suspensions de fibres ont été effectués par Jeffery [1] et suivis par Batchelor [2], Cox & Brenner [3], Hinch & Leal [4] et plusieurs autres chercheurs, pour des systèmes très dilués. Des modèles tenant compte des interactions entre fibres sont apparus au début, pour les écoulements en élongation, pour des fibres alignées, dans des fluides newtoniens (Batchelor [5]) et non-newtoniens (Goddard [6]). Plus tard, Dinh & Armstong [7] ont proposé un modèle avec interactions, pour des fibres orientées aléatoirement dans un fluide newtonien. Suivant les travaux de Jeffery [1], Hand [8] et Giesekus [9], Lipscomb et al. [10] a proposé une équation constitutive pour des suspensions diluées de particules ellipsoïdes avec un grand rapport de forme. Sepehr et al. (en préparation) ont utilisé le modèle de Folgar-Tucker [11] et l'équation constitutive de Lipscomb en ajoutant un paramètre de glissement pour

décrire la déformation non-affine des écoulements des composites de fibres. Dans cette étude, seront abordés les problèmes liés aux mesures des propriétés rhéologiques des polymères chargés de fibres en solutions concentrées. Une observation de l'orientation des fibres effectuée à l'aide du RheoScope sur la suspension modèle, le polybutène chargé de fibres de verre, sera également présentée. Cette étude réalisée dans le plan de cisaillement sera complétée avec des observations en microscopie optique.

Expériences

A. Matériaux

Pour mieux pouvoir comprendre le comportement rhéologique des composites et l'effet de l'orientation des fibres, des suspensions modèles ont été préparées. Elles sont composées d'une matrice newtonienne et des mêmes fibres de verre courtes obtenues par la calcination d'échantillons de composite industriel du polypropylène fibres de verre courtes. La matrice newtonienne choisie est un polybutène (PB, Stanchem Indopol H100) avec une masse moléculaire de 920 g/mol, une densité de 0.89 g/ml et une viscosité de 22 Pa.s à 25°C. De plus, il n'est pas volatil à la température ambiante à laquelle les essais seront effectués. Les fibres de verre ont un diamètre moyen de 14 µm. Leur longueur nominale est de 500 µm, mais la longueur moyenne mesurée après être mélangé dans un mélangeur interne est de 260 µm. Le rapport de forme des fibres est donc $L/D\cong 20$. Le PB05 et le PB20 sont respectivement des suspensions de polybutène et de 4.3% et de 17.6% en masse de fibres de verre.

B. Mesures rhéologiques

Les expériences ont été effectuées avec des rhéomètres à contrainte imposée le RheoScope (ThermoHaake) et à déformation imposée l'ARES (Rheometric Scientific). Une géométrie de disques concentriques a été choisie et utilisée dans cette étude. Le diamètre des plaques utilisées est de 50 mm, et l'entrefer entre les deux plaques varie de 1.8 à 2 mm. La configuration de cône-plan n'est pas idéale pour des suspensions de fibres à cause de l'entrefer faible en comparaison avec la longueur des fibres. Malgré cela, pour une meilleure observation en microscopie sur le RheoScope, le plateau supérieur a été remplacé par un cône tronqué de 35 mm de diamètre avec un angle de 4° et l'entrefer est de 0.140 mm. Les essais ont été effectués à une température de 25°C pour ces composites à matrice polybutène.

C. Étude morphologique avec le RheoScope 1

Afin de mieux comprendre l'évolution de l'orientation des fibres dans ces systèmes chargés de fibres, une étude morphologique a été réalisée en parallèle avec des mesures rhéologiques. Le rhéomètre rotationnel RheoScope 1 est muni d'un microscope optique dont le montage est présenté à la figure 1. Le rhéomètre est constitué d'un mobile tournant qui sera mis en contact avec un échantillon préalablement disposé sur un plan de mesure inférieur en borosilicate, luimême vissé sur une plaque thermostatisée. Le microscope est inclus sous la cellule et il peut être déplacé selon le rayon de la géométrie rotative ce qui modifie l'épaisseur d'échantillon observé dans le cas du cône. Pour une observation de l'échantillon, une obturation est effectuée dans la plaque afin de laisser un champ d'observation assez large pour faire converger le faisceau de lumière. Le rotor supérieur avec une surface en inox 316L ou en titane est considéré comme un miroir optique permanent. La configuration du montage microscopique

impose que l'on traverse 3 mm de verre. Le microscope est donc équipé d'un objectif long frontal pour des grossissements de 5 fois qui permet un travail à 17 mm de l'échantillon pour une profondeur de champs de 13 μ m. La résolution permet de discriminer des particules supérieures à une dizaine de micromètres.



Figure 1 : Schéma de principe du microscope inséré sous la cellule cône-plan du RheoScope.

La qualité d'inertie optique et thermique du plan inférieur est un des points essentiels pour l'obtention d'une image microscopique sans artefact. Le borosilicate a permis de garantir une non-biréfringence. Une régulation homogène est garantie au dixième de degré près.

Le générateur de lumière excite un filament avec une puissance constante de 150 watts qui émet des photons principalement dans la gamme du visible. Le spectre de longueurs d'onde balayé est non homogène.

L'histogramme des longueurs d'onde montre que 40% des ondes générées sont comprises entre 500 et 570 nm. La source produit aussi des infrarouges qui sont immédiatement filtrés pour éviter le chauffage de l'échantillon observé. Le signal optique est récupéré sur une caméra CCD de 1/3 de pouce. Ainsi un signal digital de 680x420 pixels est exploitable pour des analyses d'images ultérieurement.

Dans l'étude effectuée, nous avons dû repérer la position du point de focalisation pour pouvoir interpréter correctement la position des fibres observées dans le champ de vitesse.

Résultats et discussion

A. Étude rhéologique

La figure 2 montre les données en démarrage (en géométrie plan-plan) pour la suspension modèle, PB20, pour deux valeurs de vitesse de déformation imposée, 0.1 et 5 s⁻¹. A la figure 2a, pour le premier essai positif à 0.1 s⁻¹, notez que le démarrage est très rapide et la viscosité atteint un maximum à une déformation de 10.





(c)

Figure 2 : Essais consécutifs en démarrage sur un même échantillon du PB20. (a) Viscosité en fonction de la déformation pour des essais consécutifs effectués à un taux de cisaillement égale à $0.1s^{-1}$; (b) Viscosité en fonction de la déformation pour des essais consécutifs effectués à un taux de cisaillement égale à $5s^{-1}$; (c) Première différence de contraintes normales en fonction de la déformation pour des essais consécutifs effectués à un taux de cisaillement égale à $5s^{-1}$; (c) Première différence de contraintes normales en fonction de la déformation pour des essais consécutifs effectués à une vitesse de cisaillement égale à $5s^{-1}$.

Le pic de viscosité est dû à la présence des fibres puisque le polybutène est newtonien. Au départ les fibres ont une orientation aléatoire, et sous un écoulement en cisaillement elles s'orientent dans la direction de l'écoulement. Le pic de viscosité est dû à la rotation et l'orientation privilégiée des fibres dans le plan de cisaillement. La plupart des fibres passent par un angle de 45° au sommet de ce pic (Laun, [12]) pour s'orienter dans le plan de cisaillement en arrivant au palier du régime permanent. Dans un second essai consécutif positif, une vitesse de

déformation positive a été immédiatement appliquée après le premier essai positif. On remarque qu'aucun pic de viscosité n'est observé et la viscosité atteint rapidement un pseudo-plateau avant d'atteindre le plateau du régime établi. Dans un (premier) essai consécutif négatif en démarrage, une vitesse de déformation négative a été immédiatement appliquée après l'essai positif. On note clairement que le premier plateau transitoire est au même niveau que celui du deuxième essai consécutif positif. Le premier plateau transitoire est attribué à la déformation nonaffine pour des fibres alignées dans la direction de l'écoulement. Ensuite un très grand pic de viscosité le suit à une déformation de presque 20. Ce pic de retour est dû au basculement de la plupart des fibres dans le sens opposé. Un même comportement a été obtenu pour les composites de polypropylène fibres de verre courtes (Carreau et al., [13]). Barbosa et al. [14] ont également obtenu un comportement similaire pour le PDMS chargé de fibres de nylon. Même si les fibres sont orientées en arrivant au plateau du régime établi de l'essai positif, mais elles ne sont pas totalement alignées dans le sens de l'écoulement. En changeant le sens de l'écoulement, les fibres se tournent avec un angle plus petit que 180° et elles se réorientent à nouveau dans le sens opposé. En continuant l'expérience dans la même direction et la direction opposée, comme on peut observer l'allure des courbes sont reproductibles. À une grande vitesse de déformation imposée (5 s⁻¹), les résultats de la figure 2b confirment l'allure des courbes pour l'écoulement de retour, mais le plateau transitoire ne peut être observé pour le second essai consécutif positif. La figure 2c présente un comportement peu

normal pour les différences de contraintes normales, $N_1 - N_2$. Pour le premier essai positif en démarrage, $N_1 - N_2$ atteint rapidement un plateau à un niveau différent de zéro. Ensuite à des déformations plus grandes que 10, un grand pic est observé et finalement $N_1 - N_2$ diminue à une valeur constante qui est identique à celle du premier plateau. L'amplitude de ce pic de contrainte normale est beaucoup plus grand que celui de la viscosité et plus décalé dans le temps. Ramazani *et al.* [15] reportent des résultats similaires. Le deuxième essai positif en démarrage montre un même comportement sauf que le pic disparaît. Pour un essai consécutif négatif en démarrage, N_1 - N_2 a une valeur négative avant l'augmentation et montre un petit pic positif, correspondant au pic de retour observé pour la viscosité avant d'atteindre une valeur de régime établi. Les valeurs négatives des contraintes normales sont attribuées à une déformation non-affine lors du changement de direction de l'écoulement. En changeant une autre fois le sens d'écoulement (le troisième essai positif), le même comportement est observé. Pour un quatrième essai sans changer le sens d'écoulement un comportement établi sans aucun pic est observé. Une suspension semidiluée, le PB05, montre un comportement similaire avec des amplitudes de pic et de pic de retour plus faibles que celles du PB20. La figure 3 présente les résultats normalisés en démarrage en fonction de la déformation pour le PB05 et le PB20 à de différentes vitesses de cisaillement. Pour démontrer la reproductibilité, plusieurs résultats d'une même vitesse de déformation ont été reportés dans ces graphiques. La figure 3a montre la viscosité réduite des essais de retour pour le PB05. On remarque que les pics de retour se produisent dans une même plage de déformation de 35, à une déformation plus élevée que celui du PB20. Les deux différents niveaux entre le pseudo-plateau et le plateau du régime établi respectivement avant et après le pic de retour dus à la déformation nonaffine disparaissent dans le cas d'une suspension moins concentrée. La figure 3b montre la viscosité réduite des essais de retour pour le PB20. On peut constater que les pics de retour se situent dans une même plage de déformation, et leur amplitude diminue avec la vitesse. On pourrait donc supposer qu'un seul mécanisme domine au niveau du pic de retour, le basculement des fibres dans le plan de cisaillement. La figure 3c montre la viscosité réduite des deuxièmes essais positifs pour le PB20. On peut remarquer qu'une courbe maîtresse peut être tracée dans laquelle la transition entre le pseudo-plateau et le plateau du régime établi se situe à une déformation de 0.1 quelle que soit la vitesse de déformation imposée.





Figure 3 : Résultats normalisés des essais consécutifs en démarrage sur des échantillons du PB05 et du PB20 à de différentes vitesses imposées de 0.1 à 10s⁻¹. (a) Viscosité réduite en fonction de la déformation pour des essais de retour sur le PB05 ; (b) Viscosité réduite en fonction de la déformation pour des essais de retour sur le PB20 ; (c) Viscosité réduite en fonction de la déformation pour des deuxièmes essais positifs sur le PB20 ; (d) Force normale réduite en fonction de la déformation pour des essais de retour sur le PB20.

La figure 3d présente la force normale réduite en fonction de la déformation pour des essais de retour. Les pics de force normale se situent dans une même plage de déformation quelle que soit la vitesse de cisaillement.

B. Étude morphologique

La figure 4 montre des échantillons du PB20 observés à l'aide du microscope optique du RheoScope avec une géométrie cône-plan. Dans cette figure on observe l'échantillon à une position radiale de r = 11 mm et une épaisseur de z = 0.060 mm dans un entrefer local de h = 0.80 mm. Les fibres les plus distinctes sont celles les plus proches de la paroi fixe voisine du microscope. La figure 4a présentant un échantillon non-cisaillé du PB20 montre les fibres réparties de façon aléatoire. Sur le RheoScope, lors d'un cisaillement en transitoire des suspensions concentrées, dû aux forces hydrodynamiques, les fibres commencent à bouger et suivre l'écoulement.

Elles tournent avec une période très courte pour les fibres les plus courtes (jusqu'à une longueur de 50 μ m) et une période plus longue pour les plus longues fibres. Les courtes fibres ne s'arrêtent pas de tourner dans une suspension semi-diluée aussi bien

que dans une suspension concentrée. Dans une suspension semi-diluée, elles tournent avec une période plus ou moins longue qui dépend au rapport de forme des fibres et leur concentration dans le système. Tandis que dans une suspension concentrée, sous l'effet d'encombrement des voisines, les fibres s'alignent suivant les lignes du courant. Comme les fibres sont des fibres rigides orientées selon des lignes de courant courbées, il existe donc un certain angle entre ces dernières et les fibres. La figure 4b présente l'échantillon du PB20 cisaillé en fluage à une contrainte imposée de 10 Pa pendant 1000 secondes au niveau du plateau du régime établi. Lors de cette étude, deux couches du matériau avec deux comportements de fibres ont été remarquées. Un effet de paroi existe dans la couche proche de la paroi inférieure sur les fibres. Elles peuvent rester collée à la paroi ou bouger à une vitesse inférieure au champ de vitesse appliqué. Les fibres les plus distinctes dans l'image 4b sont les fibres proches de la paroi inférieure et comme on peut le constater, elles ne sont pas orientées tandis que la plupart des fibres situées au cœur de l'échantillon sont alignées dans le sens de l'écoulement. En arrêtant le cisaillement et en le reprenant immédiatement dans la direction opposée, le réseau de fibres orientées formé lors du cisaillement précédent doit se réorienter dans le sens de l'écoulement en retrouvant son image miroir. À cause de ce réseau, les fibres se basculent difficilement dans la suspension concentrée et c'est pourquoi un premier pseudo-plateau est observé avant le pic de retour.



(a) PB20 non-cisaillé



(b) PB20 au niveau du plateau du régime permanent

Figure 4 : Échantillons du PB20 observés à l'aide du microscopie optique du RO1 avec un objectif de X5. (a) PB20 non-cisaillé; (b) PB20 cisaillé en fluage à une contrainte de 10 Pa pendant 1000 secondes au niveau du plateau du régime établi.

À une concentration moins élevée, au niveau des pics de retour, indépendamment du réseau de fibres moins dense formé, les fibres se réorientent dans le sens de l'écoulement en retrouvant leurs images miroirs. C'est pourquoi les deux niveaux de plateaux dus à la déformation non-affine disparaissent pour les suspensions semi-diluées. Au niveau d'une déformation de 20 pour le PB20, le pic de retour, les fibres se basculent dans le plan de rotation avec chaque changement de direction du cisaillement. Après le pic de retour l'écoulement est redevenu quasi-affine et le nouveau réseau de fibres suit l'écoulement avec une viscosité à un niveau du plateau du régime établi. Cette explication est aussi valable dans le cas où le sens du cisaillement ne serait pas changé dans un essai consécutif à de faible contrainte ou vitesse de déformation.

Conclusion

L'utilisation de fibres courtes en suspensions concentrées dans les thermoplastiques industriels est courante. La présence de ces fibres provoque des comportements rhéologiques complexes. Leur mouvement dans les écoulements est difficile à étudier car il faut travailler en température et parce que le matériau est opaque. Cette étude sur un fluide modèle transparent et fluide à température ambiante a permis d'observer les mouvements des fibres et mesurer les caractéristiques rhéologiques à l'aide d'un rhéomètre équipé d'un microscope optique. Les observations en suspensions concentrées montrent que la rotation d'une fibre est ralentie ou bloquée par les fibres voisines. Le lien entre la rotation des fibres et la mesure de pics a été clairement établi.

Les essais transitoires ont été effectués dans la direction d'aller et de retour. Les allures des courbes de viscosité et de différence de contraintes normales mesurées sont les mêmes que celles mesurées pour des thermoplastiques chargés [13], excepté pour le premier pic aller qui est directement fonction de l'état d'orientation dans l'échantillon initial. Ceci nous amène à penser que les mouvements de fibres dans les composites industriels sont semblables. L'étude dynamique de l'orientation des fibres effectuée à l'aide du RheoScope 1 est réalisée dans le plan de cisaillement seulement, donc une étude complémentaire dans le plan de vorticité doit être effectuée sur les composites du polypropylène à l'aide des microscopes optique et électronique à balayage.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre du programme de collaboration de France-Québec.

Références

[1] Jeffery G.B. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proc. R. Soc. London*, Ser. A 102, 161-179 (1922).

[2] Batchelor G.K., 1970. The stress system in a suspension of force-free particles. *J. Fluid Mech.* 41, 545-570 (1970).

[3] Cox R.G. and H. Brenner, 1971. The rheology of a suspension of particles in a Newtonian fluid. *Chem. Eng. Sci.* 26, 63-95 (1971).

[4] Hinch E.J., & L.G. Leal. Constitutive equations in suspension mechanics, Part 1. General formulation. *J. Fluid Mech.* 71, 481-495 (1975).

[5] Batchelor G.K., The stress generated in a nondilute suspension of elongated particles by pure straining motion. *J. Fluid Mech.* 46, 813-829 (1971).

[6] Goddard J.D. Tensile behavior of power-law fluids containing oriented slender fibers. 1978, *J. Rheol.* 22, 615-622 (1978).

[7] Dinh S.M. et R.C. Armstrong, A rheological equation of state for semi-concentrated fiber suspensions. *J. Rheol.* 28 (3), 207-227 (1984).

[8] Hand G.L. A theory of anisotropic fluids. J. Fluid Mech. 13, 33-46 (1962).

[9] Giesekus H. Elasto-viskose flüssigkeiten, für die in stationären schichtströmungen sämtliche normalspannungskomponenten verschieden gross sind. *Rheol. Acta* 2, 50-62 (1962).

[10] Lipscomb G.G., M.M. Denn, D.U. Hur et D.V. Boger. The flow of fiber suspensions in complex geometries. 1988, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 26, 297-325.

[11] Folgar F. et C.L. Tucker III, 1984. Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions. *J. Reinf. Plast. Compos.* 3, 98-119 (1984).

[12] Laun H.M. Orientation effects and rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics. *Colloid & Polymer Sci.* 262, 257-269 (1984).

[13] Carreau P.J., M. Sepehr, G. Ausias. Rheological properties of concentrated fiber suspensions in polymers. *PPS18, Portugal* (2002).

[14] Barbosa S.E. Flow reversibility study of fiber model suspensions. XIIIth International congress on Rheology, Cambridge, UK (2000).

[15] Ramazani A., A. Ait-Kadi et M. Grmela. Rheological modeling of short fiber thermoplastic composites. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 73, 241-260 (1997).
Etude physico-chimique et rhéophysique de deux argiles bentonitiques

S. Laribi¹, J-M. Fleureau¹, J-L. Grossiord², N. Kbir-Ariguib³

 ¹Ecole Centrale Paris et CNRS UMR 8579, 92295 Châtenay-Malabry, France
 ²Laboratoire de physique Pharmaceutique, UMR CNRS 92296 Châtenay-Malabry, France
 ³ Institut National de la Recherche Scientifique et Technique, BP.95-2050 Hammam-Lif, Tunisie.

Résumé : La présente étude traite de la caractérisation physico-chimique et rhéophysique de deux argiles bentonitiques. La première est très répandue dans le monde, c'est une argile riche en smectite contenant de l'illite, la deuxième est la bentonite du Wyoming qui est la plus utilisée dans le domaine des boues de forage pétrolier.

Les résultats de cette étude nous ont permis de suivre la dispersion des agrégats et de corréler les différences observées dans le comportement rhéologique des deux argiles avec les différences dans leurs structures minéralogiques.

Mots-clé : Argile, bentonite, smectite, illite, rhéophysique, physico-chimie.

Abstract: The present study deals with the physico-chemical and rheophysical characterization of a smectite rich clay (very widespread in the world) and of Wyoming bentonite taken as reference, because of its great use as the drilling fluid in the civil engineering activities. The aim is to correlate the rheological behaviour of the smectite aqueous suspensions with their physico-chemical characteristics. The results of this study enabled us to follow the dispersion of the aggregates and to correlate the differences observed in the rheological behavior of the two clays with the differences in their mineralogical structures.

1. Introduction

Les argiles, et notamment leur suspension dans l'eau, sont abondamment utilisées dans l'industrie (pharmaceutique, cosmétique, chimique, de géologie sédimentaire...) et notamment dans les activités de génie civil (la préparation des boues de forage pétrolier). Pour cette dernière, application visée par le présent travail, les suspensions aqueuses d'argile doivent présenter des propriétés rhéologiques bien spécifiques : thixotropie, seuil d'écoulement... L'objectif de cet article est d'étudier la thixotropie des suspensions d'argile concentrées et de réaliser une étude rhéophysique à l'aide d'un rhéomètre couplé à un microscope optique afin de suivre la dispersion des agrégats...

Donc, dans un premier temps, nous allons réaliser une caractérisation physico-chimique de deux argiles bentonitiques afin de connaître leur composition minéralogique et dans un deuxième temps si possible, de corréler les différences observées dans le comportement rhéologique avec les différences dans leurs structures minéralogiques.

La première argile étudiée est très répandue dans le monde : il s'agit d'une argile riche en smectite

contenant de l'illite, la deuxième est la bentonite du Wyoming qui est la plus utilisée dans le domaine des boues de forage pétrolier.

2. Matériaux

L'argile riche en smectite provient du gisement de Jebel Om El Khecheb dans le bassin de Gafsa au sud-est de la Tunisie. Elle sera notée dans la suite CHab à l'état brut et CHap à l'état purifié.

La bentonite du Wyoming est commercialisée sous la réf : MILGEL^R NT, elle sera notée dans la suite Wb à l'état brut et Wp à l'état purifié.

Après concassage et quartage, les échantillons ont été broyés à l'aide d'un broyeur en agate puis tamisés à $100\mu m$. Une partie des argiles a été purifiée par échange sodique selon les méthodes classiques [1], leur granulométrie est maintenue inférieure à $63\mu m$.

Les bentonites sont des argiles smectiques naturelles et elles sont constituées d'une succession de plusieurs feuillets ; le feuillet élémentaire comprend une couche octaédrique (renfermant six cavités octaédriques MO₄(OH)₂ par maille occupées par des atomes d'aluminium de fer ou de magnésium) entourée par deux couches tétraédriques (renfermant quatre sites tétraédriques (SiO₄) par maille, occupés tous par des atomes de Si).; l'épaisseur du feuillet est de l'ordre de 10Å.

Pour ce type d'argile, il existe des substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique $(Si^{4+} par Al^{3+})$ et/ou dans la couche octaédrique $(Al^{3+} par Mg^{2+}, Mg^{2+} par Li^{+})$.

Ces substitutions conduisent à un déficit de charge qui sera comblé dans l'espace interfoliaire par des cations compensateurs hydratables ce qui offre la propriété à l'argile de se disperser et de gonfler dans les solvants polaires tels que l'eau.

3. Préparation des suspensions argileuses pour les mesures rhéologiques et rhéophysiques

Les suspensions sont préparées en ajoutant la quantité désirée de l'argile purifiée à de l'eau distillée puis elles sont dispersées par un agitateur rotatif (Heidolph). Après une nuit d'agitation, les solutions sont laissées reposer pendant 5 jours jusqu'à la mesure rhéométrique.

4. Techniques expérimentales et appareillage

Les diffractogramme de rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre Philips automatisé PW1710 comportant une anticathode de cuivre (λ CuK_{α} =1.54040Å-1.54438Å) sous une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA. La zone angulaire choisie pour les enregistrements est comprise entre 2 θ = 2° et 2 θ = 30°, elle est balayée à une vitesse de 2°/min.

Les échantillons ont été préparés de deux manières différentes :

- échantillons en poudre : l'échantillon d'argile séchée, broyée et tamisée est placé directement dans un porte échantillon ; le diffractogramme obtenu fait apparaître les réflexions (001) et les bandes (hk0).

- échantillons orientés: Ces échantillons sont réalisés par un dépôt direct de suspension diluée d'argile (purifiées CHap et Wp, traitées à l'éthylène glycol : CHa(EG) et W(EG) et cuites à 550°C : CHa(550°C) et W(550°C))sur une lame de verre dépolie et séchée à l'air libre.

Les spectres d'infrarouge ont été enregistrés entre 4000 et 350 cm⁻¹ à l'aide d'un appareil type PERKIN-ELMER FT-IR SPECTRUM 1000.

Les échantillons ont été étudiés sous forme de pastille auto-cohérente par mélange de KBr et de 1% d'argile.

Le dosage des éléments majeurs dans les deux argiles a été effectué par absorption atomique au moyen d'un spectromètre PERKIN ELMER 560.

Les capacités d'échange ont été mesurées par la méthode de dosage par le complexe éthylène diamine de cuivre $Cu(EDA_2)^{2+}$.

Les surfaces spécifiques totales ont été mesurées par adsorption d'éthylène –glycol.

L'appareillage utilisé pour les mesures rhéomètriques sont le rhéomètre RS 100 et le RhéoScope 1 de THERMO-HAAKE.

L'avantage de ce dernier est qu'il nous permet d'observer la modification de la structure lors des essais rhéologiques grâce au microscope optique placé sous la cellule.

La géométrie utilisée est le cône-plan.

Lors des mesures rhéométriques la température est maintenue constante grâce à un thermostat.



Figure1 : RhéoScope 1

La thixotropie a été étudiée en faisant un cycle de cisaillement, qui consiste à balayer une gamme de vitesses d'abord dans un sens croissant (courbe montée ou courbe aller), puis dans le sens inverse (courbe descente ou courbe retour).

5. Résultats et interprétation

5.1 Caractérisation physico-chimique

Diffraction des rayons X.

Les résultats obtenus par DRX montrent la présence des réflexions obtenues vers 12.7Å sur CHap, 12.5Å sur CHab, 17Å sur CHa(EG) et vers 10Å sur CHa (550°C). La présence du smectite est confirmée dans l'argile CHa. La présence de l'illite a été mise en évidence par la réflexion vers 10Å sur CHab et sur CHap.

De même, l'argile W a été identifiée comme étant une smectite pure grâce aux réflexions obtenues vers 15Å, 12.44Å, 17Å et vers 9.63Å respectivement pour Wb, Wp, W(EG) et (550°C) [2].



Figure 2 : DRX de Cha



Figure 3 : DRX de W

Spectroscopie infra-rouge

Les vibrations relevées sur les spectres d'infrarouge obtenus avec CHab, CHap, Wb et Wp montrent une bande vers 915 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration de déformation de Al-Al-OH ce qui confirme le caractère dioctaédrique de smectite [3].





Figure 4 : Spectres IR de deux échantillons bruts et purifiés

Analyse chimique

Les résultats de l'analyse chimique figurant sur le tableau 1 nous ont permis de :

- déterminer la formule structurale des deux argiles étudiées

pour CHap :

 $\begin{array}{l} Na_{0.840} \ K \ _{0.196}Ca_{0.510} \ [Si_{7.850} \ Al_{0.150}] [Al_{2.440} \ Fe_{0.520} \ Mg_{0.510}] O_{20} \ (OH)_4 \end{array}$

et pour Wp :

- de	conf	ĩrmε	er la	prése	ence	de	l'illite	dans	СНа	ıр
grâce	à	la	prés	sence	du	p	otassiun	n da	ns s	sa
comp	ositio	on cl	himic	jue.						

Eléments constituants	СНар	Wp
SiO ₂	57.000	55,700
Al ₂ O ₃	16.000	18,300
Fe ₂ O ₃	5.000	4,100
MgO	2,640	1,500
TiO ₂	0,510	0,580
Na ₂ O	3,170	3,200
CaO	3,620	1,800
K ₂ O	1,080	0,240
Total	89.000	85,450
Perte au feu	11.000	10,700

Tableau1 : résultats de l'analyse chimiques de CHap et de Wp

Enfin le tableau 2 résumant les résultats de la caractérisation physico-chimique des deux argiles montre que l'argile CHap se distingue de l'argile Wp par la présence de 13% d'illite dans sa structure minéralogique ; or ce type d'argile (l'illite) est connu par sa faible absorption d'eau dûe à la présence du K⁺dans son espace interfolliare, qui sont des cations non hydratables.

Cette constatation explique la différence ou la baisse observée au niveau de la CEC et de la surface spécifique totale

	СНар	Wp
DRX	Smectite + illite	Smectite pure
I-R	Smectite	Smectite
	dioctaédrique	dioctaédrique
AC	87 % Smectite	100 % Smectite
méthode de	type	type
Charles	montmorillonite	montmorillonite
Mauguin [4]	-13% illite	
CEC	70	105

(méq /100 g)		
St	590	673
(m^2/g)		

Tableau 2 : tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation physico-chimique de CHap et de Wp

5.2 Etude rhéologique et rhéophysique

L'enregistrement du cycle de cisaillement a été utilisé pour étudier la thixotropie des argiles.

Les figures 5 et 6 représentent les cycles aller-retour, respectivement de CHap à 5% et 20% et de Wp à 5% et à 14%. Elles montrent que les courbes de décharge se situent au-dessous de celles de montée (charge) pour les faibles concentrations puis elles passent au-dessus de celle de la charge quand la concentration augmente.

L'influence de l'illite sur le pouvoir de gonflement de CHap peut être confirmée par le passage du caractère thixotrope au caractère antithixotrope pour des concentrations plus élevées à partir de 20% au lieu de 14 % pour Wp.

L'existence du seuil pourrait être expliquée par le fait qu'au-dessous de la contrainte seuil les suspensions de bentonite ont un comportement de type solide, qui pourrait être associé aux forces de Van der Walls qui favorisent la formation des flocs ou d'agrégats de particules et qui provoquent une résistance à l'écoulement.

Au-delà et durant le cycle de montée on a une destruction du gel et détérioration des différentes liaisons au sein du matériau, les liaisons ioniques électrostatiques entre les particules et les agrégats des particules se brisent progressivement, ce qui se traduit par une décroissance de la viscosité.

Durant le cycle de retour, la suspension est moins rigide et la viscosité est encore plus faible (5% dans le cas de CHap (figure 5) et de Wp (figure 6)).

Par contre pour CHap à 20% et Wp à 14%, on assiste à une reprise de la structure : le matériau se durcit et la courbe de descente est située au-dessus de la courbe de montée (caractère antithixotrope).

A fort cisaillement, l'équilibre dynamique se déplace dans le sens d'une rupture rapide et continue des agrégats, ce qui conduit à une forte individualisation des particules leur conférant aussi une forte capacité d'association [6].

Leger a attribué un tel comportement à la relaxation macroscopique des agrégats et non à la relaxation

microscopique des cristallites qui est pratiquement instantanée [6].

Pour vérifier cette hypothèse, on a utilisé le RhéoScope afin de visualiser ce qui se passe sous cisaillement

Les photos prises par ce dernier montrent :

- une structure quasi continue, rigide (photo 1), qui pourrait être attribuée à la construction d'un château de carte tridimensionnel,

- une fragmentation de cette structure en des agrégats (photo 2), dont la taille diminue au fur et a mesure que la contrainte appliquée augmente.



Figure 5 : Hystérésis de CHap



Figure 6 : Hystérésis de Wp

- une individualisation des particules qui s'alignent dans une direction préférentielle (photo3)

- à la fin du cycle aller, toutes les particules sont devenues similaires à des cristallites dont la taille est de quelques angstroms (photo 4).

- Au début du cycle retour les particules individualisées et de petite taille vont s'associer de nouveau en formant de nouvelles liaisons entre elles (photos 5 et 6)

Selon Leger, ces cristallites ont un potentiel d'association de plus en plus élevé et en conséquence, les interagissent davantage entre eux que les gros agrégats [7]

- Au fur et à mesure que la contrainte diminue, la taille des particules va augmenter : c'est ce qui pourrait donner une nouvelle rigidité à la structure (photo7).

- A la fin du cisaillement la structure devient plus rigide et les particules ont augmenté de taille (photo 8).

Ici il faut noter qu'on n'obtient plus la structure quasi-continue du départ.



Photo1 : Structure au repos



Photo 2 : Sous cisaillement



Photo 3 : Sous cisaillement Direction préférentielle des particules



Photo 4 : Fin du cycle aller

Cycle retour



Photo 5 : début du cycle retour



Photo 6 : Sous cisaillement



Photo 7 : formation des agrégats



Photo 8 : fin du cycle retour

6. Conclusion

comportement L'étude rhéologique du et rhéophysique de l'hystérésis des suspensions aqueuses concentrées de smectites entreprise à l'aide du rhéomètre Haake et du RhéoScope 1 Haake a permis d'analyser leur comportement microstructurel sous charge et décharge et d'attribuer le comportement antithixotrope détecté à la modification progressive de la nature des liaisons interparticulaires qui entraîne une destruction progressive du matériau cisaillé et une rupture en cascade des agrégats de tailles variables.

Références

[1] Annabi-Bergaya, F. Organisation de molécules polaires adsorbées par la montmorillonite, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France (1978).

[2] Ben Rhaiem, H. Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction et par diffusion aux petits angles des R.X. et par MET. Thèse de doctorat. Université de Tunis II, Tunis (1999).

[3] Caillère, S. Henin, S. Rautureau, M. Minéralogie des argiles. Tome I et II, Masson, Paris ,184p et 189p. (1982)

[4] Gaboriau, H. Iterstratifiés Smectite-Kaolinite de L'eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France (1991).

[5] Quilfen, J-F. Application de mesures rhéologiques à contrainte imposée à l'analyses des mécanismes de floculation du kaolin d'Arvor, Mémoire d'ingénieur CNAM, Paris (1992) [6] Fourati, N. Léger D. et Fakhfakh, Z. Etude de la défloculation de suspensions concentrées de kaolin en milieu aqueux. Cas des polyacrylates et des silicates de sodium, Les Cahiers de Rhéologie, Vol XV, n°3, Mai (1998).

[7] Leger, D. Quilfen, J-F. Descamps, M. and Champion, P. Application of stress-controlled rheology measurements to the analysis of flocculation mechanisms in aqueous kaolin suspensions. Silicates Industriels., 60, N° 1-2, (1995).

Dispersion de nanocharges lamellaires dans une matrice époxyde. Comportement rhéologique dans les monomères et en cours de polymérisation.

L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, and J.F. Gérard

Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires UMR CNRS 5627-Institut National des Sciences Appliquées de Lyon Bât J. Verne - 69621 Villeurbanne Cedex (France)

Résumé : L'étude des propriétés viscoélastiques de suspensions de montmorillonite dans les monomères d'un système époxyde révèle l'existence de gels physiques fragiles de montmorillonite. Les propriétés rhéologiques sont liées à la capacité des monomères à gonfler les galeries interfoliaires de la charge. L'étude des propriétés viscoélastiques du système réactif chargé en cours de polymérisation démontre l'effet catalytique de ces charges. Un des systèmes étudiés présente une singularité, qui peut être attribuée à l'exfoliation des feuillets induite par la formation du réseau.

Mots-clé : Rhéologie, viscoélasticité, nanocomposite, réseau époxyde, montmorillonite.

Abstract: Viscoelastic properties of montmorillonite suspensions in epoxy network monomers reveal the existence of physical gels of montmorillonite. Rheological properties beyond the yield stress and physical gel properties are linked to the swelling of montmorillonite by the monomers. Following the viscoelastic properties of the reactive blend during its polymerisation puts into evidence the catalytic effect of organoclays. Among the different systems studied, one showed an unusual behaviour probably due to the exfoliation of clay platelets induced by in situ polymerisation.

1. Introduction

Les nanocomposites à base de nanocharges comme les montmorillonites lamellaires connaissent un fort développement en particulier dans l'industrie de l'emballage et de l'automobile car ces matériaux, par la présence de renforts nanométriques fortement anisotropes, présentent des propriétés très attractives aussi bien pour leur comportement mécanique en température que pour leurs propriétés barrière. Ces propriétés sont optimisées lorsque les feuillets d'argile sont dispersés individuellement dans la matrice polymère (exfoliation de la charge) [¹, ², ³]. La montmorillonite présente une organisation multi

Référence

échelle, représentée schématiquement sur la Figure1, qui lui donne des propriétés de gonflement très importantes. La dispersion de la charge à l'échelle du feuillet est nécessaire afin de profiter du facteur de forme considérable de cet objet élémentaire. Afin d'améliorer la qualité de cette dispersion, les montmorillonites sont modifiées à l'aide de surfactants de type alkylammonium à longue chaîne carbonée qui augmentent la dimension des galeries, confèrent au feuillet une polarité proche de celle de la matrice, et facilitent l'intercalation dans les galeries interfoliaires des monomères et des prépolymères [⁴, ⁵, ⁶].

^{[&}lt;sup>1</sup>] Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering, 28, 1-63 (2000).

^{[&}lt;sup>2</sup>] Pinnavaia T.J., Beall G. Polymer clay nanocomposites.(Wiley, John & sons, New York, 2001)

^{[&}lt;sup>3</sup>] Lagaly G. From clay mineral-polymer interactions to clay mineral polymer nanocomposites, Applied clay science, 15, 1-9 (1999).

^{[&}lt;sup>4</sup>] Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. Solid State Ionics, 22, 43-51 (1986).

^{[&}lt;sup>5</sup>] Hackett E., Manias E., Giannelis E.P. Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates. Journal of Chemical Physics, 108, 17, 7410-7415 (1998).

^[6] Pospisil M., Capcova P., Weiss Z., Malac Z., Simonik J. Intercalation of octadecylamine into montmorillonite: molecular simulations and XRD analysis. Journal of Colloid and Interface Science, 245, 126-132 (2001).



Figure 1 : représentation schématique de l'organisation de la montmorillonite à différents niveaux d'échelle.

Nous réalisons des nanocomposites en dispersant diverses montmorillonites organophiles dans une matrice époxyde élastomère et cherchons à mettre en évidence les paramètres clés qui gouvernent l'état de dispersion final de ces charges dans la matrice et donc les propriétés de ces matériaux.

Les études sur la rhéologie des montmorillonites organophiles dans des solvants organiques sont peu nombreuses mais démontrent que l'état de dispersion des charges responsable du comportement rhéologique est entièrement lié aux interactions entre la charge et le milieu de dispersion [7]. La structure de ces suspensions est sans doute importante dans la morphologie finale nanocomposites. Il est important de des comprendre comment vont se structurer ces suspensions en fonction des interactions entre la charge, l'ion modifiant et le milieu dispersant pour pouvoir adapter par la suite la chimie de l'ion modifiant à la morphologie finale désirée. Le suivi in situ des propriétés viscoélastiques en cours de polymérisation pourrait permettre de mettre en évidence des modifications de la morphologie du composite en cours de formation à une autre échelle que l'échelle nanométrique généralement étudiée.

2. Méthodes expérimentales

2.1 Matériaux

Nous utilisons dans étude cette trois montmorillonites organophiles. Le Tixogel est une montmorillonite organophile commercialisée par la Société française des Bentonites et Dérivés. Elle est modifiée par des ions benzyl-diméthyltallowalkyl ammonium. Les deux autres montmorillonites organophiles ont été synthétisées au laboratoire par échange cationique d'ions octylammonnium et octadécylammonium avec une montmorillonite sodique. Elles sont notées respectivement OPTC8 et OPTC18.

Les monomères de la matrice époxyde sont le diglycidyl éther du bisphénol A ($n \approx 0,15$), noté

DGEBA, et la Jeffamine D2000. Cet agent de cuisson est une diamine aliphatique de masse molaire environ égale à 2000 g.mol⁻¹ qui conduit après polycondensation avec le prépolymère époxyde à la formation d'un réseau élastomère (Tg \approx -50°C).

Tous les mélanges présentés ont été réalisés à 5 per de charges c'est à dire 5grammes de montmorillonite organophile pour 100 grammes de monomère (ou de mélange réactif). Le mélange réactif est le mélange stoechiométrique des deux monomères.

2.2 Caractérisation

caractérisation des suspensions de La montmorillonite organophile dans les monomères a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre AR1000 de Thermal Analysis Instrument. Nous avons utilisé une géométrie cône-plan avec un cône de 60mm de diamètre et un angle de 0,02 degrés. Cet appareil à contrainte imposée permet de caractériser les propriétés viscoélastiques des suspensions aux faibles contraintes en régime dynamique pour de faibles sollicitations et également de mesurer les propriétés des suspensions lors de l'écoulement en régime permanent. La thermorégulation de l'appareil par effet Peltier, nous permet d'effectuer toutes nos mesures rhéologiques à 80°C, température de mélange des constituants et de polymérisation, lors de la mise en œuvre, des nanocomposites. Les mesures des propriétés viscoélastiques des systèmes réactifs en cours de polymérisation ont été réalisées sur un rhéomètre à déformation imposée (RDA de la société Rheometric Scientific) en géométrie plan/plan avec des plateaux de 40 mm de diamètre. Les distances interfoliaires des montmorillonites organophiles ont été mesurées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Siemens D500. Les distances interfoliaires des montmorillonites en suspension à 80°C dans les monomères et au cours de la polymérisation ont été déterminées par diffusion des rayons X aux petits angles.

3. Résultats et discussion

3.1 Généralités sur le comportement rhéologique de ces suspensions

Conformément à ce qui est observé aussi bien dans le cas de montmorillonites en suspension dans l'eau $[^{8}, {}^{9}, {}^{10}]$ que de montmorillonites

^{[&}lt;sup>7</sup>] Moraru V.N. Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media. Applied Clay Science, 19, 11-26 (2001).

^{[&}lt;sup>8</sup>] Luckham P.F., Rossi S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Advances in Colloid and Interface Science, 82, 43-92 (1999).

organophiles dispersées dans certains solvants organiques [¹¹,¹²], les trois montmorillonites étudiées forment des gels physiques dans les monomères du système réactif. Nous présentons à titre d'exemple, sur la Figure 2, les comportements viscoélastiques lors d'un balayage en pulsation du prépolymère époxyde DGEBA et d'une suspension à 5 pcr d'OPTC18 dans la DGEBA pour une contrainte de cisaillement de 0,8 Pa (comprise dans le domaine viscoélastique linéaire du gel).



Figure 2 : Evolution de G' (O), G"(\bullet) et de delta(\Box), en fonction de la pulsation de la sollicitation ($\tau = 0.8$ Pa) du prépolymère DGEBA (point liés) et d'une suspension à 5pcr d'OPTC18 dans la DGEBA.

Le prépolymère époxyde se comporte comme un fluide newtonien : le logarithme module de perte varie proportionnellement avec le logarithme de la fréquence suivant une pente de 1, l'angle de perte vaut 90 degrés et on ne mesure pas de module de conservation. La suspension se comporte comme un gel viscoélastique : on mesure un module de conservation, caractéristique d'une réponse élastique du système aux faibles sollicitations imposées. De plus les modules de perte et de

[¹¹] Jones T.R. The properties and uses of clays which swell in organic solvents. Clay Minerals, 18, 399-410 (1983)

[¹²] Gherardi B. Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France (1998).

conservation varient dans ce cas suivant la même loi puissance par rapport à la fréquence. La valeur de l'angle de perte est plus proche de celle du solide hookéen (0 degrés) que de celle du fluide newtonien. Une transition mécanique gel/sol est observable lorsque l'intensité de la contrainte oscillatoire est augmentée (Figure 3).



Figure 3 : Evolution de G' (\bullet), G"(O) et delta (\bullet) d'une suspension à 5pcr d'OPTC18 dans la DGEBA, lors d'un balayage en contraintes à une pulsation de 1 rad.s⁻¹.

Lorsque la suspension est sous sa forme sol, l'angle de perte est égal à 90°C (valeur caractéristique d'un liquide), on ne mesure pas de module de conservation, et le module de perte varie proportionnellement à la pulsation. Aux faibles déformations, le comportement de type gel se manifeste par une valeur de l'angle de perte aux environs de 20 degrés quelle que soit la fréquence (cf. Figure 2) solide purement élastique, le module de conservation est indépendant de la fréquence de sollicitation. Dans notre exemple il varie avec la pulsation suivant une loi puissance d'exposant 0,2.

3.2 Caractérisation des gels

Afin de comparer les gels obtenus avec les diverses suspensions, nous présentons dans le Tableau 1, quelques valeurs permettant de bien les définir : le module de conservation (G'g) et l'angle de perte (Deltag) aux faibles sollicitations, ainsi que la contrainte (σ_t) en milieu de transition mécanique et la déformation (ε_t) en début de transition. Nous remarquons dans ce tableau de très grandes différences dans les valeurs du module de conservation. En effet, on peut avoir deux à trois ordres de grandeur de différence sur la valeur de ce module selon le type de charge et le milieu de dispersion. Il est intéressant de noter que même pour les valeurs de module les plus

^{[&}lt;sup>9</sup>] De Kretser R.G., Scales P.J., Boger D.V. Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 137, 307-318 (1998).

^{[&}lt;sup>10</sup>] Brandenburg U., Lagaly G. Rheological properties of sodium-montmorillonite dispersions. Applied Clay Science, 3, 263-279 (1988).

faibles, la suspension présente toujours une structure gel au vu des valeurs de l'angle de perte. Nous pouvons donc supposer à ce stade qu'il existe différentes structures possibles pour ces gels. Le terme rigidité du gel que nous allons utiliser dans cette partie caractérise l'amplitude du module de conservation du gel, il ne s'agit pas de la rigidité S qui est parfois utilisée dans les études sur la viscoélasticité des gels.

Mono	mère	Charge à 5 pcr	G'g (Pa)	Delta _g (degrés)	σ _t (Pa)	ε _t
	5	Tixogel	20	13	0,24	0,53
1.1.1 D G	OPTC18	3700	14	23,5	0,37	
	EB A	OPTC8	9000	12	55	0,47
		Tixogel	10	17	5,5	0,55
D2000		OPTC18	10	15	4,5	0,3
		OPTC8	75900	5	100	1

Tableau 1 : propritétés viscoélastiques des gels de montmorillonite organophile dans les monomères.

L'OPTC8 est la charge qui donne les gels les plus rigides quel que soit le milieu de dispersion. Notons que dans la D2000, ce gel est quasiment un gel élastique puisque l'angle de perte est presque nul. Le Tixogel donne quant à lui des gels peu rigides dans chacun des monomères. L'OPTC18 peut donner des gels rigides ou peu rigides selon le milieu de dispersion. La rigidité du gel n'est donc pas liée uniquement au type de charge utilisée. La valeur du module élastique est donc une caractéristique de la suspension qui est fixée par les interactions entre la montmorillonite organophile et le milieu dispersant.

La valeur de la contrainte permettant la rupture du gel semble être déterminée par les mêmes paramètres que le module de conservation. Les valeurs de la déformation en début de transition mécanique sont très proches les unes des autres. Le gel commence à se rompre entre 0,3 et 1 % de déformation quel que soit le monomère dans la montmorillonite organophile lequel est dispersée. Les gels les plus rigides nécessitent l'application de contraintes beaucoup plus importantes pour arriver à ce niveau de déformation. En résumé les suspensions de montmorillonite organophile dans les monomères donnent lieu à des gels physiques de rigidité vraisemblablement en raison de variable. variations dans leur structure dues aux interactions entre les ions modifiants et les monomères.

3.3 Caractérisation de l'écoulement en régime permanent

Nous avons mesuré la variation du taux de cisaillement de chacune des suspensions lors d'une montée et descente en contraintes en régime permanent. Les courbes d'écoulement obtenues présentent toutes un seuil d'écoulement lors de la rampe croissante en contraintes en raison de la rupture du gel observé en régime dynamique pour de faibles sollicitations. La reproductibilité des mesures sur la valeur de ce seuil étant faible, nous avons surtout étudié la rampe de contraintes décroissantes. Les suspensions qui forment les gels les moins rigides présentent un comportement des rampes rhéofluidiant marqué lors de contraintes croissantes et décroissantes. Α l'inverse, celles qui forment des gels rigides présentent une fois le seuil d'écoulement franchi lors de la rampe croissante, un comportement quasi-newtonien comme on peut le constater sur la Figure 4.



Figure 4 : Evolution de la viscosité apparente lors d'une rampe décroissante en contraintes de suspensions à 5 pcr de Tixogel (A), d'OPTC18 (B) et d'OPTC8 (C) dans le prépolymère DGEBA. Comparaison avec la viscosité du prépolymère seul (D).

Les différences de structure supposées pour expliquer les différences de propriétés viscoélastiques des gels ont un effet après la rupture du gel sur les propriétés rhéologiques lors de l'écoulement en régime permanent des suspensions.

Nous comparons les valeurs des viscosités relatives mesurées au taux de cisaillement maximal sur chacune des suspensions dans le Tableau 2.

Monomère	Charge à 5 pcr	Viscosité relative à 1000 s ⁻¹ (Pa.s)	
DGEBA	Tixogel	1,69	
	OPTC18	1,42	

	OPTC8	1,28
	Tixogel	1,59
D2000	OPTC18	1,66
	OPTC8	1,13

Tableau 2 : Viscosité relative au taux de cisaillementmaximaldessuspensionsdemontmorilloniteorganophile dans les monomères.

Les modèles rhéologiques classiques (élaborés pour des sphères rigides) évaluant l'augmentation de viscosité avec la fraction volumique de charges ne peuvent décrire une augmentation de viscosité aussi importante que celle qu'apporte par exemple le Tixogel lorsqu'il est dispersé dans la DGEBA (5 per de Tixogel correspond environ à une fraction volumique de charge inorganique de 2%). Les montmorillonites présentent une porosité multi échelle. Les pores interagrégats, interparticulaires et interfoliaires peuvent contenir une quantité non négligeable de monomère qui ne participe plus à l'écoulement. La fraction volumique apparente due à cette rétention de monomères est beaucoup plus élevée que la fraction volumique réelle. Les différences observées entre les différentes suspensions sont dues à des variations dans leur capacité à être gonflées par les monomères. Les pores interagrégats et interparticulaires étant plus accessibles aux monomères, nous pensons que les différences observées proviennent de différences dans la capacité des monomères à pénétrer au sein des galeries interfoliaires. La diffraction des rayons X, (les feuillets de montmorillonite présentent la particularité de ne contenir qu'une demi-maille cristalline, la distance de répétition du motif dans la direction 001 correspond à la distance entre deux feuillets), confirme que les montmorillonites dont les galeries interfoliaires ont été gonflées par les monomères sont celles qui présentent les viscosités apparentes les plus élevées (cf. Tableau 3).

	OPTC8	OPTC18	Tixogel
Monomère			-
aucun	13,6	31,6	20
DGEBA	13,6	34	34
D2000	13,6	54,2	36

Tableau 3 : Distance interfoliaire des montmorillonites organophiles avant dispersion et en suspension dans chacun des monomères à 80°C.

Les galeries interfoliaires du Tixogel sont accessibles aux deux monomères. Les galeries interfoliaires de l'OPTC18 sont accessibles à la Jeffamine D2000 mais semblent beaucoup moins gonflées par le prépolymère DGEBA. Celles de l'OPTC8 ne sont pas accessibles aux monomères en raison de la faible longueur de chaîne de ses ions modifiants.

Les interactions entre l'ion modifiant de la montmorillonite et le monomère dans lequel elle est dispersée influent énormément sur la mesure de la viscosité au taux de cisaillement maximal. La mesure des viscosités relatives est en bon accord avec les distances interfoliaires, confirmant que l'augmentation de la fraction volumique apparente est principalement liée à l'accessibilité des galeries interfoliaires aux monomères. Nous constatons par ailleurs que les suspensions qui présentent les viscosités relatives les plus élevées sont celles qui forment les gels les moins rigides. Les gels sont donc plus rigides lorsque les feuillets de montmorillonite restent agrégés et que leurs galeries ne sont pas gonflées par les monomères. La rigidité du gel n'est donc pas améliorée par la qualité de la dispersion à l'échelle nanométrique. Nous pensons que le gonflement des galeries interfoliaires affaiblit les interactions entre feuillets et entre particule et diminue donc le module du gel. A l'inverse l'agrégation des feuillets est synonyme d'interactions fortes qui sont peut-être la cause des valeurs élevées du module. Cependant, rien ne permet de conclure que les valeurs du module ne sont pas liées à des organisations différentes à l'échelle des agrégats et sur lesquelles la mesure des distances interfoliaires ne nous donne aucune information

3.4 Propriétés viscoélastiques des systèmes réactifs en cours de polymérisation.

La volonté de suivre l'évolution des propriétés viscoélastiques tout au long de la réaction de polymérisation (du mélange de monomères au gel élastomère) nous contraint à une précision moindre sur les mesures effectuées au début de la polymérisation. L'appareil étant moins sensible que celui utilisé pour la détermination des propriétés rhéologiques des suspensions, il est nécessaire d'appliquer une déformation de 10% pour obtenir une réponse de l'échantillon avant le gel. Nous avons suivi la polymérisation du système réactif DGEBA/D2000 non chargé et chargé avec chaque montmorillonite organophile. Nous appliquons un signal multi-fréquence. Au gel, la valeur de l'angle de perte n'est pas dépendante de la fréquence. Le point de gel sera donc déterminé au croisement des courbes de l'angle de perte. Nous présentons dans le Tableau 4, les valeurs des temps de gel mesurés par cette méthode ainsi que la valeur de l'angle de perte au point de gel.

Charge	aucune	Tixogel	OPTC8	OPTC18
Temps de gel (minutes)	650	525	480	?

Tableau 4 : Temps de gel du système DGEBA/D2000 avec ou sans montmorillonite organophile.

Ces valeurs mettent en évidence un effet catalytique résultant de l'introduction des montmorillonites organophiles dans le système époxyde. La valeur du temps de gel n'a pas pu être mesuré pour le système contenant 5 pcr d'OPTC18. En effet, la variation des propriétés viscoélastiques de ce système au cours de sa présente polymérisation une singularité empêchant la détermination du temps de gel par le critère couramment utilisé. Nous présentons sur la Figure 5, les courbes obtenues avec le système non chargé et le système contenant de l'OPTC18 afin de bien mettre en évidence les différences observées. Alors que les courbes obtenues pour chacune des fréquences de mesure se coupent parfaitement au point de gel dans le cas du système non chargé (comme pour les systèmes chargés avec du Tixogel ou de l'OPTC8), celles obtenues avec l'OPTC18 ne présentent pas de point d'intersection. L'angle de perte présente des valeurs très différentes selon la fréquence de mesure à partir de 6 heures de réaction, puis on distingue une transition (dont la position est dépendante de la fréquence de mesure) pour des temps plus longs sur chacune de ces courbes. La vitrification du système est bien évidemment à exclure puisque la réaction est réalisée plus de 100°C au-dessus de la température de transition vitreuse du système. Nous remarquons que pour le système contenant 5 pcr d'OPTC18, ce sont les plus basses fréquences de mesure qui sont les premières sensibles à la décroissance de l'angle de perte. Or à l'apparition du gel chimique du système époxyde, les hautes fréquences sont généralement les premières sensibles à l'élasticité naissante du système. Nous pouvons le constater sur la Figure 5 dans le cas du système non chargé. Nous pouvons donc assurer que la diminution de l'angle de perte que nous observons n'est pas liée au gel chimique du système et nous empêche de mesurer son apparition.



Figure 5 : Evolution du module de conservation (symboles fermés) et de l'angle de perte symboles ouverts au cours de la polymérisation à 80°C du système DGEBA/D2000 non chargé (symboles liés) et contenant 5 pcr d'OPTC18 (symboles non liés) pour des fréquences de mesure de 0,1 (\Box), 1 (\blacktriangle), 10 (\bigcirc) et 100 (\blacklozenge) rad.s⁻¹.

Nous ne pouvons pas tirer de conclusions définitives quant à la nature du phénomène observé. Le fait que les basses fréquences mesurent la chute de l'angle de perte avant les hautes fréquences pose un problème. Néanmoins, ce système présente un comportement singulier qui est manifestement induit par l'avancement de la réaction et lié aux interactions entre cette montmorillonite organophile et le réseau en Ce système formation. présente d'autres spécificités que nous présentons brièvement. C'est le seul système qui lors d'un suivi in situ des distances interfoliaires lors de la polymérisation par diffusion des rayons X a présenté un changement radical d'organisation. Il présente en fin de réaction un pic de corrélation correspondant à une distance interfoliaire de 105 Angströms. Ce pic n'est pas présent en début de réaction (la montmorillonite présente alors un pic de correspondant à corrélation une distance interfoliaire de 54 Angströms), mais apparaît après 4 heures de réaction à 80°C. Les clichés de microscopie électronique en fin de polymérisation révèlent une structure exfoliée. La singularité observée lors de la mesure des propriétés viscoélastiques en cours de polymérisation est sans doute le reflet du changement de structure induit par la polymérisation observé en diffusion des rayons X aux petits angles. Ce changement de structure semble être l'exfoliation des feuillets de montmorillonite induite par la polymérisation du réseau époxyde.

4. Conclusion

L'étude des suspensions de montmorillonite dans les monomères nous a permis de mettre en évidence l'existence de gels physiques de montmorillonite aux faibles sollicitations. Ces suspensions possèdent une transition mécanique gel/sol. Nous avons mis en évidence l'existence de deux structures principales dans les suspensions de montmorillonite organophiles. Le gonflement des galeries des montmorillonites organophiles se traduit par une augmentation considérable de la viscosité plastique de ces monomères, ainsi que par l'apparition de comportements rhéofluidifiants et thixotropes. Ce gonflement diminue par contre les valeurs du module élastique et de la contrainte à rupture des gels.

Le suivi des propriétés viscoélastiques en cours de polymérisation du système a révélé le caractère catalytique des argiles organophiles. Il a également mis en évidence pour l'une des montmorillonites organophiles une singularité dans le comportement viscoélastique qui est liée à une modification de l'organisation des feuillets induite par la polymérisation du réseau. Cette singularité pourrait être la traduction rhéologique de l'exfoliation de la montmorillonite.

Influence de la concentration et de l'élancement des fibres métalliques sur le comportement rhéologiques (viscosité plastique, seuil de cisaillement) des bétons de fibres à l'état frais (approche théorique et expérimentale).

S. Kaci et R. Bouras

Facultés des Sciences de l'Ingénieur, U.M.M.T.O - Campus Hasnaoua II, Dépt. Génie Civil, Université de Tizi-Ouzou. Tél. / Fax. 026 21 15 27, E.mail : Kaci_salah@Yahoo.fr

Résumé :

Le béton armé de fibres métalliques (B.A.F.M.), bien connu de nos jours, est actuellement utilisé dans de nombreux domaines d'applications (dallages industriels, piste d'aérodromes, tunnels, ..etc.).Si l'incorporation des fibres métalliques dans la matrice de béton, très fragile en traction, améliore le comportement mécanique du béton de fibres, (notamment en traction par flexion, en post-fisuration) à l'inverse à l'état frais, un ajout important de fibres diminue l'ouvrabilité de ce matériau. Cet article, étudie donc, le problème majeur de difficultés de mise en œuvre des bétons de fibres métalliques à l'état frais. A l'aide d'un appareillage de rhéométrie coaxial original, entièrement conçu et réalisé au laboratoire, muni d'une chaîne de mesures, nous avons mis en évidence le comportement rhéologique à l'état frais des bétons de fibres métalliques, qui est de type viscoplastique Binghamien. Un programme expérimental, consistant à mesurer le couple résistant à un mobile à ailettes en mouvement, à différentes vitesses de rotation, dans une solution de béton de fibres métalliques a été exécuté à l'aide de cet appareillage.Ce programme comporte deux séries d'essais : une première série d'essais permet de faire varier le pourcentage de fibres de longueur fixe égale à L=30mm; quant à la deuxième série d'essais, elle consiste toujours à faire varier le pourcentage des fibres mais cette fois-ci pour une autre longueur L=50mm. A l'aide d'un développement théorique de modélisation de l'écoulement coaxial du matériau B.A.F.M. et des différents résultats expérimentaux obtenus, nous avons étudié et interprété l'influence du pourcentage et l'élancement des fibres sur les caractéristiques rhéologiques intrinsèques du matériau, à savoir la viscosité plastique et le seuil de cisaillement. Sur la base de ces résultats, des recommandations pratiques ont été formulées pour obtenir des bétons de fibres fluides ou maniables.

Mots clés : Béton, Fibres Métalliques, Concentration, élancement, Rhéologie, Appareillage de Rhéométrie, Seuil de cisaillement, Viscosité Plastique.

Summary:

The concrete reinforced with metal fibres (B.A.F.M.), well-known nowadays, currently is used in many applicability (industrial pavements, track of aerodromes, tunnels..Etc.). If the incorporation of metal fibres in the concrete matrix, very fragile in traction, improves the mechanical behaviour of the fibre concrete, (in particular in traction by inflection, in post-fisuration) contrary in a fresh state, a significant fibre addition decreases the workability of this material. This article, thus studies, the major problem of difficulties of placement of the metal fibre concrete in a fresh state. Using an original equipment of rheometry coaxial, entirely conceived and realised at the laboratory, provided with a measuring equipment, we highlighted the rheological behaviour at the fresh state of the metal fibre concrete, which is of viscoplastic type Binghamien.An experimental program, consisting in measuring the resistive torque to a mobile with wings moving, at various number of revolutions, in metal a fibre concrete solution was carried out using this equipment. This program comprises two series of tests: a first series of tests makes it possible to vary the percentage of fibres fixed length equal to L=30mm; as for the second series of tests, it always consists in varying the percentage of fibres but this time for another L=50mm. Length Using a theoretical development of modelling of the coaxial flow of material B.A.F.M. And of the various experimental results obtained, we studied and interpreted the influence of the percentage and the twinge of fibres on the intrinsic rheological characteristics of material, namely plastic viscosity and the threshold of shearing. On the basis of these results, recommendation practises were formulated to obtain fluid or handy fibre concrete.

Introduction :

Le béton de fibres métalliques est un mélange conventionnel contenant une répartition uniforme de fibres métalliques discontinues. Ces dernières renforcent la matrice de béton et lui confèrent un caractère ductile en phase post fissuration [1]. De nos jours, ce matériau a fait l'objet de nombreuses recherches dans différents laboratoires. Si on parle de la maniabilité, elle peut être définie comme étant l'aptitude du béton de fibres métalliques à se déformer, on l'appelle aussi «consistance» ou «ouvrabilité ». Il est nécessaire de prévoir un choix du mélange (sable, ciment, graviers, eau, fibres) le mieux adapté à la mise en œuvre; ce choix doit être fait au laboratoire, car sur chantier on doit pouvoir considérer le béton comme une donnée et profiter pleinement des épreuves de convenance pour régler les appareils de mise en œuvres,. Le couplage entre l'ouvrabilité et rhéologie est un domaine très difficile à étudier, car le béton est un matériau très complexe, sa modélisation, surtout quand il est à l'état frais, doit être abordée avec beaucoup de précautions. L'objectif de ce travail consiste à étudier l'influence de la concentration et de l'élancement des fibres métalliques sur le comportement rhéologique des bétons de fibres métalliques à l'état frais. Dans ce comportement on s'intéressera plus précisément aux paramètres rhéologiques : le seuil d'écoulement et la viscosité plastique.

description de l'appareillage:

L'appareillage utilisé permet d'une manière générale de caractériser la maniabilité du béton de fibres métalliques à l'état frais, et en particulier l'étude rhéologique du comportement (la détermination des caractéristiques rhéologiques intrinsèques de tels matériaux). Il faut remarquer d'une part, les résultats ainsi obtenus à l'aide des méthodes empiriques tels que le cône d'Abrams, table à chocs, maniabilimètre L.C.L. et appareil VéBé, sont fonction de l'appareil de mesure utilisé, d'autre part, pour les bétons fluides, ou fortement adjuvantés, une seule mesure ne suffit plus à caractériser l'aptitude de sa mise en œuvre, c'est pour quoi nous avons réfléchi à un appareil original qui est simple d'utilisation et facile à transporter, il peut être utilisé comme au laboratoire que sur chantier.

• Ce dispositif est entièrement conçu et réalisé au niveau de notre laboratoire, la conception du pesant de mesure (capteur) est inspiré très fidèlement de celui du viscosimètre HAAKE utilisé par S. KACI et J. C. ROTH; [2].

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont représentés sous formes de courbes sinusoïdales recueillies sur l'enregistreur avec comme interface l'indicateur de contrainte. Le traitement de ces courbes a été fait, en prenant leur ligne moyenne.

Base théorique, identification du comportement :

La nature de l'essai à été choisie de façon à imposer un champ de vitesse dans l'échantillon, indépendamment de sa loi de comportement. Le champ de vitesse apparaît sur la figure 1.



Figure 1 : champ de vitesse

Le principe de fonctionnement consiste à obliger le fluide (béton de fibres métallique à l'état frais) a s'écouler dans l'espace annulaire compris entre deux cylindres coaxiaux, les ailettes (petit cylindre) et cylindre extérieur (cuve de mesure); en imposant au mobile à ailettes une vitesse de rotation constante Ω , la connaissance de cette dernière et du moment résistant sur l'axe du mobile permet de déterminer la vitesse de déformation (taux de cisaillement) $\dot{\varepsilon}$ et la contrainte de cisaillement τ . En changeant la vitesse de rotation Ω , on obtient plusieurs points de la courbe d'écoulement.

Détermination de la courbe d'écoulement:

Nous nous contentons de donner les principes fondamentaux permettant de calculer la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement (taux de cisaillement) $\dot{\varepsilon}$ en fonction du moment résistant M mesuré sur le mobile à ailettes et la vitesse de rotation Ω .

Hypothèses:

- Fluide incompressible.
- Écoulement laminaire (les lignes d'écoulement étant alors des cercles concentriques autour de l'axe du système).
- La vitesse de rotation du fluide égale à la vitesse de rotation sur le cylindre de mobile et nulle sur le cylindre fixe (cuve de mesure).

- Écoulement est stationnaire.

$$\Rightarrow -r\frac{dw}{dr} = g(\tau) \tag{3}$$

Détermination de τ

Soit : h : hauteur de cylindre mobile, R_1 : son (2 rayon, Ω : sa vitesse de rotation, R_2 : rayon du cylindre fixe, ρ : masse volumique de fluide, t: temps.

En développant les équations de continuité on montre que la vitesse de rotation Ω d'un fluide a la distance r est constante.

L'équation de mouvement donne $r^2.\tau$ comme étant une constante.

$$\Rightarrow M=2.\pi.h.r^{2}.\tau = 2.\pi.h.R_{1}^{2}.\tau_{1} = 2.\pi.h.R_{2}^{2}.\tau_{2} \quad (1)$$

Ainsi la mesure du moment M sur l'axe du mobile permet de déterminer la contrainte de cisaillement τ en n'importe quel point de l'écoulement.

Détermination de $\dot{\varepsilon}$

Dans le cas Binghamien, la loi de comportement s'écrit:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\mathcal{E}} \quad \Leftrightarrow \quad \tau = f(\dot{\mathcal{E}}) \quad \text{ou} \quad \dot{\mathcal{E}} = g(\tau)$$

Et on peut montrer facilement que la fonction $M(\Omega)$ est affine, de fait que, toutes les mesures réalisées à l'aide de notre dispositif, nous ont donné des relations affines entres le couple et la vitesse angulaire, ce qui vérifie l'assertion de [3], selon laquelle le béton est un fluide de Bingham avec deux réserves suivantes:

- La première limitation est liée à la nature du béton (vérification concerne pour le moment des matériaux d'affaissement au cône d'Abrams supérieur à 8 cm), ce qui est toujours le cas pour les bétons de fibres métalliques auxquels nous nous intéressons.
- La deuxième limitation est liée à la gamme de gradient de vitesse (entre 0 et 8 rd/s).

On vient de voir en (1) que la distance r de l'axe

$$\tau = \frac{M}{2\pi h r^2} \tag{2}$$

par ailleurs v = w.r d'où $\frac{dv}{dr} = w + r\frac{dw}{dr}$

avec w la rotation de l'ensemble qui n'intéresse pas les déformations.

$$\Rightarrow \dot{\varepsilon} = -r \frac{dw}{dr}$$
; le signe moins c'est pour donner des

valeurs positives au taux de cisaillement $\dot{\varepsilon}$

2)
$$\Leftrightarrow \tau = \frac{M}{2.\pi.h.r^2} \Rightarrow \frac{d\tau}{dr} = -\frac{4.\pi.h.r.M}{(2.\pi.h.r^2)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{d\tau}{dr} = -\frac{4.\pi.h.r.2.\pi.h.r^2.\tau}{(2.\pi.h.r^2)^2} = \frac{8.\pi^2.h^2.r^3.\tau}{4.\pi^2.h^2.r^4} = \frac{2.\tau}{r}$$

d'où
$$\frac{dr}{r} = \frac{d\tau}{2.\tau} \Leftrightarrow r = \frac{2.\tau.dr}{d\tau}$$

(3) devient:

$$-\frac{2.\tau}{d\tau}dw = g(\tau) \Rightarrow dw = g(\tau).d\tau.\frac{1}{2\tau}$$
$$\Rightarrow \Omega = \frac{1}{2}\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{g(\tau)}{\tau}d\tau$$

Dans notre cas, le béton de fibres métalliques a l'état frais est un fluide de Bingham sa loi de comportement est donnée par:

$$\tau = \tau_{0} + \mu.\varepsilon \Rightarrow \varepsilon = (\tau - \tau_{0}).\frac{1}{\mu} = g(\tau).$$

$$\Rightarrow \Omega = \frac{1}{2.\mu} \int_{\tau_{1}}^{\tau_{2}} \frac{(\tau - \tau_{0})}{\tau} d\tau$$

$$\Omega = \frac{1}{2.\mu} \int_{\tau_{1}}^{\tau_{2}} (1 - \frac{\tau_{0}}{\tau}) d\tau = \frac{1}{2.\mu} \int_{\tau_{1}}^{\tau_{2}} d\tau - \frac{\tau_{0}}{2.\mu} \int_{\tau_{1}}^{\tau_{2}} \frac{d\tau}{\tau}$$

$$\Omega = \frac{1}{2.\mu} (\tau_{2} - \tau_{1}) - \frac{\tau_{0}}{2.\mu} (\ln(\tau_{2}) - \ln(\tau_{1}))$$

$$\Rightarrow \Omega = \frac{1}{2.\mu} (\tau_{2} - \tau_{1} - \tau_{0}.\ln(\frac{\tau_{2}}{\tau_{1}}))$$

on a vu en (1) M= $2.\pi.h.r^2.\tau = 2.\pi.h.R_1^2.\tau_1$

$$= 2.\pi.h.R_2^{-2}.\tau_2$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{M}{2.\pi.h.r^2};$$

$$\tau_1 = \frac{M}{2.\pi.h.R_1^2}; \tau_2 = \frac{M}{2.\pi.h.R_2^2};$$

Finalement on obtient:

Relation affine entre la vitesse de rotation et le moment résistant:

- Depente
$$A = \frac{(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2})}{4.\pi.h.\mu}$$

- D'ordonné à l'origine
$$B = -\frac{\tau_0}{\mu} \ln(\frac{R_2}{R_1})$$

D'où

$$\tau_{0} = -\frac{\frac{4.\pi.h.A}{(\frac{1}{R_{1}^{2}} - \frac{1}{R_{2}^{2}})}}{4.\pi.h.\ln(\frac{R_{2}}{R_{1}})} \cdot \frac{B}{A}$$

avec: A: la pente de la droite $\Omega(M)$.et B l'ordonné à l'origine de la même fonction.



Figure 2: Evolution du couple en fonction de la vitesse de rotation pour les bétons de fibres métalliques de longueur L=30mm.



Figure 3: Evolution du couple en fonction de la vitesse de rotation pour les bétons de fibres métalliques de longueur L=50mm.

Interprétation des résultats :

Compte tenu du fait que le comportement du béton de fibres mis en évidence précédemment soit de type de Bingham, les deux caractéristiques de Bingham, à savoir le seuil d'écoulement et la viscosité plastique sont déterminées à l'aide des

graphes illustrés sur les figures 2 et 3 : (ordonné à l'origine et la pente de la droite).

Influence de la concentration :

Durant l'exécution des essais, on a constaté l'amoncellement des fibres et du gravillon dans la partie supérieur de la cuve de mesure, ce qui vérifie l'assertion mise en évidence auparavant par [4]. Afin d'éviter ce problème, il nous a fallu pour chaque essai de vibrer la cuve de mesure contenant le béton frais.

Les figures 4 et 5 montrent qu'il existe une relation entre les caractéristiques rhéologiques de Bingham, aussi bien pour les bétons de fibres de longueurs de fibres l=30mm que pour les bétons de fibres de longueurs l=50mm.

Cette relation se définit comme suit :

La viscosité du matériau est d'autant plus élevée que le seuil est grand (i.e. la valeur du seuil nous renseigne sur la viscosité de la solution).

Les figures 6 et 7, traduisent exactement la loi de comportement de Bingham que suit le béton de fibres, avec ces deux caractéristiques rhéologiques, τ_0 : ordonné à l'origine (le seuil de cisaillement) ; μ : la pente de la droite (viscosité plastique).



Figure 4: Caractéristiques rhéologiques obtenues pour une gamme de béton (0.3%,...,2.75%) l=30mm.



Figure 5: Caractéristiques rhéologiques obtenues pour une gamme de béton (0.3%,...,2.75%) l=50mm



figure 6: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de taux de cisaillement pour des bétons de fibres métalliques de longueur L=30mm.



Figure 7: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de taux de cisaillement pour des bétons de fibres métalliques de longueur L=50mm



figure 8: Relation seuil d'écoulement- pourcentage de fibres (L=30mm).



Figure 9: Relation seuil d'écoulement- pourcentage de fibres (L=50mm).

• Plus le pourcentage de fibres métalliques incorporé dans le béton frais est important plus le seuil d'écoulement est grand, ce qui traduit la diminution de la maniabilité, (voir fig. 8 et 9) respectivement pour une longueur de fibre l=30mm, l=50mm.

• Jusqu'à une concentration de fibres métalliques de 2.5%, (voir fig. 8) le seuil d'écoulement en fonction du pourcentage des fibres métalliques incorporé dans la matrice, augmente avec une faible pente. Au-delà de ce pourcentage le seuil d'écoulement devient infini, cela veut dire, qu'audelà de cette valeur de concentration de fibres métalliques, il n'y a plus d'écoulement du béton frais (le béton frais de fibres métalliques se trouve dans un état bloqué).

• Jusqu'à une concentration de fibres métalliques de 2.5%, (voir fig. 9) le seuil d'écoulement en fonction du pourcentage de fibres incorporé dans la solution du béton augmente avec une faible pente. Au-delà de ce pourcentage le seuil d'écoulement devient infini, en pratique cela veut dire, qu'au-delà de cette valeur de concentration de fibres métalliques, il n'y a plus d'écoulement du béton frais.



Figure 10 : Influence de la longueur de la fibre sur le seuil de cisaillement (1.5% de fibres)



Figure 11 : Variation de la viscosité plastique en fonction du pourcentage des fibres incorporées (l=30mm).



Figure 12 : Variation de la viscosité plastique en fonction du pourcentage des fibres incorporées (l=50mm).

Pour un taux de cisaillement fixe, la contrainte de cisaillement est d'autant plus importante que la longueur de la fibre est plus élevée.

Pour une contrainte de cisaillement fixe, le taux de cisaillement est d'autant plus grand que la longueur de la fibre est petite, figure 10.

Influence du pourcentage de fibres sur la viscosité plastique : plus le pourcentage de fibres incorporé est important plus la viscosité plastique est importante, voir respectivement, figures 11 et 12, pour une longueur de fibre l=30mm et l=50mm.

Jusqu'à une concentration de fibres métalliques de 2.5%, (voir fig. 11) la viscosité plastique augmente avec une pente très faible. Au-delà de ce pourcentage cette dernière devient infinie, nettement plus grande, ce qui justifie la consistance élevée du milieu.

Jusqu'à une concentration de fibres métalliques de 2.5%, (voir fig. 12) la viscosité plastique augmente Figure 14 : Évolution de la contrainte de cisaillement en avec une pente très faible. Au-delà de ce pourcentage cette dernière devient infinie, cela veut dire, qu'audelà de cette valeur de concentration de fibres métalliques, il n'y a plus d'écoulement du béton frais (le béton frais de fibres métalliques se trouve dans un état bloqué).

Influence de la longueur :

Pour différents taux de cisaillement (différentes vitesses de rotation), on remarque que, plus la longueur de la fibre métallique est importante plus la contrainte de cisaillement est élevée, ce qui traduit, la consistance du béton de fibres métalliques (voir fig. 13, 14, 15, 16).

Plus la longueur de la fibre incorporée dans la matrice du béton de fibres métalliques à l'état frais est importante plus la viscosité plastique du fluide considéré est grande, ce qui traduit la diminution de la maniabilité, voir figure 17.

Plus la longueur de la fibre, incorporée dans la • matrice du béton de fibres métalliques à l'état frais. est importante plus le seuil d'écoulement du fluide considéré est grand, ce qui traduit la diminution de la maniabilité, voir figures 18, 19 et 20.



Figure 13 :Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la longueur de la fibre pour un taux de cisaillement fixe = $1.04717s^{-1}$



fonction, de la longueur de la fibre pour un taux de cisaillement fixe = 2.6176s-1



Figure 15 : Évolution de la contrainte de cisaillement en fonction, de la longueur de la fibre pour un taux de cisaillement fixe = $4.7123s^{-1}$



Figure 16 : Évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la longueur de la fibre avec un taux de cisaillement fixe = $6.02831s^{-1}$



Figure 17 :variation de la viscosité plastique en fonction de la longueur pour une gamme du béton de (0.3%,..,2.75%) de fibres métalliques.



Figure 18 : variation du seuil de cisaillement avec la longueur de la fibre pour une gamme du béton de (0.3%,...,2.75%) de fibres métalliques.



Figure 19 : Évolution de la viscosité plastique en fonction du pourcentage des fibres pour une longueur l=30mm et l=50mm.



Figure 20 : Évolution du seuil d'écoulement en fonction du pourcentage des fibres pour une longueur l=30mm et l=50mm.

CONCLUSION:

La caractérisation des bétons frais, en vue d'estimer leur aptitude à être mis en œuvre, est un vieux problème, toujours d'actualité notamment avec le développement des bétons spéciaux, tels que les bétons de fibres métalliques. On a pour cela, depuis longtemps inventé l' « ouvrabilité », la «maniabilité » et d'autres concepts pratiques qui sont à l'origine des essais très empiriques et souvent particulièrement rustiques

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence des fibres métalliques sur le comportement rhéologique des bétons à l'état frais et précise l'influence de manière plus de la concentration et de l'élancement des fibres métalliques les paramètres rhéologiques sur intrinsèques du matériau (béton de fibres métalliques à l'état frais) à savoir, le seuil d'écoulement, la viscosité plastique.

Pour ce faire, nous avons d'abord développé une base théorique pour l'identification du comportement du béton de fibres métalliques à l'état frais, puis nous avons étudié l'influence de la concentration et de l'élancement des fibres métalliques sur la viscosité plastique (μ) et le seuil d'écoulement (τ_0).

Les résultats ainsi obtenus, nous permettent d'affirmer :

- Le comportement du béton à l'état frais, suit une loi de Bingham pour laquelle les deux caractéristiques intrinsèques τ₀ (seuil d'écoulement) et μ (viscosité plastique) sont déterminées.
- Le seuil d'écoulement augmente avec le pourcentage de fibres et ce jusqu'à une concentration de fibres métalliques égale à 2.5%. Au-delà de ce pourcentage, le seuil d'écoulement devient infini ; ce qui en pratique se traduit par le blocage de l'écoulement du béton de fibres.

> La viscosité plastique augmente au fur et à mesure que la concentration en fibres augmente.

granulométrie étalée un pourcentage de fibres au maximum égal à 2,5 %.

- de fibres et ce quelque soit la concentration des fibres métalliques. Ce qui en pratique se traduit le blocage de l'écoulement du béton de par fibres.
- Pour un pourcentage de fibres donné, et pour un taux de cisaillement fixe, le seuil de cisaillement est d'autant plus important que la longueur de la fibre est élevée. De même, toujours pour un pourcentage de fibres donné, et à une contrainte de cisaillement fixe, le taux de cisaillement est d'autant plus grand que la longueur de la fibre est petite.
- \geq Plus la longueur de la fibres utilisées est grande, plus la viscosité plastique est élevée.

De ces résultats nous recommandons d'ajouter à une granulométrie étalée des fibres métalliques dont la longueur ne dépassant pas les 50mm.

Références bibliographiques :

De ces résultats nous recommandons d'ajouter à une [1] S. KACI AND ALL « Influence de l'élancement des fibres et leurs pourcentages en volume sur le comportement mécanique en flexion du béton de fibres métalliques », in proceeding Troisième Congrès de > Le seuil d'écoulement augmente avec la longueur Mécanique, Faculté des sciences de Tetouan, Maroc, avril 1997.

> [2] S. KACI, J. C. ROTH « Étude des réactions d'encombrement des granulats dans la mise en œuvre du béton frais », Les cahiers de rhéologie (Paris) ;Vol. 11 ; N°. 2; PP.88-106 1993.

> [3] G. H. TATTERSALL « Application of rhéological measurment to protical control of concrete », Rheology of fresh cement and concrete, Liverpool, PP. 270-280, 1990.

> [4] FRANÇOIS DE LARRARD, CHONG HU, J-C SZITKAR, M. JOLY, F. CLAUX ET T. SEDRAN « Le nouveau rhéomètre L.C.P.C. pour béton très plastique à fluides », Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et Travaux Publique N° 527, PP. 19-47, Oct. 1994.

> [5] C. LANOS « Méthode d'identification non viscoélastique de comportement de fluide », Thèse I.N.S.A. de Rennes, 1995.

Photovieillissement du polypropylene recyclé. Evolution de la distribution moléculaire par rhéologie inverse.

V. Verney, T. Grossetête, C. Carrot *

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire Université Blaise Pascal – CNRS UMR6505 Les Cézeaux – 63177 AUBIERE Cedex * Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques Université Jean Monnet – CNRS FRE2396 23, rue Dr Paul Michelon – 42023 SAINT-ETIENNE Cedex (France)

Résumé : Les matériaux polymères sont tout particulièrement sensibles à la photodégradation. Une chute importante de leurs propriétés s'ensuit du fait des modifications moléculaires induites. Il faut noter qu'un très faible taux de modification moléculaire conduit à une très forte évolution des propriétés. Un challenge consiste donc a être capable de détecter ces modifications dès les tout premiers instants du vieillissement. La viscoélasticité à l'état fondu est un outil puissant dans le domaine des relations structurepropriétés. Dans un passé récent, de nouveaux développements, basés sur les théories moléculaires, ont été proposés dans le but de remonter à la distribution des masses moléculaires à partir du comportement viscoélastique. De même, dans le passé, le mécanisme chimique de photoévolution du polypropylène a fait l'objet de nombreuses études. Il en ressort que l'espèce primaire formée est un macroperoxyde qui conduit à la formation d'un acide carboxylique par scission moléculaire. Ce dernier photoproduit peut être facilement détecté par spectroscopie infrarouge. L'objectif principal de ce travail est d'appliquer la rhéologie inverse à l'étude des modifications moléculaires induites par le photovieillissement d'un polypropylène recyclé. Notre principal résultat est de montrer que la combinaison de l'analyse des évolutions chimiques et physiques (dosages de peroxydes, Spectroscopie infrarouge, MWD par rhéologie inverse) permet le calcul d'un nombre moyen de coupures par chaînes se produisant au cours du photovieillissement. Ainsi, un bilan précis entre les espèces chimiques réactives et les modifications moléculaires peut-il être établi, apportant de nouvelles informations théoriques sur la nature chimique des espèces ainsi que de leur réactivité.

Mots-clé : Rhéologie, polypropylène, recyclage, photovieillissement

Abstract : Polymeric materials are especially sensitive to photodegradation. A sharp decrease of their mechanical properties is observed because of molecular modifications induced by photodegradation. It is important to point out that a very weak amount of molecular modification will lead to a sharp decrease of properties. Thus, a challenge is in the ability to detect these modifications from the very beginning of the ageing. Melt viscoelasticity is a powerful tool in the field of structure-relationships. In a recent past, new theoretical developments have been proposed in order to assess the molecular weight distribution from the oscillatory melt viscoelastic measurements. The chemical mechanism of polypropylene photoevolution has also been extensively studied in the past. The primary chemical species formed are macromolecular peroxides that may decompose under external sollicitation to lead to a carboxylic acid by a molecular β -scission process. Then, the aim of this work is to be able to determine an average number of chain scission occurring during photochemical irradiation. This number will be compared to chemical species concentrations in order to establish a balance of the photodegradation process. Hence, this methodology can bring some new informations about the chemical nature of peroxidic species.

1. Introduction

De part leurs performances techniques et économiques, les plastiques n'ont cessé de se développer et leur grande variété permet de nombreuses applications telles que : l'emballage, le transport, l'agriculture, les loisirs, l'électricité...

Mais la croissance de la consommation a entraîné une augmentation des déchets qui sont à l'origine de sérieux problèmes de pollution. Cette situation préoccupante de la qualité de l'environnement, de santé publique, nécessite une prise de conscience de la population et des pouvoirs publics qui ont réagi par la mise en place de décrets. La Loi du 13 juillet 1992 (n° 92-646) qui prendra effet à partir du 1^{er} juillet 2002 stipule que seuls les déchets « ultimes », c'est à dire les déchets qui auront été valorisés au maximum, seront autorisés à être stockés en décharge.

Afin de respecter l'ensemble de ces lois, plusieurs techniques de valorisation sont à distinguer : la valorisation énergétique (l'incinération ou la pyrolyse), la valorisation chimique (thermolyse ou la chimiolyse) et la valorisation matière [1]. Grâce à la valorisation matière, la durée de vie du plastique peut-être prolongée en récupérant l'objet usé et en régénérant le polymère. Un matériau de seconde vie est alors réalisé.

Néanmoins, ce processus nécessite différentes étapes telles que l'identification et le tri, le broyage, la décontamination, le lavage, enfin la transformation ou la mise en œuvre en nouveaux produits, source de problèmes d'incompatibilité des polymères, de dégradation de types physiques ou morphologiques. Il en découle une problématique majeure sur la durabilité du polymère recyclé.

Au cours de son histoire (mise en œuvre, utilisation, recyclage quand cela est possible) le polymère va subir des attaques liées à son environnement qui vont influencer ses caractéristiques. Nous distinguons des attaques de nature thermiques et/ou photochimiques qui vont entraîner une modification de la structure chimique des macromolécules (coupures de chaînes) et par conséquent engendrer une évolution irréversible de la structure, de la composition et de la morphologie du matériau.

Afin d'optimiser le recyclage et d'évaluer la durabilité du matériau recyclé une quantification de ces phénomènes est donc nécessaire.

2. Partie expérimentale :

Les échantillons étudiés sont des copolymères à base de polypropylène et de polyéthylène issus de bacs de batteries. Ces échantillons appelés A proviennent de différentes étapes du recyclage :

A1 = matière "bac batterie" broyée et nettoyée en produits toxiques (acide, plomb, cadmium...). MFI de 6 g/10mn $(2.16 \text{ kg} / 230^{\circ}\text{C})$.

A2 = A1 après lavage intense à l'eau, triage et séchage. MFI de 7,8 g/10mn (2.16 kg / 230°C).

A3 = A2 après extrusion durant laquelle les échantillons recyclés sont enrichis en anti-UV (en master batch noir, 1%) et en stabilisants de process de type IRGANOX 1010, 0.1%.

Afin d'homogénéiser les échantillons A1 et A2 (avant recyclage) un malaxage a été réalisé à 180°C durant 5 minutes.

Les cinétiques d'oxydation sont réalisées sur des films de 100µm±10µm obtenus par pressage à 180°C, sous 60 bars de pression, durant 12 secondes (presse DARRAGON).

Afin de bien caractériser l'effet du recyclage sur ces matériaux, un suivi avec un polypropylène isotactique semi-cristallin (iPP) non stabilisé a été réalisé.

Le photovieillissement accéléré des échantillons a été réalisé en enceinte SEPAP 12.24 [2] à 60°.

Le degré d'avancement de la dégradation photochimique a été quantifié à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF NICOLET de type 5 SXC dont le banc optique est purgé à l'air sec. La résolution est fixée à 4 cm⁻¹, et le spectre obtenu résulte de l'acquisition d'un nombre de 32 scans. La nature des produits d'oxydation formés a été corrélée avec la littérature.

Des dosages chimiques par iodométrie [3] ont été réalisés afin de déterminer l'accumulation des peroxydes dans nos échantillons au cours de la photooxydation.

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées en rhéométrie plan-plan, en régime oscillatoire pour des fréquences allant de 0.1 à 100 rad/s, à la température de 180°C. Nous avons utilisé un spectromètre mécanique ARES (Rheometric) équipé de plateaux de 25 mm. L'étude est réalisée par superposition de 4 films irradiés d'épaisseur de 120µm±10µm.

3. Résultats

3.1 Evolution chimique

Le comportement photochimique de copolymère de type polypropylène et polyéthylène fait intervenir essentiellement une oxydation de la phase polypropylène [4]. Or en absence de toute stabilisation, le polypropylène sous la forme de films, de plaques ou de fibres placé dans des conditions normales d'emploi en extérieur (exposé à la lumière solaire) va se dégrader rapidement, il va devenir opaque et perdre ses propriétés mécaniques. La perte des propriétés d'usage du matériau est le résultat, à l'échelle moléculaire, d'une modification de la structure chimique des macromolécules résultant d'une réaction radicalaire.

L'amorçage de la réaction de photooxydation est généralement attribué à la présence "d'impuretés chromophores", en faibles concentrations, qui par arrachement d'un atome d'hydrogène sur la chaîne macromoléculaire va conduire à la formation d'un macroradical alkyle. Le macroradical tertiaire est obtenu de facon majoritaire. En présence d'oxygène ces macroradicaux conduisent à la formation de peroxydes et de séquences d'hydroperoxydes (produits d'oxydation primaires). Ces derniers, instables vont facilement se décomposer par homolyse de la liaison O-O, pour conduire à la formation de radicaux. Il en suit des coupures de chaîne, notamment par β-scission, qui entraîne une chute des masses moléculaires et une perte des propriétés du matériau. Il en résulte la formation de nombreux produits d'oxydation tels que des esters, des cétones, des peresters, γ -lactones, γ -perlactone et des acides carboxyliques dit « produits critiques » car l'évolution apparente de la concentration de ces derniers permet de caractériser l'état de dégradation du matériau et de la corréler avec l'évolution des propriétés physiques. Le mécanisme général de dégradation est reporté schéma1.

Les spectres IR de films photooxydés révèlent la formation de produits d'oxydation dans deux domaines :

- Dans la zone de vibration de valence des fonctions hydroxyles, où il apparaît une large bande située entre 3700 et 3100 cm⁻¹ attribuée à l'apparition de produits de photooxydation de types alcools et acides carboxyliques.
- Dans la zone de vibration 1700-1800cm⁻¹ attribuée au massif de produits carbonyles



Schéma 1 : mécanisme d'évolution photochimique du polypropylène.

3.2 Evolution physique : comportement rhéologique en régime oscillatoire

L'étude rhéologique dynamique à 180°C permet de tracer les courbes (figure 8) représentant l'évolution de la partie imaginaire et réelle du complexe de viscosité.

Quels que soient nos échantillons (A1, A2, A3) il apparaît une diminution des composantes visqueuse et élastique de la viscosité dynamique complexe au cours de la photooxydation, et ceci dès les premières heures d'irradiation.

De plus à faibles fréquences, nous observons un changement de comportement visible par une remontée de ces deux composantes. Ce phénomène a été observé lors d'une dégradation peroxydique durant l'extrusion. L'explication alors envisagée est l'action des radicaux libres sur les chaînes de polyéthylène qui entraînent la formation d'une structure branchée par réticulation, et par suite la compétition entre la dégradation par β -scissions du polypropylène et la réticulation du polyéthylène.



Figure 2 Courbes maîtresses de la partie réelle (ETA') et imaginaire (ETA'') du complexe de viscosité en fonction de la fréquence pour le copolymère A1 au cours de la photooxydation (SEPAP 12.24).

La représentation Cole-Cole consiste à tracer la partie imaginaire ETA'' en fonction de la partie réelle ETA' de la viscosité dynamique complexe. La figure 3 compare les diagrammes pour les différents polymères en fonction de la photooxydation.

Les courbes présentent une partie en arc de cercle attribuée au polypropylène et une autre linéaire attribué au polyéthylène.

Au fur et à mesure de l'irradiation la partie en arc de cercle diminue et facilite l'accroissement de la partie linéaire. Ceci permet de mettre en évidence l'importance grandissante jouée par la phase polyéthylène par rapport à la phase polypropylène lorsque le temps de photooxydation augmente.



Figure 3 Diagramme Cole-Cole, échantillon A1.

Nous avons réalisé le calcul de la viscosité Newtonienne (η_o) de la phase polypropylène, intersection du cercle et de l'axe des abscisses et du paramètre de distribution des temps de relaxation (h). La figure 4 représente la diminution de la viscosité newtonienne en fonction de la concentration des peroxydes présents dans la matrice polymère. La diminution a lieu dès les premières heures d'irradiation.



Figure 4 : Evolution de la viscosité newtonienne en fonction de la concentration en peroxydes

3.2 Evolution physique : expériences de fluage

Les expériences de fluage réalisées sur les échantillons bacs de batteries A1 et A2, ont permis de montrer que ces polyoléfines ne réticulent pas au cours de la photooxydation et plus particulièrement la partie polyéthylène. Le fluage, qui consiste à imposer une contrainte constante (100 Pa) dans la zone d'écoulement du polymère (180°C), et à suivre l'évolution des paramètres rhéologiques au cours du temps, a montré un écoulement continuel de la matière. En effet, la complaisance (J) garde la même pente tout au long de l'expérience et cela quelque soit le temps d'irradiation. Si la phase polyéthylène réticulait la courbe de complaisance présenterait une cassure, et sa pente ne serait plus proportionnelle à $1/\eta_0$.

La représentation des diagrammes de Cole-Cole des expériences de fluage met bien en évidence la double distribution des échantillons bacs de batteries (figure 5), le premier arc de cercle correspondant à la phase polypropylène et le second à la phase polyéthylène. Les comportements de ces deux phases sont bien visibles, malgré la faible teneur en polyéthylène (<3%).



Figure 5 - Diagramme de Cole-Cole, échantillon A1 photooxydé 40h

Le calcul de la chute de la viscosité newtonienne globale (contribution de la phase polypropylène et polyéthylène) montre sa diminution au cours de l'oxydation et ceci dès les premières heures et durant la période d'induction observée en infrarouge (figure 6).

D'après ces résultats la viscosité newtonienne globale des échantillons bacs de batteries initiaux se situe autour de 15000 Pa.s alors que celle de la seule phase polypropylène est voisine de 4000 Pa.s.



Figure 6 – Evolution de la viscosité newtonienne avec la durée d'irradiation

3.2 Evolution moléculaire : Rhéologie inverse

Nous avons utilisé la méthode de Carrot et Guillet [5] pour remonter à la distribution des masses moléculaires. Cette méthode est basée sur un modèle simple de dynmique moléculaire nécessitant la connaissance de la loi $\eta_0 = f(M)$ pour des fractions monodisperses, la valeur du module au plateau et enfin la masse moléculaire entre enchevêtrements Me. Enfin, pour que le problème soit solvable , la forme de la distribution moléculaire est imposée par une loi LOG-normale.

Les courbes de répartition moléculaire ainsi obtenues, figure 7, traduisent un décalage vers les basses masses moléculaires attribué aux coupures de chaînes $(\beta$ -scission) conséquentes à l'oxydation des chaînes moléculaires.

Nous observons aussi un rétrécissement des courbes de distribution qui révèle la diminution de la dispersité des masses moléculaires. L'augmentation du degré d'oxydation entraîne de nombreuses coupures de chaînes, ce qui a pour effet de tendre à homogénéiser les longueurs de chaînes : la proportion de grandes chaînes diminue et les masses moléculaires se rapprochent.



Figure 7 – Courbes de distribution des masses moléculaires

Le nombre moyen de coupures de chaînes X, issues de la distribution des masses moléculaires obtenues à partir des expériences de rhéologie, est déterminé à partir de la relation suivante :

$$X_{\rm rh\acute{e}o} = (M_{\rm ni}/M_{\rm nf}) - 1$$

où M_{ni} et M_{nf} sont respectivement les masses moléculaires moyennes en poids avant et durant la photooxydation.

D'après les résultats précédents, nous pouvons confirmer que le mécanisme de photooxydation d'un copolymère polypropylène / polyéthylène provient essentiellement de la dégradation du polypropylène. L'estimation du nombre de coupures de chaînes de la phase polypropylène est donc bien représentatif de la photooxydation de ce type de matériau.

Le calcul du nombre de coupures rhéologiques correspond aux coupures de chaînes issues de la décomposition des peroxydes formés au cours de l'irradiation et à leur décomposition sous l'effet de la température imposée lors des expériences à l'état fondu (180°C).

Le nombre moyen de coupures chimiques correspond au bilan des espèces présentes dans le matériau en fonction de la durée d'irradiation. En effet, nous distinguons les produits d'oxydation issus de la décomposition des peroxydes formés lors d'irradiations en conditions accélérées et les peroxydes formés susceptibles de se décomposer lors des expériences de rhéologie. Nous avons simplifié l'estimation en considérant uniquement l'accumulation des photoproduits en infrarouge à 1712 cm⁻¹, les acides carboxyliques.

Le nombre moyen de coupures vaux alors :

 $X_{chim} = X_{sep} + X_{[ROO]}$

> Xsep sont les coupures impliquées par la formation des produits d'oxydation, nous le calculons à partir de la loi de Beer-Lambert :

 $C = DO / (\varepsilon . C . L. d)$ avec ε le coefficient d'absorption = 300 l.mol⁻¹.cm⁻¹

L l'épaisseur du substrat = $100 \ \mu m$

D la densité du polypropylène = 0.9 kg/l

Pour 1 g/mol nous avons C = DO / 3564

Pour n moles par chaînes, nous avons : $X_{sep} = C * M_{ni}$ \approx 19DO mol/chaînes et ce quelques soient les échantillons iPP et A.

 \succ X_[ROO] sont les coupures issues de la décomposition des peroxydes [ROOR, ROOH]

 $X_{[ROO]} = [ROOR + ROOH] * M_{ni}$ (mol/chaînes)

Nous pouvons ainsi comparer les coupures de chaînes calculées à partir des expériences de rhéologie et l'estimation faite à partir d'un bilan chimique de matière, à condition de considérer les hypothèses suivantes :

- en photochimie et en rhéologie les peroxydes sont de même nature et ont un même comportement,

- une séquence de peroxydes entraîne une coupure de chaîne.

Pour de faibles degrés d'oxydation, c'est-à-dire pour peu de coupures, les estimations chimiques et physiques sont similaires. Au delà, le nombre de coupures rhéologiques diminue et nous pouvons déterminer le facteur de proportionnalité α suivant :

$$X_{rh\acute{e}o} = \alpha \cdot X_{chim}$$

Le même raisonnement, que pour les échantillons irradiés en conditions accélérées, a appliqué au cas du vieillissement en conditions naturelles. Nous avons trouvé qu'une espèce peroxydique entraînait deux coupures de chaînes.



Figure 8 – Comparaison des coupures de chaînes obtenues à partir de la rhéologie et d'un bilan chimique de produits

Les résultats obtenus en conditions naturelles semblent confirmer l'existence d'une voie d'oxydation qui met en jeu essentiellement des composés de type peroxyde, l'homolyse de la liaison O-O du peroxyde entraînant deux coupures de chaînes.

3. Résultats

Les mesures de viscoélasticité permettent de remonter à la distribution des masses moléculaires grace aux modèles moléculires. En appliquant cette méthodologie au phtovieillissement du polypropylene recyclé, nous avons montré qu'il etait possible de remonter à l'efficacité d'une structure chimique (peroxydes) vis à vis du phénomène moléculaire de coupures de chaînes. Nous avons montré que l'éfficacité de la coupure n'est pas la même suivant que le photovieillisement est réalisé en conditions accélérées ou en conditions naturelles.

Références

 Poulakis, J. G., Papaspyrides, C. D., Resources, *Conservation and Recycling*, Elsevier Science B.V., (1997).
 Lemaire, J., Arnaud, R. & Gardette, J.L., *Rev. Gen. Caoutchouc. Plast.*, **613**, (1981), 87.
 Gardette, J. L., Lemaire, J., *Polym. Photochem.*, 7, (1986), 409.

 7,
 (1986),
 409.

 [4] Philipart, J. L., Posada, F., Gardette, J.-L., Polym.

 Deg.
 Stab.,
 49,
 (1995),
 285

 [4] Carrot, C;Guillet, J. J. Rheol, 41, 5(1997)

Etude des pertes de charge dans un écoulement de fluide viscoélastique

M.Mahfoud et S.Benhadid

Laboratoire de Mécanique des Fluides Théorique et Appliquée (Equipe de Rhéologie): Fac de Physique B.P. N°32, El Alia BAB – EZZOUAR 16023, ALGER – ALGERIE

Résumé : Cette étude contribue à la connaissance des pertes de pression dans les écoulements de fluides viscoélastiques à travers une contraction brusque de rapport 4 :1. L'étude expérimentale est effectuée dans une configuration d'écoulement isotherme à symétrie plane. Nous avons analysé les profils de vitesses et les taux de fluctuation et nous avons examiné l'influence du nombre de Reynolds sur ces profils de vitesse. Par la suite, nous avons étudié les pertes de pression par frottements et nous avons proposé des corrélations par utilisation du nombre de Reynolds généralisé indispensable dans ce genre de configurations.

Mots-clé : pertes de charge, contraction brusque, écoulement plan.

Abstract : This paper contributes to the knowledge of pressure drop in viscoelastic fluids out-flows through a 4 :1 abrupt contraction. The experimental investigation is done in a planar abrupt contraction configuration with an isothermal flow . We analyzed the velocity profiles and the fluctuation rates and we examined the influence of the Reynolds number on these velocity profiles. Afterwards, we studied the frictional pressuredrop and we proposed correlations by use of the generalized Reynolds number indispensable in this configurations.

1. Introduction

Le dimensionnement des échangeurs de chaleur à plaques et des conduites de transport, utilisant les produits industriels et agro-alimentaires viscoélastiques, nécessite une plus grande connaissance du comportement d'un fluide au passage d'une singularité. Les connaissances dont nous disposons sur les contractions brusques sont souvent d'origine numérique et à faibles nombres de Reynolds (écoulements rampants)[1,2,3,4]. Cette étude expérimentale nous permet de contribuer à la constitution d'une base de données sur les pertes de charge dans un écoulement de fluides viscoélastiques avec une contraction 4:1. Dans cette étude, nous déterminons les profils de vitesse et les taux de turbulence de la vitesse, en fonction du nombre de Reynolds pour une solution aqueuse viscoélastique de polyacrylamide. Des profils de vitesses, dans le sens longitudinal et transversal de l'écoulement principal, ont été relevés et tracés. Les courbes obtenues ont permis la caractérisation de l'écoulement à la traversée de la singularité. Des évolutions des pertes de charge régulière et singulière ont été présentées pour montrer la prédominance de la singularité sur le reste de la conduite en régimes laminaire et turbulent.

2. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est une boucle hydraulique fermée avec un bac amont pressurisé et un bac aval tranquillisé (figure 1). L'écoulement du fluide test est assuré par un groupe motopompe à vitesse variable et dont la température de travail peut être maintenue constante grâce un échangeur de chaleur relié à un bain thermostaté. Ainsi, on peut imposer le débit et la température de travail voulus à chaque série de mesures. La veine de mesures, en polyméthylméthacrylate transparent (PMMA), a une longueur totale de 200 cm. La contraction est située à 120 cm de l'entrée et à 80 cm de la sortie. Le rapport de contraction de la veine de mesures, i.e. la demi-hauteur amont sur la demi-hauteur avale ,de vitesses débitantes respectives U_H et U_h, est de :

$$\frac{H}{h} = \frac{4h}{h} = \frac{100 \text{ mm}}{25 \text{ mm}} = 4:1$$
(1)

Le nombre de Reynolds Re est défini par :

$$\operatorname{Re} = \frac{\rho \operatorname{U}_{\operatorname{H}} H}{\eta} = \frac{\rho \operatorname{U}_{\operatorname{h}} h}{\eta} = \frac{\rho \operatorname{Q}_{\operatorname{v}}}{2 \operatorname{e} \eta}$$
(2)

avec :

-pour le fluide newtonien η = constante -pour le fluide viscoélastique η = $\eta(\gamma)$

et telle que
$$\gamma = \frac{U_h}{h} = \frac{Q_v}{2eh^2}$$
 (3)



Figure 1 : Schéma général de l'installation

La technique expérimentale utilisée est la vélocimétrie laser à effet Doppler. La chaîne est constituée d'une source laser He/Ne de longueur d'onde égale à 632,8 nm et de puissance 10 mw en rétro-diffusion et d'un système d'acquisition et de traitement des données brutes, le tout relié à un micro-ordinateur PC pour l'analyse ,le traitement et la présentation des résultats définitifs.

Sur toute la longueur de la veine de mesures, nous avons placé des prises de pression à des points équidistants pour la détermination des pertes de charge régulière et singulière.

Le fluide test est une solution aqueuse de polyacrylamide le Séparan AP-30 (MN=4.000.000). Nous avons opté pour cette solution pour sa stabilité et sa transparence pour les besoins de mesures avec la technique Laser. L'indice de réfraction de la solution, de masse volumique ρ , ainsi obtenue est de 1,3325.

La caractérisation rhéologique de la solution aqueuse a été faite à l'aide d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux avec cylindre extérieur mobile et cylindre intérieur fixe (Low shear 40 de Contraves) et le système de mesure :

$$\frac{\text{rayon intérieur}}{\text{rayon extérieur}} = \frac{R_i}{R_e} = \frac{3 \text{ mm}}{3,25 \text{ mm}}$$

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation rhéologique du fluide test

La figure 2 représente les courbes de comportement de la solution à différentes concentrations en masse (0,01%; 0,1%; 0,2% et 0.5%) et à une température de 20°C. Nous remarquons que les deux paliers (η_o et η_∞) peuvent apparaître ou disparaître de la fenêtre de mesures (domaine des valeurs) imposée par les caractéristiques techniques du viscosimètre, selon la concentration utilisée. La diminution de la concentration fait déplacer les courbes vers la gauche de la figure avec disparition du premier palier (η_o) de la fenêtre de mesures et son augmentation fait déplacer les courbes vers la droite

de la figure avec disparition du second palier (η_{∞}). De part et d'autre du point d'inflexion de la courbe, le comportement de la solution est proche de celui d'un fluide pseudoplastique et les mesures peuvent être corrélées par une 'loi de puissance'.

Des études expérimentales de caractérisation de solutions aqueuses de polyacrylamide ont été

faites et des corrélations, différentes de la 'loi puissance' pour tenir compte de l'allure de la courbe dans son ensemble, ont été proposées [5,6]. Pour la suite de l'étude, nous avons opté pour une concentration de 0.2% en masse afin d'avoir des viscosités importantes aux taux de cisaillement imposés dans la veine de mesures, sans pour autant avoir des viscosités néfastes pour le dispositif expérimental à grand débit.

Le comportement de la solution viscoélastique à 0.2% en masse montre que, dans la majeure partie du domaine de travail, le comportement est pseudoplastique et peut être corrélé par une loi puissance. Or, les débits volumiques imposés dans la veine de mesures ($2 < Q_v < 50$ l/mn) donnent, d'après la relation 3, des valeurs moyennes du taux de cisaillement γ supérieures à 1 s⁻¹ et par conséquent le comportement est pseudoplastique ou rhéofluidifiant et dans ce cas on peut écrire :

$$\tau = \mathbf{k} \, \gamma^{\mathbf{n}} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{\tau}{\gamma} = \mathbf{k} \, \gamma^{(n-1)}$$

soit
$$\eta = \mathbf{k} \, \gamma^{(n-1)} = 0,954 \, \gamma^{-0,562}$$

(4)

Ceci nous permet d'utiliser la relation 4 pour caractériser le comportement de la solution. De plus, cette loi puissance est très pratique pour le calcul ultérieur de certaines grandeurs et en particulier, le nombre de Reynolds

généralisé.



Figure 2 : Viscosité vs taux de cisaillement à différentes concentrations

3.2 Evolution axiale de l'écoulement

Afin de connaître l'évolution de l'écoulement à l'amont et à l'aval de la contraction, qui permettra par la suite la validation des mesures, nous avons suivi l'évolution de la composante axiale Uz sur l'axe principal (oz)de la veine pour différents nombres de Reynolds (figures 3).

L'analyse de ces résultats montre que sur une grande partie de la zone amont la vitesse n'évolue pratiquement pas ; la zone d'influence de cette singularité commence à partir de -10h en amont du plan de contraction. Sur la partie avale la zone d'influence se décale vers l'aval. Ceci est d'autant plus lisible que le débit est fort et la viscosité est grande. Le comportement de l'écoulement dans la partie avale à forts Re est complètement différent de celui à faibles Re pour la solution viscoélastique. On note aussi que l'augmentation du débit fait réagir qualitativement et quantitativement la contraction sur l'écoulement par un déplacement du pic des vitesses vers la partie avale et par l'augmentation de l'amplitude de ce pic.





3.3 Evolution transversale de la vitesse

L'influence de la contraction sur l'organisation de l'écoulement de la solution viscoélastique est mise en évidence par les profils de la composante transversale Uv dans le plan transversal oxy. Le tracé des profils de vitesses réduites (figures 4 et 5) montre des changements de profils en amont et en aval de la contraction et qui se traduisent par des changements de régime dans l'écoulement. Sur la figure 4 (partie amont), les courbes de la composante axiale réduite de la vitesse Uz' en fonction de la position transversale réduite y*=y/H montrent un profil très plat caractéristique des fluides pseudoplastiques avec un changement de régime (laminaire - transitoire). Dans cette partie amont, il était difficile d'atteindre le régime transitoire avec les débits imposés. A faibles débits (régime - laminaire) les profils peuvent s'écrire sous la forme de :

$$U_{z}' = \frac{Uz}{Uz \max} = 1 - \left(\frac{y}{4h}\right)^{n} = 1 - (y^{*})^{n}$$
 (5)

avec n de l'ordre de 8

Sur la figure 5 (partie avale) les courbes, représentant Uz' en fonction de $y^*=y/h$, montrent des profils moins plats que dans la partie amont (figure 4) avec un changement de régime (laminaire – turbulent) en passant par le régime transitoire. Ce changement de régime se voit sur la courbe de pertes de charge régulière dans la partie avale (figure 8). Les profils en régime laminaire peuvent aussi s'écrire sous la même forme que dans la partie amont :

$$U_{z}' = \frac{Uz}{Uz \max} = 1 - \left(\frac{y}{h}\right)^{n} = 1 - (y^{*})^{n}$$
 (6)

avec n de l'ordre de 6

Les données disponibles, pour la comparaison, sont celles de Natarajan et al [7] établies par une résolution de l'équation du mouvement d'un fluide newtonien dans une conduite de section rectangulaire de longueur a et de largeur b. Ils ont résolu le problème par une méthode des éléments finis et ont proposé la forme suivante :

$$U_{z}' = \left[1 - \left(\frac{x}{b}\right)^{m}\right] \left[1 - \left(\frac{y}{a}\right)^{n}\right]$$

avec $n = 1, 7 + 0, 5\left(\frac{b}{a}\right)^{-0, 25}$ (7)
 $m = 2$ pour $E = \frac{b}{a} \le \frac{1}{3}$
 $m = 2 + \left(\frac{b}{a} - \frac{1}{3}\right)$ pour $E = \frac{b}{a} \ge \frac{1}{3}$
Dans le plan médian (voz) $x=0$ et la relation

Dans le plan médian (yoz) x=0 et la relation précédante se réduit à :

$$U_{z}' = \frac{Uz}{Uz \max} = 1 - \left(\frac{y}{a}\right)^{n} = 1 - (y')^{n}$$
 (8)

Pour notre configuration nous avons :

- partie amont E = 0,1 donc n = 2,589
- partie amont E = 0,4 donc n = 2,329



Figure 4 : Evolution de la composante réduite dans la partie amont



Figure 5 : Evolution de la composante réduite dans la partie aval

3.4 Pertes de charge

Les positions des prises de pression sont données par le ci-dessous. Les valeurs de la pression relevées au niveau de la prise 1 ont été ignorées dans la recherche des pertes de charge à cause des effets d'entrée encore perceptibles à son niveau.

N°	Prise 1	Prise 2	Prise 3	Prise 4	Prise 5
z /	- 48	- 28	- 8	+ 12	+ 32
h					
-					

On peut estimer les pertes de charge régulière et singulière dans la veine de mesure en calculant le coefficient de perte de charge ξ défini par :

$$\xi = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2}\rho(U_h)^2} = 2Eu \quad ; \quad Eu : \text{Nombre d'Euler} \quad (9)$$

Les pertes de charge régulière du fluide newtonien (figure 6) dans la partie amont (prises 2-3) montrent une évolution linéaire caractéristique d'un régime laminaire avec une transition vers le régime turbulent à Re=10000. La courbe dans la zone turbulente tend vers une valeur constante de ξ =0,13.

L'évolution des pertes de charge régulière à l'aval (4-5) montre le comportement d'un

régime transitoire suivi d'un régime totalement turbulent avec une pente de -0,25, caractérisant les régimes turbulents des fluides newtoniens dans les conduites.

Les pertes de charge singulière dues à la contraction (prises 3-4) donnent une courbe qui tend rapidement vers la valeur de ξ =12. A forts débits, ces pertes singulières sont approximativement 10 fois plus importantes que les pertes régulières en aval de la contraction et 100 fois plus importantes que les pertes régulières en amont.

Une comparaison qualitative entre l'eau (figure 6) et la solution viscoélastique (figure 7) montre plusieurs différences de comportement .

L'évolution des pertes de charge régulière à l'amont (2-3) de la solution viscoélastique est linéaire (régime laminaire) sans apparition du régime turbulent. A l'aval (4-5) les pentes régulières se font en régime laminaire avec une transition, vers le régime turbulent, plus douce que celle de l'eau. La forte viscosité de la solution a tendance à minimiser les fluctuations des mouvements des particules fluides au passage du régime transitoire.

Les pertes singulières (3-4) montrent d'abord une évolution linéaire bien nette, suivi d'une autre évolution linéaire de pente moins forte contrairement au fluide newtonien (l'eau) ou ces pertes restaient pratiquement constantes sur la majeure partie du domaine de valeurs de Re. Ceci peut s'expliquer par l'existence, en amont de la contraction, d'une zone morte très importance jouant le rôle des parois d'un convergent avec un angle de convergence faible par rapport à celui de la contraction brusque. Par contre, le rapport des pertes singulières sur les pertes régulières en amont de la contraction est pratiquement égal à 10; soit le dixième de la valeur du rapport trouvé précédemment (100 pour le fluide newtonien).

On note qu'il est difficile de faire une comparaison quantitative, entre le fluide newtonien (eau) et la solution viscoélastique, du fait de l'écart assez important entre les viscosités des deux fluides et du choix des définitions de la longueur caractéristique et du nombre de Reynolds Re utilisés dans les études de la contraction brusque par simulation numérique (relations 2 et 3).



Figure 6 : Pertes de charge pour le fluide newtonien



Figure 7: Pertes de charge pour la viscoélastique

Contrairement aux numericiens, qui adoptent souvent les nombres de Reynolds et les longueurs caractéristiques définis précédemment, nous allons revenir aux définitions classiques de la longueur caractéristique (diamètre hydraulique) et du nombre de Reynolds.

Pour les besoins de comparaison, nous utilisons le facteur de frottements f au lieu du coefficient ξ . Cependant, le diamètre hydraulique n'est pas le même quand on passe de la partie amont à la partie avale de la contraction ; il n'est donc plus possible de prendre les deux points de prise de pression de part et d'autre de la contraction. Par conséquent, nous sommes limités à prendre seulement les prises 2-3 (partie amont) et les prises 4-5 (partie avale) et qui représentent respectivement les pertes de charge régulière en amont et en aval de la contraction pour les corrélations des mesures expérimentales.

Nous définissons, pour un fluide newtonien, le nombre de Reynolds classique Re' et le facteur de frottements f par :

$$\operatorname{Re'} = \frac{\rho \cup D}{\eta} \tag{10}$$

$$f = \frac{\tau_p}{\frac{1}{2}\rho U^2} = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2}\rho U^2} \frac{D}{4L} = 2Eu \frac{D}{4L}$$
(11)

ou τ_p : contrainte à la paroi

D: diamètre hydraulique

 ΔP : la perte de pression $% \Delta P$ entre les deux prises distantes de L

Avec ces définitions les corrélations d'un fluide newtonien, en coordonnées log-log, sont données souvent sous la forme :

Le paramètre A dépend seulement de la géométrie de la conduite et il est égal à 12 dans le cas de l'écoulement entre deux plans parallèles semi-infinis. Dans les canaux rectangulaires, on peut garder la même forme (relation 12) et corriger la valeur de '2A' par des expressions plus ou moins complexes.

Par une étude théorique de l'écoulement dans des canaux rectangulaires, Natarajan et al [7] proposent pour 2A l'expression suivante :

$$2A = 14.4 (E)^{-\frac{1}{6}}$$
 pour $E = \frac{b}{a} \ge 0.05$
(13)

Dans notre cas :

(

- en amont (2-3) E=0,1 f Re' = 21,136 (14)
- en aval (4-5) E=0,4 f Re' = 16,776 (15)

Dans le cas d'un fluide non-newtonien pseudoplastique, d'indice de structure n et de consistance k, Metzner et Reed[8] ont suggéré de garder encore la relation 12 et ont proposé de remplacer Re' par le nombre de Reynolds généralisé Reg défini par :

$$Reg = \frac{\rho \operatorname{U}^{2-n} \operatorname{D}^{n}}{\operatorname{k} \left[g(n) \right]^{n} \operatorname{A}^{n-1}}$$
(16)

avec

$$g(n) = \frac{\text{cisaillement pariétal fluide non - newtonien}}{\text{cisaillement pariétal fluide newtonien}}$$

Pour des conduites rectangulaires Kozicki [9] et Kostic [10] proposent de garder A= 12 et ont exprimé g(n) sous la forme :

$$g(n) = \frac{c + d n}{n}$$
(17)

Les deux paramètres c et d dépendent de la géométrie de la conduite et dans la veine de mesures utilisée leurs valeurs sont :

- partie amont c= 0,4132 et d= 0,8262

- partie aval c = 0.2551 et d = 0.5109

Avec ces paramètres, les résultats expérimentaux (figure 8) des pertes de charge régulière sont corrélés par :

- partie amont (prises 2-3) $f= 21,03 \text{ Reg}^{(-1,04)}$ (18)

- partie aval (prises 4-5) $f=16,65 \text{ Reg}^{(-1,04)}(19)$

L'accord entre nos résultats expérimentaux et les corrélations proposées par la littérature (relations 14-18 et 15-19) est incontestable pour le paramètre 2A. Il existe, par contre, une légère différence dans l'exposant de Reg (1,04 au lieu de 1). Cette différence peut être due à une différence dans l'indice n, entre la valeur réelle existence dans la veine et celle proposée par la corrélation 4.



Figure 8: Pertes de charge régulières dans la contraction

4. Conclusion

La caractérisation de l'écoulement dans une contraction brusque 4:1, par la vélocimétrie laser, nous a permis d'avoir des informations très importantes. A l'amont de la contraction et sur une grande partie les profils n'évoluent pas. L'effet de la contraction ne commence à se faire sentir qu'à partir de z*=-10h. A l'aval, le comportement de l'écoulement de la solution viscoélastique est différent de celui d'un fluide newtonien. Proche de la contraction, la composante longitudinale (axiale) Uz évolue beaucoup avec un pic très marqué juste après le plan de contraction et

qui se traduit par un taux d'élongation très important pour le fluide viscoélastique.

L'analyse des pertes de charge confirme les pertes importantes au passage de la contraction, surtout à forts nombres de Reynolds. Le comportement différent de la solution viscoélastique s'est traduit par des courbes très différentes de celles d'un fluide newtonien (zones de transition). Les passages vers les régimes turbulents montrent des différences qualitative et quantitative appréciables ; en particulier la disparition de la zone transitoire fluctuante rencontrée dans l'écoulement du fluide newtonien.

L'utilisation du nombre de Reynolds généralisé et de la fonction de correction g(n) donne un moyen très simple et pratique pour les corrélations des pertes de charge régulière (frottements) des fluides viscoélastiques et ceci facilite beaucoup le dimensionnement des échangeurs de chaleurs à plaques et des conduites de sections complexes.

Références :

[1]: Keunings, R and al. Journal of Nonnewtonian Fluid Mechanics, 14, page 279 (1984)[2]: . Tanner, R.I and al .Journal of Nonnewtonian Fluid Mechanics, 41, page 171 (1991)[3] : Mc Kingley, M.H and al. Journal of Fluids Mechanics, 223, page 411 (1991) [4] : Quinzani, L. M. and al. . Journal of nonnewtonian Fluids Mechanics, 52, page 1 (1994)[5] : Esculier, M. P. and Smith, S. 10th Int. Symposium on Application of Laser Technics to Fluids Mechanics, IST-Lisbon (2000)[6] : Hamersma, P. J. and al. . Rheologica Acta, Vol. 21, 6, page 705 (1982) [7]: Natarajan, N. M. Indian Journal of Technology, Vol.10, page 435 (1972) [8]: Metzner, A.B. and Reed J.C. Aiche Journal, Vol.1, 12, page 434 (1955) [9]: Kozicki, C.H and al. Chem.Eng.Sci., Vol.21 , page 665 (1966) [10]: Kostic, M. Int. J. Heat Mass Transfer

Vol37, Suppl.1, page 133 (1994)

Simulation numérique de l'écoulement sanguin à travers une artère sténosée

L. Achab⁽¹⁾, S. Benhadid⁽²⁾

(1) Université des sciences et de la technologie-Houari Boumedienne,

(2) laboratoire de Rhéologie,

Résumé: Dans ce travail, nous avons menée une étude numérique de l'écoulement d'un fluide nonnewtonien (sang) à travers une conduite cylindrique présentant une singularité (sténose artérielle). Les équations gouvernants l'écoulement instationnaire ont été résolues par la méthode des éléments finis utilisant la formulation de pénalisation avec intégration réduite. Nous comparons le champs dynamique : vitesse, chute de pression, lignes de courant et contrainte pariétale d'un fluide non-newtonien avec celui d'un fluide newtonien.

Mots-clés: Simulation numérique, méthode des éléments finis, fluides non-newtoniens, modèle de Cross.

Abstract : This paper presents a numerical study of non-newtonian flow (blood) through a cylindrical pipe with local constriction (arterial stenosis). The equations governing the unsteady flow are solved by means of the finite element method using the penalty formulation with reduced integration technique. The dynamical flow field : velocity, pressure loss, streamlines and wall shear stress of non-newtonian fluid are discussed and compared with the newtonian fluid.

1. Introduction

Les fluides non-newtoniens ainsi que leurs propriétés en écoulement à travers des géométries complexes [1,2] intéressent vivement de secteurs, nombreux parmi lesquels. la biomécanique circulatoire et plus particulièrement l'écoulement du sang à travers les artères en sténoses, d'anévrysmes, présence de de bifurcations.....

Dans cet article on s'intéresse à l'étude de l'écoulement sanguin et ses modifications à travers une artère sténosée. Le sang est considéré non-newtonien, modélisé par la loi structurelle de Cross [3] qui relie la contrainte de cisaillement à la vitesse de cisaillement, et qui s'adapte mieux avec le comportement fluidifiant du sang [4]. L'effet du pourcentage d'hématocrite (fraction volumique en globules rouges dans le plasma), qui est le facteur essentiel influençant la viscosité sanguine, est aussi analysé.

2. Formulation mathématique

Les équations qui gouvernent notre problème sont issues des principes de conservation de masse et de quantité de mouvement. Dans le cas d'un fluide visqueux, incompressible en écoulement laminaire et entièrement développé suivant z, ces équations sont données par :

Equation de continuité :

$$\mathbf{u}_{i,i} = \mathbf{0} \tag{1}$$

Equation du mouvement :

$$p\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j u_{i,j} = -(p\delta_{ij})_{,j} + \tau_{ij,j}$$
(2)

p: la pression hydrostatique

 τ_{ij} : taux de contrainte de cisaillement. $\tau_{ij}=2\mu(I_2)D_{ij}$

Tel que : $D_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i})$ / u_i champ de vitesse du fluide.

I₂=D₁₁= D_{ij} D_{ij} second invariant. a vitesse de cisaillement est donnée par :
$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}I_2} , \qquad (3)$$

Le second invariant en coordonnées cylindriques est donné par :

$$I_{2} = 4 \left(\left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)^{2} + \left(\frac{u}{r} \right)^{2} + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^{2} \right) + 2 \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial r} \right)^{2}$$

Donc les équations adimensionnelles en coordonnées cylindriques s'écrivent:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial}{\partial x} 2\mu (I_2) \frac{\partial u}{\partial x} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial y} \mu (I_2) \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{1}{y} \mu (I_2) \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)$$

$$(4)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \left(\mathbf{u}\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} + \mathbf{v}\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y}\right) = -\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial y} + \frac{1}{\mathrm{Re}}\left(\frac{\partial}{\partial x}\mu\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x}\right)\right) + \frac{\partial}{\partial y}2\mu(\mathbf{I}_{2})\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y} + \frac{1}{y}\mu(\mathbf{I}_{2})\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x}\right) - \frac{1}{y}2\mu(\mathbf{I}_{2})\frac{\mathbf{v}}{y}\right)(5)$$

Où, Re= $\rho U_0 L_0 / \mu_{\infty}$ est le nombre de Reynolds : caractérise l'influence relative des forces d'inertie et de viscosité.

 U_0 , L_0 : vitesse et longueur caractéristiques, qui sont respectivement la vitesse maximale à l'entrée sur l'axe de symétrie et le diamètre de la conduite.

La non-linéarité du aux termes de convection et de viscosité est traitée par une méthode itérative.

3. Géométrie et conditions aux limites

Nous considérons dans notre étude la forme de sténose utilisée par Young et Tsai dans leur étude expérimentale [5], définie par :

$$\begin{cases} \frac{\mathbf{r}(z)}{\mathbf{R}} = 1 - \frac{\delta}{2\mathbf{R}} \left\{ 1 + \cos \frac{2\pi z}{Z_0} \right\} \\ \frac{\mathbf{r}(z)}{\mathbf{R}} = 1 \end{cases}$$
(6)

r : rayon de l'artère sténosée.

R : rayon de l'artère normale.

 δ : épaisseur maximale de la sténose.

 $2Z_0$: longueur de la sténose

La géométrie de la conduite est présentée sur la figure 1.



Figure 1: Géométrie de la conduite

Les conditions aux limites considérées pour notre configuration, sont :

- Profil parabolique à l'entrée : $u(z,t) = 2(1-r^2)$
- L'adhérence à la paroi, qui se traduit par des vitesses nulles à la paroi : u=v=0

* A la sortie on suppose que les forces de traction sont nulles, ceci se traduit mathématiquement par:

$$(-p\delta_{ij} + \tau_{ij})n_j = 0$$
, $i, j = 1,...,n$

n: la normal à la surface.

* Sur l'axe de symétrie : $\frac{\partial u}{\partial r} = v = 0$

les longueurs d'entrée et de sortie ont été choisies suffisantes pour que les conditions de pertes de charge et de vitesse dans les sections d'entrée et de sortie soient celles du régime établi en conduite circulaire.

4. Modélisation numérique

Le système d'équations précédent est résolu par la méthode des éléments finis avec formulation en fonction de pénalisation qui consiste à éliminer la variable pression et introduire la contrainte d'incompressibilité dans le système d'équations à résoudre [6,7,8], on a :

$$P = -\lambda_{p} \left| \nabla u \right| = -\lambda_{p} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \alpha \frac{v}{y} \right)$$
(7)

Où $\lambda_p\,$ est le coefficient de pénalisation supposé très grand.

Après la discrétisation des équations en utilisant la formulation variationnelle de Galerkin, on obtient alors le système à résoudre, qui s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \begin{bmatrix} M_{ij}^{11} \\ \begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} M_{ij}^{22} \\ \end{bmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{u}_{j}^{n+1} \\ \dot{v}_{j}^{n+1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} N_{ij}^{11} \\ \begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} N_{ij}^{22} \\ \end{bmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{j}^{n+1} \\ v_{j}^{n+1} \end{pmatrix} + \frac{1}{Re} \\ \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} S_{ij}^{11} \\ S_{ij}^{21} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} S_{ij}^{12} \\ S_{ij}^{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_{j}^{n+1} \\ v_{j}^{n+1} \end{pmatrix} + \lambda_{p} \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} P_{ij}^{11} \\ P_{ij}^{21} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} P_{ij}^{22} \\ P_{ij}^{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_{j}^{n+1} \\ v_{j}^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{j}^{1} \\ F_{j}^{2} \end{pmatrix}$$

Tel que :

M est la matrice masse :

$$\left[\mathbf{M}_{ij}^{11}\right] = \left[\mathbf{M}_{ij}^{22}\right] = \iint_{\Omega^{e}} \mathbf{w}_{i} \mathbf{w}_{j} d\Omega$$

N La matrice convection :

$$\begin{split} & \left[N_{ij}^{11}\right] = \iint_{\Omega^{e}} w_{i} \left(w_{j} u_{j}^{n} \frac{\partial w_{j}}{\partial x} + w_{j} v_{j}^{n} \frac{\partial w_{j}}{\partial y}\right) d\Omega , \\ & \left[N_{ij}^{22}\right] = \iint_{\Omega^{e}} w_{i} \left(w_{j} v_{j}^{n} \frac{\partial w_{j}}{\partial x} + w_{j} u_{j}^{n} \frac{\partial w_{j}}{\partial y}\right) d\Omega \end{split}$$

S La matrice diffusion

$$\begin{split} \begin{bmatrix} S_{ij}^{11} \end{bmatrix} &= \iint_{\Omega^{e}} 2 \frac{\partial w_{i}}{\partial x} \mu(I_{2}) \frac{\partial w_{j}}{\partial x} d\Omega + \iint_{\Omega^{e}} \frac{\partial w_{i}}{\partial y} \mu(I_{2}) \left(\frac{\partial w_{j}}{\partial y} \right) \\ \begin{bmatrix} S_{ij}^{22} \end{bmatrix} &= \iint_{\Omega^{e}} \frac{\partial w_{i}}{\partial x} \mu(I_{2}) \frac{\partial w_{j}}{\partial y} d\Omega + \iint_{\Omega^{e}} 2 \frac{\partial w_{i}}{\partial y} \mu(I_{2}) \left(\frac{\partial w_{j}}{\partial y} \right) d\Omega \\ &+ \iint_{\Omega^{e}} 2\alpha \frac{w_{i}}{y} \mu(I_{2}) \frac{w_{j}}{y} d\Omega \\ \begin{bmatrix} S_{ij}^{12} \end{bmatrix} &= \iint_{\Omega^{e}} \frac{\partial w_{i}}{\partial y} \mu(I_{2}) \left(\frac{\partial w_{j}}{\partial x} \right) \\ \begin{bmatrix} S_{ij}^{21} \end{bmatrix} &= \iint_{\Omega^{e}} \frac{\partial w_{i}}{\partial x} \mu(I_{2}) \left(\frac{\partial w_{j}}{\partial y} \right) \end{split}$$

P La matrice pénalisation :

$$\begin{split} \left[\mathbf{P}_{ij}^{11} \right] &= \iint_{\Omega^{e}} \lambda_{p} \frac{\partial \mathbf{w}_{i}}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathbf{w}_{j}}{\partial x} \right) d\Omega , \\ \left[\mathbf{P}_{ij}^{12} \right] &= \iint_{\Omega^{e}} \lambda_{p} \frac{\partial \mathbf{w}_{i}}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathbf{w}_{j}}{\partial y} + \alpha \frac{\mathbf{w}_{j}}{y} \right) d\Omega \\ \left[\mathbf{P}_{ij}^{21} \right] &= \iint_{\Omega^{e}} \lambda_{p} \left(\frac{\partial \mathbf{w}_{i}}{\partial y} + \alpha \frac{\mathbf{w}_{i}}{y} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{w}_{j}}{\partial x} \right) d\Omega , \\ \left[\mathbf{P}_{ij}^{22} \right] &= \iint_{\Omega^{e}} \lambda_{p} \left(\frac{\partial \mathbf{w}_{i}}{\partial y} + \alpha \frac{\mathbf{w}_{i}}{y} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{w}_{j}}{\partial y} + \alpha \frac{\mathbf{w}_{j}}{y} \right) d\Omega \end{split}$$

Le vecteur des efforts appliqués, (conditions aux limites) :

$$\begin{split} F_{i}^{2} &= \int_{\Gamma} w_{i} \lambda_{p} \Biggl(\frac{\partial w_{j} u_{j}^{n+1}}{\partial x} + \frac{\partial w_{j} v_{j}^{n+1}}{\partial y} + \alpha \frac{w_{j} v_{j}^{n+1}}{y} \Biggr) n_{y} d\Gamma \\ &+ \int_{\Gamma} w_{i} \Biggl(\Biggl(\frac{\partial w_{j} u_{j}^{n+1}}{\partial y} + \frac{\partial w_{j} v_{j}^{n+1}}{\partial x} \Biggr) n_{x} + \Biggl(2 \frac{\partial w_{j} v_{j}^{n+1}}{\partial y} n_{y} \Biggr) \Biggr) d\Gamma \\ &F_{i}^{1} &= \int_{\Gamma} w_{i} \lambda_{p} \Biggl(\frac{\partial w_{j} u_{j}^{n+1}}{\partial x} + \frac{\partial w_{j} v_{j}^{n+1}}{\partial y} + \alpha \frac{w_{j} v_{j}^{n+1}}{y} \Biggr) n_{x} d\Gamma \\ &+ \int_{\Gamma} w_{i} \Biggl(2 \frac{\partial w_{j} u_{j}^{n+1}}{\partial x} n_{x} + \Biggl(\frac{\partial w_{j} u_{j}^{n+1}}{\partial y} + \frac{\partial w_{j} v_{j}^{n+1}}{\partial x} \Biggr) n_{y} \Biggr) d\Gamma \end{split}$$

Le maillage utilisé est illustré sur la figure 2 :



Figure 2 : Maillage utilisé

5. Résultats et discussions

Nous avons étudié l'effet du pourcentage d'hématocrite, lié à la variation de la viscosité, sur la structure de l'écoulement. Les résultats sont présentés sous formes de profils de vitesse, lignes de courant, chute de pression, contrainte de cisaillement pariétale pour des valeurs d'hématocrites qui varient entre 20% et 50%.

Dans cette étude le fluide non-newtonien est comparé à un fluide newtonien dont la viscosité est le minimum du diagramme (μ_{∞}).

Sur les graphes 3 et 4 qui représentent les composantes axiale et radiale de vitesse juste en aval de la sténose, on observe que la vitesse maximale est surestimée par le fluide nonnewtonien. L'écoulement pour un fluide considéré comme non-newtonien, présente un profil de vitesse moins applati dans la zone centrale du tube. Ainsi pour la composante radiale. En effet, la viscosité du fluide de comportement rhéofluidifiant est toujours plus grande que celle du fluide supposé newtonien de viscosité μ_{∞} . Le sang s'écoule donc plus difficilement.



un fluide newtonien et un fluide non-

La figure 5 représente les contours de courant pour une sténose d'épaisseur 0.5xR, de longueur égale à 2xR, et un nombre de Reynolds fixé à 150. On remarque que la zone de recirculation est plus large pour un fluide de viscosité newtonienne μ_{∞} , que pour un fluide de différents viscosité $\mu(\dot{\gamma}) \dot{a}$ pourcentages d'hématocrites. En sortie, le profil est établi en non-newtonien, alors qu'en newtonien, il est encore perturbé. Donc le fluide de viscosité apparente élevée, correspondant à un hématocrite élevé, semble moins sensible aux changements de section induite par la sténose.







Figure 5: Contours de courant pour un fluide newtonien et un fluide non-newtonien

D'après la figure 6 donnant la chute de pression le long de la conduite pour des valeurs d'hématocrites allant de 20% à 50%, on montre que l'élévation de l'hématocrite dans le sang, et en conséquence la viscosité apparente, entraine un décroissement de différence de pression.

L'influence de l'hématocrite sur la composante axiale de la vitesse sur l'axe de symétrie est importante dans la région aval de la sténose, aussi, elle est significative en amont de celle-ci (figure 7).



Fig ure 6 : chute de pression le long de l'axe de symétrie pour différentes valeurs d'hématocrite.



Figure 7 : Composante axiale de vitesse sur l'axe de symétrie pour différentes valeurs d'hématocrite.

On représente sur la figure 8, la variation de la contrainte pariétale adimensionnelle le long de la conduite. Cette figure illustre qu'en amont de la sténose, les deux fluides ont presque la même valeur de contrainte pariétale, par ailleurs, l'écart se trouve dans les zones perturbées, où une contrainte plus élevée est obsevée pour le fluide non-newtonien, dans la sténose et en aval de celle-



Figure 8 : Variation de contraintes pariétales pour un fluide newtonien et un fluide non-newtonien

La différence dans les profils dynamiques est expliqué par la différence de viscosité. La viscosité du fluide non-newtonien est supérieure à la valeur μ_{∞} .

Donc le fluide non-newtonien est plus visqueux, il atténue les perturbations. Ces résultats sont confirmés par M. Thiriet [9] dans l'étude de l'écoulement sanguin modélisé par la loi de Careau à travers un coude.

6. Conclusion

Les résultats de l'étude numérique révèlent de notables écarts entre un fluide non-newtonien caractérisé par la loi de Cross à quatre paramètres qui modélise de manière assez satisfaisante le comportement rhéologique du sang et un fluide newtonien à viscosité constante. Le fluide non-newtonien est plus résistant aux perturbations induites par le rétrécissement de la conduite que le fluide newtonien, en effet, la viscosité du fluide de comportement rhéofluidifiant est toujours plus grande que celle du sang supposé newtonien de viscosité μ_{∞} . Le fluide s'écoule donc plus difficilement.

Références

[1] G.C.Vradis, M.V.Otugen. Journal of fluids engineering, 119, mars pp 193-200, (1997).

[2] D.F.James. a finite-element study of newtonian and power-law fluids in conical channel flow , *journal of fluids engineering*, vol. 119, pp. 341-346, juin (1997).

[3] Cross .M.M, J. Colloid. sci. 20, pp. 417-437, (1965).

[4] Louiza Achab. *Etude d'un fluide complexe en écoulement sténosé.* Thèse de Magister, USTHB, juillet (2002).

[5] D. F. Young, F. Y. Tsai. Flow characteristics in models of arterial stenosis, 'I steady flow'.

J. Biomechanics, vol. 6, pp. 395-410, (1973).

[6] O.C.Zieenkiewicz, C.R.Taylor. The finite element *Méthod*, vol 2 (1991).

[7] Gouri. Datt, Gilbert Touzot. Une présentation de la méthode des éléments finis, (1984).

[8] David Alan Street, *Computational modelling of stirred reaction vessels*, thèse doctor'es en

philosophie, université de Leeds, sept (1991). [9] M. Thiriet, Martin-Borret G, Hecht. F. Ecoulement rhéofluidifiant dans un coude et une bifurcation plane symétrique. Application à l'écoulement sanguin dans la grande circulation. *J. Phys.* III6, pp. 529-542, (1996).

Etude rhéologique et physicochimique d'une dispersion de charbon actif dans une matrice polymère

S. Chaput, C. Carrot et A. Arsac

Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, St-Etienne

Résumé : Ce travail porte sur l'étude de la dispersion d'une charge carbonée dans une matrice polymère composée de deux populations de chaînes, l'une ayant une masse inférieure à la masse critique du polymère utilisé. L'objectif est de maîtriser les modifications de la rhéologie de ce système en fonction de la composition de la matrice et de la qualité de la dispersion ainsi que de préciser la sélectivité des interactions entre la charge et les deux populations de chaînes. Les différents mélanges ont été caractérisés en rhéologie dynamique aux faibles déformations sur un rhéomètre plan-plan. Ces tests ont permis de conserver et d'observer une structure de réseau dont la nature est liée à la présence de la charge. A partir des données dynamiques obtenues et de leur modélisation par un modèle de Maxwell généralisé complété d'un ressort en parallèle, un spectre de temps de relaxation a pu être déterminé pour chaque composition. De cette manière, une relation a été établie entre la valeur du module de plateau lié à la présence de la charge et la qualité de la dispersion. Une caractérisation physico-chimique du système a permis de compléter les conclusions obtenues à partir des mesures rhéologiques. En particulier, elle a apporté des informations sur la nature des chaînes fixées au charbon actif en fonction de la composition de la matrice.

Mots-clé : Polymère chargé, dispersion, propriétés viscoélastiques, modèle de Maxwell.

Abstract: The dispersion of filler agglomerates into a polymeric matrix is a fundamental step in a wide range of industrial processes, including the production of coatings, inks, paints and the compounding of plastics and elastomers. In the case of reinforcing fillers, the main objective of mixing is, on the one hand, to disperse the filler into the polymeric matrix i.e to reduce the size of initial agglomerates and on the other hand, to distribute the filler into the blend by an homogeneous way. This work focus on the study of dispersion of an activated carbon into a polymeric matrix that is composed of two populations of chains. One has a molar mass lower than the critic mass of the used polymer. The aim is to control the modifications of the rheology of this system according to the matrix composition and the quality of the dispersion. The second objective is to precise selectivity of interactions between the activated carbon and both populations of chains. Rheological characterization of various blends was performed by using a parallel plates rheometer. The tests conducted at low strains allowed to keep and to observe a network-like structure whose nature is linked to the presence of the particles of activated carbon. The storage modulus G' as a function of frequency exhibits a plateau that represents this network-like structure. Dynamic data were used to determine the relaxation times distribution for each composition. In this way, a relation was established between the plateau modulus and the quality of the dispersion. Physico-chemical characterization of the system allowed to complete conclusions from rheological data. Particularly, it brought information about the nature of polymeric chains fixed on the activated carbon with respect to the composition of the matrix.

1. Introduction

Le mélange dispersif de charges dans une matrice polymère joue un rôle important dans une large gamme de procédés industriels tels que la production de revêtements, de peintures ou dans le mélange de plastiques et de caoutchoucs. Dans le cas de charges renforçantes, l'étape de mélangeage a pour but d'une part, de disperser la charge dans la matrice polymère c'est-à-dire de réduire la taille des agglomérats initiaux, et d'autre part, de distribuer la charge de manière homogène dans le mélange. Trois mécanismes principaux ont été identifiés. Le premier de ces mécanismes, la rupture, intervient lorsque les contraintes hydrodynamiques deviennent supérieures aux contraintes de cohésion de l'agrégat [¹]. Quand la concentration en agrégats devient importante, un mécanisme de collision

^[1] Dizon E. S., *Rubber Chem. Technol.*, 49, 12 (1976)

entre en jeu. Seyvet et Navard ont montré que cela pouvait se produire à des contraintes relativement faibles voire bien inférieures à celles nécessaires pour la rupture $[^2]$. Enfin, le processus d'érosion, mis en évidence récemment [3,4], intervient quand de faibles contraintes sont appliquées. Cependant, les rôles de la matrice polymère ou des interactions charge-polymère sur les mécanismes de dispersion sont encore très mal connus. C'est pourquoi, nous nous proposons d'étudier sous cet angle, un système composé d'une charge, le charbon actif, et d'une matrice polymère, mélange de deux populations de chaînes du même polymère. L'objectif de cette étude est de comprendre les modifications rhéologiques du système chargé et de préciser la sélectivité des interactions entre le charbon actif et les deux populations de chaînes. Pour cela, nous avons procédé à une étude rhéologique de la matrice de manière à la comparer à celle réalisée sur le système chargé. Puis, le système a été caractérisé par des analyses physico-chimiques.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux :

Dans cette étude, la charge utilisée est un charbon actif produit par CECA. La matrice polymère est constituée de deux populations de chaînes d'un même polymère, l'une d'entre elles ayant une masse molaire inférieure à la masse critique caractéristique du polymère. Pour des raisons de confidentialité, les deux polymères, dont les masses sont présentées dans le tableau 1, seront notés Pc pour « Polymère à chaînes Courtes » et Pl pour « Polymère à chaînes Longues ».

	Pc	Pl
Mw (g/mol)	7 800	194 000
Ip	1,05	9,2

Tableau 1 : Masses des polymères utilisés

Le mélange des matériaux est effectué dans un mélangeur interne de type Haake Rheomix 600 à une température de 140°C. La vitesse des pales est de 32 tours/min, ce qui correspond à un gradient de vitesse de 16 s⁻¹. La gamme de composition

- [²] Seyvet O., Navard P., *J. of Applied Polym. Sci.*, 78, 1130 (2000)
- [³] Manas-Zlocczower I., Horward S. W., Feke D. L., *Chem. Eng. Sci*, 47, 1849 (1992)
- [⁴] Seyvet O., Navard P., *J. of Applied Polym. Sci.*, 80, 1627 (2001)

s'étend de 0 à 100% en masse de Pc, tous les 10%. Le temps de mélange est fixé à 10 minutes.

2.2 Mesures rhéologiques :

Les caractérisations rhéologiques des différents systèmes ont été réalisées sur un rhéomètre dynamique à déformation contrôlée de type Rheometric Scientific (ARES). Il est équipé de plateaux parallèles de 25 mm de diamètre. En ce qui concerne les mélanges sans charge, les balayages en fréquence ont été effectués à 80°C, 100°C et 140°C, dans une gamme de 0,01 à 100 rad/s, de manière à construire les courbes maîtresses pour chaque composition. Les caractérisations des systèmes chargés ont été réalisées à 140°C dans une gamme de 0,01 à 100 rad/s pour une déformation constante de 0.05%. Toutes les expériences ont été effectuées dans le domaine linéaire, ce qui signifie que le comportement observé dans le cas des systèmes chargés, est uniquement celui des chaînes en interaction directe avec le charbon actif.

2.3 Caractérisations physico-chimiques :

Initialement, un échantillon constitué d'une dispersion de charbon actif dans une matrice Pl / Pc est plongé dans un solvant des polymères puis filtré. Deux méthodes d'analyse sont alors utilisées : d'une part la mesure de la perte de masse de l'échantillon dans le solvant, d'autre part, la quantification du ratio Pl / Pc contenu dans le filtrat. L'ensemble du protocole est schématisé



Figure 1 : Schéma des caractérisations physicochimiques des systèmes chargés.

3.1 Etude rhéologique de la matrice polymère :

Pour chaque composition, les courbes maîtresses G' et G'' en fonction de la composition ont été déterminées. La figure 2 représente les données dynamiques du mélange 50% Pl / 50% Pc.



Figure 2 : Courbe maîtresse à T=140°C du mélange 50%Pl / 50%Pc.

A basse fréquence, la composante visqueuse l'emporte sur la composante élastique. A l'instar d'un polymère thermoplastique classique, la pente double-logarithmique du module de perte G'' atteint rapidement la valeur 1 vers les basses fréquences. Si on superpose les courbes représentant G' ou G'' de chaque composition, un décalage des courbes en fonction de la composition est observé.

A partir de ces données dynamiques, on a déterminé par un modèle de Maxwell généralisé, les paramètres caractéristiques du mélange.

Le calcul du module de plateau caoutchoutique montre une dépendance à la puissance 2,1 à la fraction massique de Pl. Le Pl représentant les chaînes statistiquement longues dans le mélange comparativement au Pc, ce dernier joue le rôle de diluant. La dépendance quadratique à la fraction massique est celle attendue. En effet, la probabilité de présence des enchevêtrements, origine du plateau, varie comme la probabilité de contact des chaînes longues.

Les effets de dilution dus aux chaînes courtes sont également visibles sur la complaisance d'équilibre (figure 3). L'élasticité des chaînes longues piégées dans le réseau d'enchevêtrements est limitée à la distance entre enchevêtrements. La dilution créée par l'ajout de chaînes courtes augmente cette distance et est à l'origine d'une augmentation d'un facteur 2,5 de la complaisance. Dès que la fraction massique en chaînes courtes est égale à 0,2, les chaînes longues sont suffisamment diluées pour ne plus être enchevêtrées et la complaisance est celle de la chaîne Pl libre d'enchevêtrements.



Figure 3 : Dépendance de la complaisance d'équilibre à la composition.

L'effet de dilution est aussi visible sur la variation de la viscosité limite avec la masse molaire moyenne en poids. En réalité, on a représenté l'évolution de η_0 avec la fraction massique de Pl. En effet, $M_w = w_{Pl}.M_{w,Pl} + (1 - w_{Pl})$. $M_{w,Pc}$ dans le système étudié, or $M_{w,Pc}$ est très petite devant $M_{w,Pl}$; on peut donc dire que la masse molaire moyenne en poids du système est proportionnelle à la fraction massique de Pl. La pente doublelogarithmique de la courbe de la figure 4 est relativement élevée (5,7) comparativement aux valeurs attendues (3,4). Cela vient probablement du fait des effets de polymolécularité importante, phénomènes déjà mentionnés par d'autres auteurs [⁵].



Figure 4 : Variation de la viscosité limite avec la composition

⁵] Rudin, Chee, *Macromolecules*, 6, 613 (1973)

Grâce à la modélisation des données en viscoélasticimétrie dynamique, l'évolution, avec la composition, des différents paramètres caractéristiques des polymères thermoplastiques montre bien l'effet de dilution important que génère l'addition de Pc au Pl.

3.2 Etude rhéologique du système chargé :

Le système chargé a été caractérisé en régime dynamique de manière à comprendre quels changements la présence du charbon actif induit sur les propriétés rhéologiques du mélange Pl / Pc étudié précédemment.

En comparant le comportement rhéologique d'une matrice de même composition, chargée et non chargée, on remarque d'abord que la viscosité du système chargé est très supérieure à celle du système non chargé. Cette première constatation va tout à fait dans le sens de ce qui a été rapporté dans la littérature. Une deuxième chose est à noter ; dans le cas du système chargé, la composante élastique l'emporte sur la composante visqueuse : le système se comporte comme un matériau élastique aux petites déformations, et non plus comme un liquide. L'incorporation du charbon actif dans le polymère produit des modifications importantes de la rhéologie du polymère.

Pour chaque composition, le module de conservation G' présente un plateau suivi d'une zone d'écoulement. Suivant la quantité de Pc contenue dans le mélange, ce plateau est plus ou moins prononcé. La figure 5 donne un exemple de l'évolution des modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence.



Figure 5 : Evolution des **Photenesse** conservation et de perte avec la fréquence dans le système chargé de matrice 60% Pl / 40%Pc.

Le plateau observé sur G' est dû à la formation d'une structure de réseau dont la nature est liée à

la présence de la charge. En effet, les expériences ont été effectuées à faible déformation, ce qui a permis de conserver et d'observer ce réseau dû aux interactions existant entre les charges.

Compte tenu de la nature du réseau, on peut supposer que le plateau observé sur G' est lié au nombre de connexions existantes dans le réseau, ces connexions étant les particules de charbon actif elles-mêmes. Par analogie avec le cas d'un polymère réticulé, on peut écrire :

$$G_N \propto NkT$$
 (1)

 G_N étant le module de plateau, N le nombre contacts avec la charge par unité de volume, k la constante de Boltzmann et T la température. Si on suppose la charge sphérique, la relation (1) devient :

$$G_N \propto kT \frac{3\Phi}{4\pi R^3} \tag{2}$$

 Φ étant la fraction volumique de charbon actif et R le rayon d'une particule de charbon. La relation (2) nous montre que, plus le rayon des particules de charbon est petit, ce qui correspond à une meilleure dispersion de la charge dans la matrice, plus le module de plateau est grand. Par conséquent, G_N peut servir de mesure de l'état de dispersion du charbon actif dans la matrice polymère.

On modélise les données dynamiques par un modèle de Maxwell généralisé complété d'un ressort en parallèle. Grâce à ce modèle, le module de plateau dû au réseau formé par le charbon actif a pu être évalué. Et son évolution avec la composition de la matrice a été représentée sur la figure 6.



Figure 6: Evolution du module de plateau avec la composition.

Deux zones se distinguent. La première correspond à des fractions massiques de Pc

comprises entre 0 et 0,3. Elle montre une augmentation du module : plus il y a de Pc dans la matrice, mieux le charbon actif est dispersé. En effet, la présence de Pc améliore l'adhérence charge - polymère et permet une meilleure transmission des contraintes. Dès que la fraction massique de Pc dépasse 0,3, il se produit une dégradation de la dispersion. Celle-ci est conséquente à deux phénomènes. D'abord la viscosité de la matrice diminue, entraînant un affaiblissement des contraintes dispersives. Ensuite, les chaînes se trouvant à la surface de la charge sont de moins en moins enchevêtrées puisque de plus en plus de chaînes courtes (Pc) sont fixées. De ce fait, le charbon actif adhère de moins en moins à la matrice. Ainsi, les contraintes sont moins bien transmises

La représentation des temps de relaxation calculés par le modèle en fonction de la fraction massique de Pc donne aussi de précieuses indications quant à la nature des chaînes qui se fixent sur le charbon actif suivant la composition de la matrice (figure 7). En effet, lorsqu'une chaîne se fixe sur une charge, le temps de relaxation qui la caractérise augmente. De plus, les temps de relaxation moyen en nombre Tn caractérisent les chaînes courtes.



Figure 7 : Evolution des temps de relaxation moyens en nombre avec la composition.

La première chose est que Tn reste constant pour des faibles taux de Pc. Ceci montre que, lorsque la matrice contient peu de Pc, celui-ci ne s'accroche pas sur la charge. A partir de 40% en masse de Pc, Tn augmente : les chaînes courtes commencent à se fixer sur le charbon actif.

A partir du modèle, on a pu mettre en évidence l'influence de la qualité de la dispersion de charbon actif sur le module du plateau caractérisant la présence d'un réseau de charges. On a montré également qu'il existe un ratio Pl / Pc optimal, permettant d'avoir la meilleure dispersion possible. Dans le cas où le mélange est effectué à un gradient de vitesse de 16s⁻¹, ce ratio est de 70/30. Grâce à l'analyse des temps de relaxation, on arrive à la conclusion que l'accrochage du Pc sur la charge dépend entre autre de la composition de la matrice et en particulier, que le Pc ne se fixe pas sur la charge quand il est en faible quantité dans la matrice.

3.3 Etude physico-chimique du système chargé :

Cette partie de l'étude est basée sur le fait qu'un certain nombre des chaînes contenues dans la matrice polymère se fixent sur le charbon actif lors de l'étape de mélangeage. L'objectif, ici, est de quantifier le nombre de chaînes accrochées à la charge et de confirmer ce qu'a montré l'étude des temps de relaxation à savoir le type de chaînes ancrées sur le charbon.

Connaissant la masse que perd l'échantillon durant le processus de solubilisation et sachant que la totalité du charbon contenu dans l'échantillon est conservée, on peut calculer le pourcentage de polymère dissout dans l'eau. La fraction de polymère resté accroché au charbon actif diminue avec la fraction massique du Pc. Cependant, la diminution est assez légère puisqu'elle est d'environ 10%.

Par GPC, on peut déterminer le ratio Pl / Pc contenu dans l'eau de solubilisation. Ces données ajoutées à celles déterminées ci-dessus permettent de tracer une courbe d'incorporation c'est-à-dire le pourcentage de Pc fixé sur le charbon actif en fonction du pourcentage de Pc incorporé dans l'échantillon (figure 8).



Figure 8 : Courbe d'incorporation en poids du Pc sur le charbon actif.

La figure 8 confirme les conclusions de l'étude des temps de relaxation. En effet, on voit très bien

que, lorsque la matrice contient peu de Pc, celui-ci ne se fixe pas sur le charbon.

4. Conclusion :

L'étude rhéologique préliminaire réalisée sur la matrice polymère nous a permis de comprendre précisément le rôle de diluant que le Pc joue.

L'ajout du charbon actif dans la matrice entraîne un changement important de son comportement rhéologique. La première modification visible est l'augmentation très nette de la viscosité. En outre, on a observé, sur les données dynamiques, un plateau dont l'existence est liée à la structure de réseau formée par le charbon actif. Par analogie avec le cas d'un polymère réticulé, on a supposé que le module de plateau est inversement proportionnel au rayon des particules de charbon et donc que ce module qualifie la qualité de la dispersion. En utilisant un modèle de Maxwell généralisé complété d'un ressort en parallèle, le module de plateau a été déterminé pour chaque mélange. Et son évolution avec la composition de la matrice polymère a été représentée. On a alors pu déterminé une fraction massique de Pc pour laquelle la dispersion était optimale.

Des caractérisations physico-chimiques ont ensuite été réalisées sur le même système. Il semble que plus il y a de Pc dans la matrice et moins il y a de polymère accroché à la charge. Une courbe d'incorporation a également été tracée. Elle nous permet d'avancer le fait que, lorsqu'il y a peu de Pc dans la matrice, celui-ci ne s'accroche pas au charbon actif. Ce fait est par ailleurs, confirmé par l'évolution des temps de relaxation en nombre, évalués par le modèle décrit ci-dessus, avec la composition.

Relation morphologie et rhéologie dans un mélange de polymères incompatibles: POE/PVdF-HFP

M. Castro, C. Carrot, F. Prochazka

Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, FRE 2396 CNRS, Université Jean Monnet, 23, Rue du Docteur Paul Michelon, 42023 Saint-Etienne cedex 2, France

Résumé : Ce travail concerne l'étude rhéologique et morphologique d'un mélange de deux polymères incompatibles, le poly(oxyéthylène) et le poly(fluorure de vinylidène)-co-(hexafluoropropylène). Les mélanges sont effectués dans un mélangeur interne à 150°C. Le comportement viscoélastique est observé dans le domaine linéaire à l'aide d'un rhéomètre dynamique à contrainte imposée. Des tests de dissolution sélective et des observations par microscopie électronique permettent de caractériser la morphologie des mélanges. Aux faibles compositions un plateau apparaît sur le module G' à basse fréquence. Cet épaulement varie d'intensité pour des compositions supérieures. L'évolution du module élastique G' en fonction de la composition est donc tracée pour la gamme complète. L'allure coïncide avec les modifications morphologiques observées par MEB et au travers des dissolutions sélectives. Un modèle a été développé et prédit correctement le phénomène observé sur le module élastique.

Mots clés : mélange de polymères, morphologie, co-continuité, comportement viscoélastique.

Abstract : This work concerns a rheological and morphological study of a blend of two immiscible polymers, poly(ethylene oxide) and poly(fluoride vinyldene)-co-(hexafluoropropylene). The melt blending was carried out in a internal mixer at the temperature of 150°C. Rheological characterization has been investigated with a constant stress rheometer in the linear viscoelastic region. The morphology has been characterized through selective extraction and SEM observations. At low frequencies and low volume fraction of the minor phase, G' increases with the dispersed phase content. This increasing is modified with increasing compositions. So behaviour of the elastic modulus is studied versus frequency in the whole composition range. The shape of the curve fits with the morphological modifications observed by MEB and selective extraction. The experimental data of G' versus composition of the blend has been fitted with a theoretical model developed in the laboratory.

Keywords : polymers blend, morphology, co-continuity, viscoelastic behaviour.

1. Introduction

Dans l'industrie des matières plastiques la modification des propriétés d'un matériau passe aujourd'hui de plus en plus par la technique de mélange de deux polymères dont les propriétés peuvent se compléter. La morphologie du système qui dépendent directement des conditions de mélangeage gouverne directement les propriétés finales du système. Par exemple, le renforcement de la résistance aux chocs d'un polymère par l'introduction de nodules d'un élastomère est une technique désormais bien connue qui a fait ses preuves. Cependant et plus en plus les morphologies dites co-continues où les deux polymères cohabitent sous la forme de deux entièrement continues phases attirent les industriels. Ce type de morphologie semble répondre à de plus en plus d'applications spécifiques telles que la filtration par des membranes polymères ou le transport de charges domaines électrochimiques. dans les Le

comportement rhéologique du mélange en phase fondue est généralement différent de celui des phases prises séparément et est fortement lié à la morphologie du système. Il est donc important de comprendre et de contrôler les relations pour obtenir la morphologie voulue pour une application particulière. Il existe des modèles décrivant les systèmes nodules/matrice mais les morphologies co-continues demandent encore beaucoup de travail. L'objectif de cette étude est de contribuer à une meilleure compréhension l'influence de la morphologie sur les propriétés rhéologiques des mélanges, en particulier l'influence de la morphologie co-continue. A cette fin un mélange poly(oxyéthylène) et poly(fluorure de vinylidène) a été étudié. Les mélanges ont été effectués à l'aide d'un mélangeur interne à 150°C et avec une vitesse de rotation des pales proche de 50 rot/min. Une étude microscopique a été effectuée couplée à des tests de dissolution sélective. L'étude rhéologique s'est effectuée à

l'aide d'un rhéomètre dynamique à contrainte imposée.

2. Partie Expérimentale

2.1 Materiaux utilisés

Les matériaux sélectionnés pour cette étude sont un PolyOxyEthylène (POE) commercialisé par Carbide (Polyox[®]), Union et un PolyVinylDeneFluoride - HexaFluoroPropylene (PVdF-HFP) produit par Solvay (Solef[®]). Les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux sont présentées dans le tableau 1 et la figure 1 présente les propriétés viscoélastiques des 2 polymères à 150°C.

	POE	PVdF-HFP
	Union Carbide	Solvay
M_n (g.mol ⁻¹)	~120 000	~115 000
$I=M_p/M_n$	6	1,3
Densité (g.cm ⁻³)	1,13-1,33	1,75-1,78
T _g (°C)	-55	-29
$T_{f}(^{\circ}C)$	70	135

Tableau 1: Propriétés physiques des matériaux étudiés.



Figure 1: Module de conservation et viscosité complexe à 150° C du POE (O) et du PVdF-HFP (\blacksquare).

2.2 Préparation des mélanges

Les matériaux commercialisés sous forme de poudres, sont séchés sous vide pendant environ 24 heures. Le mélange en phase fondue est réalisé dans un mélangeur interne de type Haake Rheomix 600 à une température de 150°C. La vitesse de rotation des pales est fixée à 50 tr/min. Le gradient de cisaillement correspondant est estimé à $25s^{-1}$. La gamme de composition s'étale de 0 à 100%, tous les 5%. Le temps de malaxage est fixé à 10 minutes. Les mélanges sont enfin trempés dans l'azote liquide pour figer leur morphologie.

2.3 Mesures rhéologiques

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

2.4 Microscopie

Pour caractériser la morphologie des différents mélanges, la phase restante après extraction sélective est cryofracturée dans l'azote liquide. La fracture est ensuite métallisée avec un alliage orvanadium puis observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL-JSM 840.

3. Résultats

3.1 Rhéologie / morphologie

La figure 2 présente l'évolution du module élastique G' d'un mélange POE/PVdF (70/30) sur une gamme de fréquence allant de 10^{-2} à 100 rad/s. On constate que l'allure du module G' diffère de celle des deux composants purs.



Figure 2: Modules élastiques comparés en fonction de la fréquence à 150°C, de la matrice POE, de la phase dispersée PVdF et du mélange résultant (70/30).

Aux basses fréquences la courbe présente un plateau. Ce phénomène est également visible lorsque le POE est minoritaire (figure 3). Ce genre de comportement est bien connu pour des morphologies de type matrice/inclusions, c'est à dire des compositions faibles en phases minoritaires. Les modifications du comportement rhéologique ont été parfaitement décrite par les travaux de Palierne [1] dont le modèle considère les effets de tailles des inclusions et de la tension interfaciale. Par contre, il existe très peu d'études [3-6] concernant la rhéologie des morphologies intermédiaires dans des compositions où le type nodules dans une matrice n'est plus possible à cause des phénomènes de coalescence et à la formation de structures co-continues.



Figure 3: Modules élastiques comparés en fonction de la fréquence à 150°C, de la matrice PVdF, de la phase dispersée POE et du mélange résultant POE/PVdF (25/75).

Dans l'étude d'un mélange de polymères incompatibles, il est difficile de connaître réellement les limites où le type matrice/inclusions laisse place à une morphologie co-continue. On s'intéresse donc dans cette étude à la gamme complète de composition et une étude microscopique vient compléter l'étude rhéologique mélanges. des Cette étude microscopique confirme la présence d'une morphologie nodules dispersés dans une matrice continue comme le montre la figure 4b.



Figure 4: Micrographies d'un mélange PVdF/POE 40/60 (a) et 05/95 (b) après extraction du POE, et mélange PVdF/POE 50/50 après extraction du POE (c) et du PVdF (d).

La complexité de la morphologie rend donc difficile l'interprétation du comportement viscoélastique du mélange. Les figures 4(c) et (d) présentent la micrographie d'un mélange POE/PVdF (50/50). On observe clairement, après extraction tour à tour de l'un des composants, l'existence d'une phase entièrement continue dans les trois dimensions. Afin de préciser la composition où apparaît la percolation observée par MEB des tests de dissolution sélectives ont été effectués. Ils permettent d'accéder à la fraction continue du polymère dans le mélange.

Une fois la morphologie parfaitement caractérisée il est intéressant d'observer le comportement rhéologique sur la gamme complète de composition. La figure 5 présente donc G' en fonction de la fréquence et de la composition, et permet de mettre en évidence le fait que l'influence de la morphologie sur G' est visible aux basses fréquences.

Sur cette figure, on retrouve le comportement élastique déjà connu des systèmes nodules/matrice aux extrémités de la gamme. Par contre, au centre, l'épaulement semble moins prononcé. Dans cette zone centrale les modifications morphologiques sont importantes et confirmées par l'étude microscopique. La percolation des nodules dispersés (d'un côté de POE et de l'autre de PVdF) modifie l'aspect des mélanges. Pour une fraction de phase dispersée croissante, le mélange tend à devenir une combinaison de deux phases continues, ou deux réseaux tridimensionnels, parfaitement imbriquées l'une dans l'autre, autrement dit entièrement co-continues.



Figure 5: Evolution du module élastique à 150° C en fonction de la fréquence sur la gamme complète de composition (• à 0,01 rad/s, O à 0,1 rad/s, --- d'après le modèle de Kerner [2]).

La superposition des courbes de continuité des composants à l'évolution du module (à 150°C et à 0,01 rad.s⁻¹) sur toute la gamme confirme qu'au moment de la percolation l'évolution du G' est modifiée.



Figure 6: Superposition des courbes de continuité des deux composants et du module élastique à 150° C et 0,01 rad/s en fonction de la composition du mélange (O continuité du PVdF, \bullet continuité du POE, \blacktriangle G' à 150° C et 0,01 rad/s)

Sur la figure 6, on constate la concordance, aux faibles compositions du module croissant et des morphologies nodules/matrice. Aux compositions où les phases dispersées percolent, on note une diminution franche du G'. Cette diminution coïncide avec le domaine de co-continuité du mélange. De façon « symétrique », le système se comporte de façon identique de part et d'autre de la zone d'inversion de phase.

Il apparaît au vu de cette étude l'utilité d'un modèle capable de décrire cette évolution de G' sur toute la gamme de composition.

3.2 Modèle

C'est l'interface entre les deux polymères incompatibles qui est responsable de l'élasticité de forme au travers de la tension interfaciale. Le module élastique G' est supposé gouverné par l'aire d'interface du système Q.

$$Q = 3\phi/R \tag{1}$$

où ϕ est la fraction volumique de la phase dispersée, et R la dimension caractéristique de cette phase.

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

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

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

Dans ces conditions, l'aire d'interface augmente clairement avec la fraction volumique.

Aux compositions supérieures, la coalescence vient se confronter au phénomène de rupture pour

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

$$Q = \frac{\pi \eta_{A} \dot{\gamma}}{4P \alpha} / \left(1 - \frac{4P E_{R} \Phi}{\pi \eta_{A} \dot{\gamma}} \right)$$
(3)

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

L'aire d'interface d'après cette relation décroît alors en fonction de la fraction volumique.

Sur la figure 7 on superpose le modèle appliqué à notre système aux valeurs expérimentales obtenues. L'allure globale est respectée entre le modèle et l'expérience, malgré un écart plus important dans la région POE 20% à 40%.



Figure 7: Variation du module élastique selon la composition à 150°C et à 0,01 rad/s pour un mélange POE/PVdF (■ points expérimentaux, — selon le modèle développé [7]).

5. Conclusion

Les résultats obtenus par dissolution, microscopie électronique et rhéologie mettent en évidence sur système de polymères incompatibles ce POE/PVdF l'existence d'une zone de cocontinuité et la correspondance entre 1a morphologie du système et son comportement viscoélastique. Le modèle développé, s'appuyant sur l'aire d'interface pour expliquer les évolutions du module élastique selon la composition du mélange, concorde relativement bien avec l'expérience. L'équilibre rupture coalescence semble bien interpréter les évolutions observées dans la zone centrale de la gamme de composition. Ce travail est un premier pas dans l'interprétation complète des phénomènes se déroulant dans la zone de co-continuité d'un mélange de polymères incompatibles. D'autres

études sont effectuées en parallèle pour affiner la caractérisation de cette zone par des techniques de mesures diélectriques par exemple et également sur d'autres systèmes de rapports de viscosité et/ou d'élasticité différents.

6. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) pour le soutien financier de cette étude.

7. Références bibliographiques

[1] Palierne, J.F. Rheol. Acta. 29, 204–214 (1990).

[2] E.H. Kerner, Proc. Phys. Soc., 69B, 808 (1956).

[3] D. Bourry, B. D. Favis. *Journal of Polymer Science*, 36, 1889-1899 (1998).

[4] S. Steinmann, W. Gronski, C. Friedrich. *Polymer*, 42, 6619-6629 (2001).

[5] J. A. Galloway, C. W. Macosko. 3rd Pacific RIM Conference on Rheology, July 08-13 (2001).

[6] J. Huitric, P. Médéric, M. Moan, J. Jarrin. *Polymer*, 39, 4849-4856 (1998).

[7] F.Prochazka, J.C.Majesté, R.Dima, C.Carrot, *Eurorhéo 2002*, 24-26 avril, Torremolinos, Espagne.

Comportement de fluides pâteux en écoulement d'écrasement

M. Chaouche¹, F. Chaari¹, G. Racineux², et A. Poitou¹

¹Laboratoire de Mécanique et Technologie, Ecole Normale Supérieure de Cachan. 61, avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France

²Laboratoire d'Etude Mécanique des Assemblages, Université de Versailles, St-Quentin-en-Yvelines. 45, av. Des Etats Unis, 78035 Versailles Cedex, France

Résumé : Nous considérons l'écoulement entre deux disques, se rapprochant à vitesse constante, de différentes pâtes réelles ou modèles. Nous montrons que le comportement de la force normale s'exerçant sur les disques correspond à deux régimes différents selon la vitesse de compression. Pour de fortes vitesses, la force normale augmente lorsque la vitesse augmente, ce qui correspond à l'écoulement visqueux non-Newtonien de la pâte. Au dessous d'une certaine vitesse critique, une séparation de phase apparaît, et le sens de variation de la force en fonction de la vitesse s'inverse. Nous montrons que ces deux régimes peuvent être décrits par un nombre de Peclet, défini par le rapport entre le temps caractéristique de déformation de la pâte et le temps caractéristique de filtration du fluide interstitiel à travers le milieu poreux constitué par les grains formant la pâte.

Mots-clé : Rhéologie, pâtes, écoulement d'écrasement, filtration, milieu poreux.

Abstract : The squeeze flow behaviour of different paste-like materials is considered experimentally. Analysing the evolution of the squeeze force as a function of time for different controlled velocities, the paste is found to present two main flow regimes. The first regime is characterized by the situation in which the force decreases when the velocity decreases, which is expected and corresponds to a viscous flow of the material. In the second regime, the force increases when the velocity decreases which is shown to correspond to a filtration of the solvent through the particle skeleton that behaves then as a quasi-rigid porous media. The transition between the two regimes is shown to be controlled by a Peclet number, which is defined to be the ratio of the characteristic time of paste flow to the characteristic time of the fluid filtration through the porous media made up by the solid phase.

Key-words : Rheology, pastes, squeeze flow, filtration, porous media.

1. Introduction

De nombreux milieux naturels (fluides géologiques, boues argileuses, etc.) ou industriels (pâtes à papier, béton, etc.) sont constitués par un ensemble particules solides dispersées dans un liquide. Nous désignerons ce milieu par le terme 'pâte'. Lorsque la concentration en solide est assez faible, le comportement rhéologique du milieu est bien décrit des théories hydrodynamiques analytiques ou semianalytiques [1, 2]. Ces théories prévoient que le comportement de la pâte est Newtonien avec une viscosité qui augmente de manière algébrique en fonction de la concentration en particules. Dans ces modèles, on suppose que la contrainte effective du milieu est la somme de la contribution du fluide suspendant et de celle des particules. Cette dernière est calculée en supposant que la vitesse du fluide à la surface de chaque particule (si elle est indéformable) est égale à la vitesse du centre de gravité de la particule. Cette hypothèse est valable pour des concentrations en particules assez faibles. Dans le cas des pâtes réelles la concentration est en générale élevée, et les théories analytiques actuelles ne sont pas capables de décrire correctement leur écoulement. On a recours alors à des théories phénoménologiques [3] ou des simulations numériques [4].

Dans cette étude, nous considérons l'écoulement de pâtes réelles (boues de stations d'épuration [5] et pâtes céramiques [6]) ou modèles (suspensions de sphères [7]) en géométrie d'écrasement. Certains de

nos résultats ne peuvent être interprétés que si l'on suppose que la vitesse du fluide est différente de celle des particules (filtration). Cette hypothèse n'est pas habituelle dans le domaine concernant l'hydrodynamique des suspensions.

2. Expériences

2.1 Pâtes

Nous avons considéré trois types de pâtes.

(i) Suspensions de sphères dans un fluide Newtonien (pâte modèle)

Nous avons considéré des suspensions de sphères (de PolyMethylMethAcrylate) dans des fluides Newtoniens de différentes viscosités (huiles silicone 12.5 Pa.s et mélange eau/glycérol 0.085 Pa.s). La taille moyenne des sphères est de 70 µm.

(ii) Boues de station d'épuration :

La boue utilisée provient de la station d'épuration de Valenton (France). Elle est fournie par RHODIA par lots hebdomadaires. Afin de stopper son activité biologique, la boue est divisée sur plusieurs récipients et stockée dans un réfrigérateur. La distribution en taille des flocs n'a pas été analysée, mais elle devrait être assez large (quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres).

Un additif dénommé 67 FS 40 (la nature de cet additif est un secret industriel) est préparé selon le mode indiqué par RHODIA : dilué à 0,4 % dans l'eau et agité à 700 tr/min pendant 30 minutes. Il est ensuite mélangé avec la boue selon toujours le même dosage et durant le même temps.

Dès la fin de l'agitation, l'eau libre est évacuée et l'on obtient un matériau gélatineux destiné à la présente étude.

(iii) Pâtes céramiques pour supports de catalyseurs

Cette pâte est constituée de particules d'oxide de Titane (TiO2) de diamètre moyen 4µm. Le solvant est une solution aqueuse d'acide nitrique. La concentration en solide est de 60% en poids. Dans la pratique, cette pâte est extrudée pour obtenir des supports de catalyseur (surface spécifique très élevée). Pour plus de détails sur la préparation de la pâte, le lecteur peut consulter la référence [8].

2.2 Procédure expérimentale

Les écoulements d'écrasement ont été mis en œuvre sur une machine de traction-compression

servo-hydraulique MTS équipée d'un plateau supérieur circulaire de diamètre 27 mm et d'un plateau inférieur mobile constitué d'une plaque métallique, ou en verre pour les expériences de visualisation. On enregistre les variations de l'effort de compression F en fonction de la distance h entre les plateaux. Les échantillons de pâte sont placés entre les plateaux puis écrasés à vitesse constante. La hauteur initiale h_0 au début de l'essai est fixée à 5 mm.

Pour éviter les problèmes de glissement à la paroi, nous avons recouvert les plateaux de papiers abrasifs autocollants. Pour assurer l'homogénéité de l'échantillon et éviter la perte en fluide avant l'essai, la pâte est préformée dans un anneau.

Des expériences de visualisation ont été effectuées pour observer (qualitativement) l'évolution du milieu en cours d'écoulement. Dans ce cas le disque inférieure est transparent (verre). Le système de visualisation comprend un miroir a 45° disposé sous le plateau en verre et une caméra CCD reliée à un PC équipé du logiciel d'analyse d'images OPTIMAS.

3. Résultats

Sur la figure 1 nous représentons l'évolution de la force normale en fonction de la distance de séparation entre les deux disques, pour différentes vitesses d'écrasement, dans le cas d'un fluide suspendant relativement visqueux (Silicone 12.5 Pa.s). Sur toute la gamme de vitesses considérée, le pâte se comporte comme un fluide visqueux non-Newtonien dont la rhéologie est assez classique et bien modélisé par une loi de puissance. Par ailleurs, sans surprise, la force est plus élevée pour une vitesse d'écrasement plus élevée. De plus, comme nous allons le voir plus loin, cela correspond à un écoulement rhéofluidifiant de la pâte sans changement de comportement lors de l'écrasement.

Sur les figures 2a, 2b, 2c, nous représentons l'évolution de la force normale en fonction de l'espacement entre les deux disques pour différentes vitesses d'écrasement, dans le cas des trois types de pâtes considérés. Dans ce cas la suspension considérée est celle avec un fluide peu visqueux (mélange eau/glycérol). Le comportement de la force normale est très similaire pour les trois milieux, mais il est qualitativement différent du cas précédent. Il peut être divisé en deux régimes différents selon la vitesse d'écrasement :



Figure 1 : Comportement de l'effort normal en en fonction de la distance entre les deux disques pour différentes vitesses d'écrasement.

- Pour des vitesses d'écrasement assez élevées, le comportement de la pâte est similaire au cas précédent. Pour une distance entre disques donnée, la force normale est plus élevée pour une vitesse plus élevée.
- (ii) Pour des vitesses d'écrasement assez faibles, la pâte se comporte de manière inattendue. Contrairement au premier régime, au dessous d'une certaine distance de séparation entre les deux disques, la force normale devient plus grande quand la vitesse diminue. Ce changement radical de comportement lors d'un essai d'écrasement est le signe d'une évolution importante de la microstructure de la pâte induite par l'écoulement.



Figure 2a : Force normale en fonction de la distance de séparation entre disques pour différentes vitesses d'écrasement, dans le cas d'une suspension de sphères dans un fluide peu visqueux. En continu nous représentons les lignes de tendance .



Figure 2b : Force normale en fonction de la distance de séparation entre disques pour différentes vitesses d'écrasement, dans le cas d'une boue de station d'épuration En continu nous représentons les lignes de tendance.



Figure 2c : Force normale en fonction de la distance de séparation entre disques pour différentes vitesses d'écrasement, dans le cas d'une pâte céramique (suspension de particules de TiO2 dans une solution aqueuse d'acide nitrique). En continu nous représentons les lignes de tendance.

La figure 3a représente qualitativement l'évolution de la microstructure entre le début et la fin de l'essai pour une pâte modèle, dans le cas où la vitesse d'écrasement est assez élevée. Cela correspond au premier régime par rapport à l'évolution de la force normale. Nous voyons que dans ce cas, la pâte reste ostensiblement homogène.



Figure 3a : Evolution de la microstructure lors de l'écrasement d'une suspension de sphères dures dans un fluide relativement visqueux. Le milieu reste homogène.

Sur la figure 3b, nous représentons l'évolution de la pâte modèle en cours d'écrasement dans le cas de faibles vitesses d'écrasement. Cela correspond au deuxième régime relatif au comportement de la force normale. Il est clair que dans ce régime nous observons un changement important de microstructure de la pâte. Ces images montrent que sous l'effet de l'écoulement d'écrasement, la concentration en particules augmente vers le centre des disques.



Figure 3b : Evolution de la microstructure lors de l'écrasement d'une suspension de sphères dures dans un fluide peu visqueux.. On voit clairement que la concentration en particules augmente au centre dispositif d'écoulement.

Ces résultats peuvent ainsi être interprétés en supposant une possibilité de séparation de phase entre le liquide et le solide. Ce problème est relativement bien connu dans le domaine de la mécanique des sols [9], mais inhabituel dans le domaine de la rhéologie des suspensions.

3. Discussions

Les paramètres les plus significatifs permettant de rendre compte de la transition entre les deux régimes décrits plus haut peuvent être mis en évidence en considérant un comportement diphasique de la pâte. Dans cette approche, le milieu est supposé se déformer avec deux vitesses différentes v_p et v_f, associées aux particules solides et au fluide respectivement. Cette vision est différente de celle adopté habituellement pour décrire l'écoulement d'une suspension où l'on suppose que le fluide a la même vitesse que celui de la particule à la surface de celle-ci. Des simulations numériques basées sur l'approche diphasique ont été utilisées par Racineux [8] pour décrire l'écoulement des pâtes céramiques. Ici, nous nous contentons uniquement d'arguments d'échelle simplifiés pour essayer de caractériser la transition décrite plus haut.

Nous considérons que la pâte peut être considérée dans le cas général comme un milieu poreux déformable. L'écoulement du fluide peut être alors décrit par la loi de Darcy :

$$v_f - v_s = -\frac{k}{\eta_w} gradp \tag{1}$$

où η_w est la viscosité du fluide interstitiel et grad p le gradient de pression induisant la filtration du fluide, et k la perméabilité de Darcy. Cette dernière varie comme la taille des pores au carré. k est aussi une fonction de la concentration en particules ϕ , mais cette dépendance est relativement faible. Par exemple, à travers la loi de Kozeny-Carman, on a [10], $k(\phi) \propto (1-\phi)^3/\phi^2$.

La déformation de la pâte peut être décrite par une loi de puissance comme nous l'avons vu expérimentalement, et ce qui est assez général pour une suspension concentrée. Ainsi, la contrainte relative à cette déformation peut s'écrire :

$$\sigma = A(\phi)\dot{\gamma}^m \propto A(\phi) \left(\frac{U}{h}\right)^m \tag{2}$$

où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement moyen, m l'indice de fluidité, si m<1, ou d'épaississement, si m>1. A(ϕ) est la consistance (ou viscosité effective) de la pâte. Cette dernière dépend fortement de la concentration, en particulier lorsque celle-ci est près de la valeur d'encombrement maximum. En fait, la viscosité effective d'une suspension diverge lorsque la concentration s'approche de sa valeur maximale. Un nombre important de résultats expérimentaux et d'approches phénoménologiques mènent à une divergence en loi de puissance [11]: A(ϕ)~ μ (1- ϕ/ϕ max)^{- α}, où l'exposant α est une fonction de la forme géométrique des particules et des interactions qu'elles exercent l'une sur l'autre.

A l'équilibre mécanique, on a: div σ - grad p = 0. Si nous utilisons l'approximation de Hele-Shaw (séparation entre les deux disques nettement plus faible que le diamètre des disques), on obtient :

grad p
$$\propto \sigma/h \propto A(\phi)(U/h)^m/h.$$
 (3)

Ainsi, en utilisant la loi de Darcy écrite plus haut, on peut estimer le temps caractéristique de filtration du fluide à travers le milieu poreux formé par les grains. Ce temps peut être défini comme celui nécessaire au fluide pour filtrer sur une distance égale à la distance de séparation entre les deux disques. Soit :

$$\tau_w \propto \frac{\eta_w h^2}{A(\phi)k} \left(\frac{h}{U}\right)^m \tag{4}$$

Le temps caractéristique pour l'écoulement de la pâte peut être estimé comme étant : $\tau_s \propto 1/\dot{\gamma} \propto h/U$.

Le phénomène de filtration va entraîner une augmentation de la concentration, induisant une augmentation de la force normale puisque la consistance de la pâte dépend fortement de la concentration. Le phénomène de filtration devient significatif lorsque les deux temps caractéristiques estimés ci-dessus sont du même ordre de grandeur. A partir de l'équation de Darcy couplée avec l'équation de conservation des deux phases, on peut montrer que la filtration du fluide est un phénomène diffusif. Par ailleurs, l'écoulement de la pâte est un phénomène convectif. Ainsi, un nombre de Peclet peut être défini en prenant le rapport entre les deux temps caractéristiques. Soit :

$$Pe = \frac{\tau_s}{\tau_w} = \frac{A(\phi)k U^{m-1}}{\eta_w h^{m+1}}$$
(5)

Pour Pe >>1, on s'attend à ce le mécanisme de filtration soit important, et l'effort normal devrait augmenter lorsque la vitesse de compression diminue. Pour un milieu rhéofluidifiant (m<1), cela devrait apparaître pour de faibles vitesses de compression, alors que pour des fluides rhéo-épaississant (m>1), cela apparaîtrait pour de fortes vitesses de compression. Nos matériaux étant rhéofluidifiant, le phénomène de filtration apparaît bien pour les faibles vitesses.

Pour Pe<<1, la filtration du fluide devrait être négligeable, et le matériau rester homogène. Cela devrait avoir lieu pour les fortes vitesses dans le cas de fluides rhéo-fluidifiants. C'est ce que nous observons dans nos expériences.

Dans le cas singulier de comportement Newtonien de la pâte, ce qui correspond à m=1, le nombre de Peclet est indépendant de la vitesse et on ne devrait pas observer la transition reportée ici.

La vitesse 'critique' pour laquelle la transition entre les deux types de comportement de la pâte apparaît correspond à un nombre de Pe=1, ce qui entraîne :

$$U_c = \left(\frac{Ak}{\eta h^{m+1}}\right)^{1/1-m} \tag{6}$$

L'indice de fluidité ainsi que la consistance peuvent être déterminés expérimentalement en se plaçant dans la situation où la filtration est négligeable, c-à-d pour les fortes vitesses. Si nous considérons que la pâte se déforme comme un fluide en loi de puissance, on peut montrer en utilisant l'approximation d'Hele-Shaw, que la force normale s'écrit [12]:

$$F = 2\pi \left(\frac{2m+1}{m}\right)^m \frac{A}{m+3} \frac{U^m}{h^{2m+1}} R^{m+3}$$
(7)

Nous avons déterminé m et A dans le cas des trois pâtes considérés à partir des résultats expérimentaux en se plaçant aux fortes vitesses d'écrasement.

(i) Milieu modèle

Les indices de fluidité et la consistance de la suspension sont déterminés en ajustant au mieux les mesures expérimentales et les résultats donnés par l'expression théorique de la force normale (7). On trouve A=594.6 Pa.s^m et m=0.5. La vitesse critique pour laquelle nous observons expérimentalement un changement de comportement se situe au tour de 1 mm/s. D'après l'expression théorique (6), une telle vitesse critique est compatible avec une valeur de perméabilité de Darcy de l'ordre de k= 2.10^{-9} m² ce

qui donne une taille moyenne des pores ($\sim \sqrt{k}$) de l'ordre de 40µm. Une telle taille de pores est très consistante avec la taille moyenne des particules de la suspension (70µm).

(ii) Boue

Nous avons déterminé m et A dans le cas d'une vitesse d'écrasement de 100mm/s. Le meilleur fit entre la courbe théorique basée sur l'expression (7) et les résultats expérimentaux donne : m=0.2 et A=598 Pa.s^m. La consistance de ce matériau est ainsi très proche de celle de la suspension modèle, en revanche le milieu est nettement plus rhéofluidifiant. La vitesse critique expérimentale est située entre 50mm/s et 100mm/s et la transition entre les deux régimes apparaît autour d'une distance entre disques de 2mm. Ainsi, un nombre de Peclet de l'ordre de l'unité est consistant avec une perméabilité comprise entre 0.9×10^{-10} m² et 1.53×10^{-10} m². Cela donne une taille de particules comprise entre 9.5µm et 12.4µm. La distribution en taille des flocs pour la boue considérée devrait assez large et n'a pas été analysée dans notre étude. Cette taille devrait être comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de micromètres. Par ailleurs, les flocs étant eux-même poreux (de structure fractale), ils devraientt être également perméable. Il est ainsi difficile de comparer les résultats expérimentaux aux prévisions des arguments d'échelle présentés ci-dessus.

(i) Pâte céramique

De la même manière que précédemment, nous déterminons les paramètres rhéologiques de la pâte de TiO2. Nous obtenons : A= 22600 Pa.s^m, m=0.01. Ainsi cette pâte est nettement différentes des deux précédentes d'un point de vue rhéologique. Elle est beaucoup plus consistante et très rhéofluidifiante. La vitesse critique expérimentale est de l'ordre de 1mm/s, ce qui donne une perméabilité de 2.10^{-13} m². La taille des pores est alors de l'ordre de 0.5µm, ce qui est consistant que la taille moyenne des particules est de 4µm et que le milieu est très concentré (60%), donc la taille des pores est plus faible que celle des particules.

4. Conclusion

Nous avons considéré le comportement en écoulement d'écrasement de différentes pâtes assez représentatives des milieux pour lesquels ce rhéomètre simple est souvent utilisé. Nous avons montré que le comportement de tels milieux dans une telle géométrie d'écoulement est assez complexe, entraînant souvent une séparation de phase. Cette hétérogénéité induite par l'écoulement rend extrêmement difficile l'interprétation des mesures rhéologiques. Pour cela, nos résultats montrent qu'il est nécessaire de combiner les mesures mécaniques avec des observations in-situ de l'évolution des microstructures pour pouvoir interpréter le comportement rhéologique.

Références

[1] Einstein A. Ann. der Phys. 19, 289-306 (1906).

[2] Batchelor, G.K. and Green J. T. *Journal of Fluid Mechanics* **56**(3), 401-427 (1972).

[3] Quemada, D. *Rheologica Acta*. **16**, 82-94 (1977)

[4] Brady J. F., and Bossis G. Ann. Rev. Fluid Mech. 20, 111 (1988)

[5] Chaari F., Racineux G., Poitou A., Chaouche

M. Rheologica acta (à paraître).

[6] Poitou A. and Racineux G. *Journal of Rheology*. 45 (3) 609-625 (2001).

[7] Delhaye N. Poitou A. Chaouche M. Journal of

N. Newtonian Fluid Mech. 94 (1), 67-74 (2000).

[8] Racineux G. Thèse de Doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan (1999).

[9] Coussy O. 'Mécanique des milieux poreux'. Technip, Paris 1987.

[10] Carman P. C. *Trans. Inst. Chem. Engrs* (London) **15** 150-159 (1937).

[11] Russel W. B., Saville D. A., Schowalter W. R. 'Colloidal Dispersions', Cambridge University Press (1989)

[12] Scott, J. R. Trans. Inst. Rubber Ind. 10, 481-493 (1935).

Simulation de forage horizontal par un procédé d'extrusion Collage des argiles. Modification du contact pâte paroi par polarisation électrique

Y. Mélinge, C. Lanos, F.X. Mortreuil

GRGC – Equipe Matériaux – INSA Rennes – 20 Av des Buttes de Coësmes –CS 14315 35043 Rennes Cedex

Résumé : Le problème de la coupe d'un massif de sol par un outil est abordé expérimentalement. L'utilisation d'une extrudeuse de laboratoire permet d'évaluer les efforts associés à la coupe d'une pâte d'argile. L'effet lubrifiant induit par la mise en place d'une polarisation électrique sur un tel écoulement plastique est étudié. La méthode de traitement des données permet d'évaluer le torseur des efforts associés à la coupe. Cette étude montre que la polarisation électrique permet de réduire de façon notable les efforts et facilite l'écoulement.

Mots-clé : Collage des argiles, polarisation électrique, projet national Eupalinos

Abstract: The problem of soil cutting with a tool is experimentaly studied. An experimental apparatus has been developped using a laboratory extruder. Force gauges are used to evaluate the cutting conditions. A mathematical study allows the data interpretation and the cutting force and moment components are calculated. A lubrification effect is obtained applying an electrical method on the plastic flow. This study show the role of the electrical method: force reduction during a test and paste flow improvement along the tool.

1. Introduction

La possibilité d'imposer et d'orienter de manière préférentielle la migration de l'eau au sein d'un mélange argile / eau à l'aide d'un champ électrique permet d'envisager des applications dans le domaine du génie civil. Dans le cas de l'exploitation pétrolière, l'intérêt que représente la méthode de polarisation électrique sur l'optimisation du creusement avec des outils de forage dans les argiles dites "collantes" a été montré [1], [2]. L'adaptation du principe, du laboratoire vers le site présente toutefois des difficultés. Aussi, la réduction du collage des argiles sur l'outil de coupe repose uniquement sur l'optimisation de la boue de forage. Dans les travaux souterrains, un exemple assez semblable concerne le creusement d'un tunnel. Dans le cas d'un tunnelier dit à "pression de terre", la partie excavatrice est composée d'un bouclier (sorte de roue) comportant des outils de coupe qui vont, sous l'effet de la poussée du tunnelier, entailler le sol. Les copeaux s'écoulent ensuite par des ouvertures (ouïes), pour passer derrière le bouclier et être repris par une vis sans fin et un système de transport, figure 1. Un fluide de marinage est généralement introduit au voisinage du bouclier pour fluidifier le mélange de matériaux à extraire.



Figure 1 : Représentation schématique d'un bouclier de tunnelier à pression de terre.

En présence de ce type de creusement il est possible que des phénomènes de "bourrage" se produisent. Dans ce cas on observe un collage des sols sur les outils de coupe et un colmatage des ouvertures. Ce phénomène peut être très pénalisant car il conduit parfois à l'arrêt des travaux et impose une intervention humaine en environnement hostile. Un nettoyage par eau sous pression est généralement utilisé. Le coût économique de cette opération est alors conséquent. Le recours à une lubrification par polarisation électrique de ces zones critiques a été envisagé pour éliminer les phénomènes de bourrage. Les travaux présentés correspondent à la phase d'analyse de faisabilité.

Le comportement rhéologique type de mélanges argileux est évoqué, puis les propriétés électriques sont exposées. La simulation du travail d'un outil de coupe est mise en œuvre à l'aide d'une extrudeuse de laboratoire. L'apport de la polarisation électrique est étudié en interprétant l'évolution du torseur des efforts de coupe résultant de l'équilibre mécanique de l'outil. Enfin, l'efficacité du film fluide mobilisé à l'interface pâte/matériau est discutée.

2. Comportement rhéologique des pâtes d'argile

L'utilisation de fluides très épais, fermes, proches des solides mous justifient la terminologie de pâtes. Une telle texture empêche généralement l'utilisation de viscosimètres traditionnels (tube, cylindres, cônes plans), ce qui complique l'identification de leur comportement rhéologique. Un test de compression simple, le plastomètre, est utilisé pour l'identification de leur comportement. L'exploitation d'un tel test en présence de fluides à seuil, est décrite par [3]. En présence de fluides essentiellement plastiques, l'écoulement induit par la compression peut s'apparenter à une succession d'états d'équilibre limite. La solution approchée de l'écoulement d'un fluide plastique parfait (fluide de Von Mises) indiquée par [4], permet à chaque instant d'évaluer le seuil plastique équivalent et nécessaire à la mise en écoulement. Ceci fournit une première approche du comportement rhéologique du fluide testé. Le comportement des pâtes minérales homogènes testées. aux teneurs en eau d'utilisation industrielle, apparaît essentiellement plastique (critère de Von Mises). L'utilisation de plateaux à surface rectifiée permet également d'identifier, à partir de l'essai de compression, le comportement tribologique à l'interface pâte / parois. Le contact est glissant avec une friction de type seuil parfois inférieure de 50% au seuil de plasticité et non influencé par la vitesse de glissement [3]. Dans le cas de matériau non homogène (condition de drainage notamment) une réponse de type plastique parfait ne peut plus être utilisée du fait de la modification locale de la texture durant un test de compression et impose l'adaptation de la solution approchée [5].

3. Propriétés électriques des pâtes d'argile

Les propriétés électriques des pâtes d'argile sont tout d'abord étudiées à l'aide d'un test de polarisation électrique statique. Un échantillon de pâte d'argile est préparé avec un mélange de poudre de kaolinite (grade C) et d'eau. Les valeurs de teneurs en eau (w, masse d'eau/masse d'argile sèche) sont comprises entre 0 et 50%. L'échantillon est moulé dans un cylindre de diamètre, ϕ , et de hauteur, h (paramètres contrôlés et variables) et un champ électrique continu de courte durée est appliqué entre les deux extrémités. En opérant par un balayage en tension et la mesure de l'intensité, une réponse résistive peut être, dans certaines limites, associée au mélange fabriqué, figure 2.



Figure 2 : Mise en évidence des propriétés résistives de pâtes d'argile.

Néanmoins, selon la durée d'application du champ électrique ou selon le niveau de tension, le comportement résistif n'est plus respecté. Cette méthode d'évaluation de la résistance d'échantillons de pâte conditionnés sous forme cylindrique permet la caractérisation du matériau [6], [7]. L'influence du temps de polarisation avec l'utilisation d'un champ électrique continu peut être illustrée au moyen de la figure 3.



Figure 3 : Influence du temps de polarisation électrique de pâtes d'argile sur la résistance.

On distingue ici deux phases de la mesure, mais un temps d'étude plus long montrerait trois phases différentes : - l'installation d'un Régime « permanent » de la circulation du courant dans le système. Ce qui correspond au transitoire.

- La mise en évidence de la circulation du fluide, eau libre. Il s'agit du phénomène de polarisation.

- Non visible sur ce graphique, la mise en évidence du mouvement d'une eau plus fortement liée à la structure minérale du kaolin, qui se traduit alors par un accroissement de la pente du signal R = f(t).

Ces éléments sont mis à profit pour analyser l'influence de la polarisation électrique sur les conditions tribologiques d'une pâte d'argile en contact avec une paroi métallique. L'expérience consiste à placer un échantillon cylindrique de pâte sur une plaque métallique inclinée. Le protocole expérimental est similaire à celui utilisé par [2]. Les conditions de mise en translation de l'échantillon sous son propre poids sont étudiées. Une différence de potentiel est imposée entre la plaque et une plaque placée sur l'échantillon, servant d'électrode. Sans imposer de différence de potentiel, l'échantillon de pâte est immobile sur la plaque inclinée même pour des inclinaisons très importantes. Lorsque la plaque inclinée est polarisée de façon à être la cathode, le phénomène de glissement apparaît très rapidement après la mise sous tension, même pour des faibles inclinaisons de la plaque. Ce test de glissement est réalisé pour différentes valeurs de la différence de potentiel. Il permet d'évaluer les temps nécessaires à l'apparition du phénomène de lubrification.

La figure 4 indique les résultats obtenus pour différentes inclinaisons de la plaque et différentes teneurs en eau des échantillons.



Figure 4 : Temps nécessaire à l'apparition du mouvement d'un échantillon de pâte soumis à un champ électrique.

Au-delà d'une certaine tension, le temps nécessaire pour la mise en glissement devient globalement indépendant de la pente du plan incliné et le temps d'apparition du phénomène est quasiment nul [8]. Cette étude préliminaire permet d'envisager l'utilisation d'une méthode électrique pour l'amélioration technologique du creusement de massif. Dans ce cas, la lubrification intervient sur des surfaces en mouvement relatif. Il convient alors de s'assurer de l'apparition du phénomène de lubrification de sa stabilité durant le et mouvement d'évaluer l'efficacité du et

phénomène. Il apparaît cependant certaines contraintes à maîtriser pour s'assurer de l'efficacité d'une telle solution : choix de l'intensité surfacique limite, modification rhéologique de la pâte, contribution chimique, type de source électrique, ...

Néanmoins, les données expérimentales obtenues [8] permettent l'adaptation en laboratoire de cette solution sur un montage d'usinage.

4. Dispositif expérimental

Dans le but d'adapter la technique de polarisation au problème de creusement de tunnel, un montage expérimental a été développé. Le travail d'un outil de coupe du tunnelier est simulé en utilisant un outil de coupe fixe découpant un "cylindre de pâte en mouvement. Le montage décrit sur la figure 5 est positionné à l'extrémité d'une extrudeuse à vis qui assure l'alimentation continue du matériau à vitesse réglable. Un bâti de section carré reçoit l'outil (repéré 2 sur la figure 5) et le porte outil (3+4). L'assemblage de ces deux éléments est réalisé aux moyens de liaisons glissières de façon à mesurer l'effort normal et l'effort tangentiel exercés par la pâte sur l'outil. Sur ce montage, on distingue trois paramètres de réglage de l'outil : d, pour la calibration de l'épaisseur du "copeau"; D, pour le réglage de l'espace libre sous l'outil (évacuation de la pâte) et θ pour le réglage de l'inclinaison de l'outil.

La chaîne de mesure est composée de quatre capteurs de force (Entran de type elw-b1-1kN) précontraints à mi-échelle pour mesurer en compression et décompression. Ces capteurs sont couplés à un boîtier de mise en forme du signal (Entran de type msc6). L'ensemble des données numériques est conditionné par une centrale d'acquisition Schlumberger si3535f pilotée par le logiciel Scorpio. L'application du potentiel électrique est réalisé au moyen d'un générateur de courant continu (SDRC 02-120) et appliqué via deux électrodes : une est matérialisée par un plan en cuivre collé sur l'outil (2) et la seconde est matérialisée par l'arête du bâti (1) dont le détail est visible sur la figure 5. L'utilisation de ce montage implique l'étalonnage des capteurs et la réponse des liaisons est calibrée aux moyens de sollicitations particulières appliquées au montage.

Différentes positions de l'outil sont testées, en présence ou non d'une différence de potentiel et avec des pâtes d'argile dont la teneur en eau est caractéristique de celle d'un sol naturel. L'alimentation en matériaux par l'extrudeuse reste identique. Certains des tests aboutissent à des cas de blocage (θ élevé, d faible). Visuellement, l'apport de la lubrification est net. Il se traduit par

une élévation de la vitesse de sortie du copeau. L'interprétation des mesures d'efforts complète ces résultats sensitifs.



Figure 5 : schématisation du montage expérimental.

5. Interprétation des enregistrements

L'identification du torseur des efforts associés au contact pâte/outil est obtenue par la modélisation de l'équilibre mécanique de l'outil (2) associé au repère représenté sur la figure 6.



Figure 6 : Schématisation de l'outil de coupe.

Pour ce torseur, le moment suivant y est négligé, ainsi que la composante de la résultante suivant z. De plus, on admet que le mouvement de la pâte est une succession d'états statiques. Sur la figure 6, on distingue également le positionnement des capteurs Y4, Y5 et Y6 qui servent à l'enregistrement des efforts perpendiculaires à l'axe x et le capteur Y7 servant à l'enregistrement des efforts suivant l'axe x. Finalement, le torseur recherché s'écrit :

$$\tau_{s32 \text{ en } A} = \begin{vmatrix} Ax & MxA \\ Ay & 0 \\ 0 & MzA \end{vmatrix}$$

6. Détermination du torseur des efforts de coupe – Rôle de la polarisation électrique

6.1 Type d'informations enregistrées

La figure 7 est l'illustration d'une phase de découpe de la pâte (à teneur en eau fixée). La vitesse de progression de la pâte dans l'extrudeuse est préalablement réglée et le temps correspondant à la mise en contact de la pâte avec l'outil représente la référence des temps dans la phase de découpe. Ensuite, sur la figure on distingue une étape liée à la rupture de la pâte et finalement une étape de découpage et progression de la pâte sur l'outil. Durant cette dernière l'effet du frottement de la pâte contre l'outil est prédominant. On distingue les essais réalisés avec et sans polarisation électrique. Lors d'un essai polarisé, la différence de pôtentiel est imposée dès la mise en mouvement de la pâte.



Figure 7 : Exemple de signaux enregistrés durant une phase de découpe.

Différentes illustrations de tels enregistrements sont proposées par [9]. Les effets de la polarisation électrique sur les vitesses de sortie de copeaux sont identifiés.

6.2 Torseur des efforts de coupe – Rôle de la polarisation

Sur les figures 8 et 9 sont représentés respectivement la norme et l'angle de l'effort de coupe pour trois configurations d'essais distinctes :

- Extrusion 1 : essai non polarisé ; $V_{moy} = 2,02$ mm/s,

- Extrusion 2 : essai polarisé - la cathode est matérialisée par l'outil ; $V_{moy} = 2,07 \text{ mm/s}$,

- Extrusion 3 : essai polarisé – l'anode est matérialisée par l'outil ; $V_{moy} = 1,70 \text{ mm/s}$,

- Extrusion 4 : essai identique à l'extrusion 3, présentée ici afin de traduire le caractère reproductible des essais ; $V_{moy} = 1,47$ mm/s.

Les paramètres de réglage pour ces trois configurations sont les suivants : D = 20 mm; d = 40 mm; $\theta = 55^{\circ}$; w = 38%. V_{moy} correspond à la vitesse moyenne de progression de la pâte sur l'outil.

L'influence et le gain provoquée par l'action de la polarisation sont très nettement visible sur l'angle et la norme de l'effort (extrusion 2, 3 & 4). Les efforts obtenus sont inférieurs à ceux du cas non polarisé - "l'optimum" étant obtenu lorsque la cathode est matérialisée par l'outil. Dans ce cas, le caractère seuil visible sur l'effort et l'angle est imputable à la création d'un film fluide à l'interface pâte/outil. Dans le cas de la polarisation inverse (extrusion 3 et 4), le gain de cette configuration est avantageux en début d'essai puisque le problème n'est pas un effet de surface. Une telle remarque reste vraie vis à vis de l'évolution de l'angle. La discontinuité visible sur l'évolution de la figure 9, pour des temps faibles, marque l'apparition de la composante tangentielle dans le torseur des efforts.



Figure 8 : Evolution de la norme de l'effort pâte/outil au cours du temps lors de différentes phases "d'usinage".



Figure 9 : Evolution de l'angle de l'effort pâte/outil au cours du temps lors de différentes phases "d'usinage".

L'action de la polarisation est également perceptible avec la mise en évidence du moment suivant z, figure 10 (celui suivant y est négligé par hypothèse, tandis que celui suivant x est de très petite amplitude et lié au déséquilibre entre les précontraintes des capteurs Y5 et Y6).



Figure 10 : Evolution du moment suivant z du torseur d'efforts pâte/outil au cours du temps lors de différentes phases "d'usinage".

Sur cette figure, on remarque toujours le caractère seuil de cette composante du torseur en présence de l'extrusion 2. L'essai réalisé sans polarisation représente l'enveloppe majorante des différents cas de figures.

7. Longueur lubrifiée

Pendant toute la phase d'usinage de la pâte, la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse est inchangée et lorsque la polarisation est appliquée, le niveau de tension est constant. Ces paramètres sont importants car ils permettent de mettre en évidence l'efficience de l'action électrique, figure 11, exprimée à l'aide du rapport de la contrainte tangentielle globale (Ax/S) avec la contrainte normale globale (Ay/S) en fonction de la longueur de pâte en contact avec l'outil. S représente la surface de contact pâte/outil.



Figure 11 : Evolution du rapport τ/σ en fonction de la longueur de pâte en contact avec l'outil.

L'écoulement plastique induit par le montage utilisé, s'apparente à un problème d'extrusion de géomatériaux. Selon [10] et [11] l'effort de mise en forme peut être décomposé en un terme à relier à la mise en forme de la pâte et un terme associé aux frottements. Les résultats reportés sur la figure 11 montrent que le rapport τ/σ est une fonction décroissante de la longueur frottante dans le cas de la coupe non polarisée ou lorsque l'outil est l'anode. Le rapport τ/σ est constant dans le cas ou l'outil est la cathode. Dans ce dernier cas, ceci signifie que la croissance du frottement le long de l'outil s'accompagne d'une augmentation proportionnelle de o. L'écoulement est donc lubrifié. La lubrification semble rémanente jusqu'à une longueur voisine de 155 mm pour l'essai étudié. Néanmoins, ce résultat (outil équivalent à la cathode) montre également une limite de la zone de production du film fluide. La propagation et la disparition de cette interface lubrificatrice étant liées au transport de la pâte. Dans les autres cas, la croissance du frottement le long de l'outil s'accompagne d'une forte augmentation de σ . La relation entre ces paramètres n'est pas linéaire. Ce type de réponse peut être associé à un écoulement dominé par la mise en forme plus que par un glissement avec frottement. Lorsque l'outil est l'anode, l'outil est "freiné", ce qui se traduit par une élévation de σ . Le rapport τ/σ est donc inférieur à celui constaté lors d'une extrusion sans polarisation, figure 11.

8. Conclusions

La maîtrise du travail et de la mise en forme des pâtes d'argile constitue un enjeu économique d'envergure dans le génie civil. La modification du comportement tribologique de l'interface pâte d'argile / parois peut être obtenue par une polarisation électrique judicieuse. Le phénomène de migration d'eau s'instaure rapidement ce qui le rend applicable à une lubrification dynamique. La modification, par polarisation électrique continue, des conditions de contact d'une pâte soumise à un chargement peut également conduire à la mise en écoulement du matériau. Le cas de la modélisation de l'action de l'outil de coupe d'un tunnelier constitue une bonne illustration de ce cas. L'adaptation du principe de lubrification par polarisation à d'autres typologies d'écoulement ou à d'autres applications industrielles constitue une perspective intéressante. Cependant la mise en œuvre sur site de la méthode demeure dans tous les cas complexe.

9. Remerciements

Nous tenons à remercier Mickaël Holladay de l'Université d'Exeter, Thibault Lurry et James Dunlevy de l'Université d'Edinburgh pour leur travail en stage sur ce sujet. Ce travail constitue une des phases d'étude du Projet National EUPALINOS 2000 (thème E: le collage des argiles).

10. Bibliographie

[1] Roy S., Cooper G.A., Prevention of bit balling in shales: some preliminary results, Soc. Petr. Engin., Drilling conference, pp 259-268 (1992).

[2] Renaud-Casbonne F., Homand F.. Projet national microtunnels : le collage des argiles ; opération $n^{\circ}4$. Rapport de synthèse $n^{\circ}5$ (1994).

[3] Lanos C.. Identification of the rheological behaviour of mineral pastes by using compression test, XIIIth International Congress on Rheology, Cambridge UK, Vol. 2, pp 415-417 (2000).

[4] Kendall K.. Interparticle friction in slurries. Tribology in Particulate Technology, Briscoe et Adam, pp 91-103 (1987).

[5] Roussel N., Lanos C., Mélinge Y.. Conditions de drainage d'un matériau granulaire saturé en écoulement. Rhéologie, Vol 1, pp 11-16 (2002).

[6] Mélinge Y., Lanos C., Mortreuil F.X., Laquerbe M.. Heterogeneity and electrical properties of sheared mineral paste. XIIIth International Congress on Rheology, Cambridge UK, Vol. 3, pp 95-97 (2000).

[7] Murillo Jimenez G.. Identification de la teneur en eau d'un mélange eau argile à l'aide d'une technique de mesure résistive. Mémoire de fin d'études – INSA Rennes (2000).

[8] Lanos C., Mélinge Y., Mortreuil F.X.. Effet de la polarisation électrique sur les conditions de contact d'argile-parois : Application à la coupe et à l'évacuation des déblais dans un tunnelier. Projet national Eupalinos – Thème E : Collage des argiles. Rapport d'avancement (2001). [9] Mortreuil F.X., Lanos C., Mélinge Y., Laquerbe M.. Propriétés électrique des pâtes d'argile : modification du contact pâte-paroi. COSS'2001. XIXèmes rencontres universitaires de Génie Civil, Lille, pp 232-237 (2001).

[10] Mortreuil F.X., Lanos C., Casandjian C., Laquerbe M.. A model for recombining clay paste plastic flow in dies. XIIIth International Congress on Rheology, Cambridge UK, Vol. 3, pp 400-402 (2000).

[11] Mortreuil F.X., Lanos C., Casandjian C., Laquerbe M.. Ceramic pastes extrusion : a numerical tool for extruders design. Advances in Sciences and Technology, TECHNA. Vol 18, pp 527-534 (1998).

Contrôle de la rhéologie de PDMS linéaires chargés de silice

J.N. Paquien¹, J. Galy¹, J.F. Gerard¹, A. Pouchelon², J.M. Pujol²

¹Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, INSA Lyon

²Laboratoire Synthèse et Formulation, Rhodia Silicones, St-Fons

Résumé :

L'incorporation de silice dans les élastomères silicones permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Ces propriétés ne peuvent être atteintes qu'en maîtrisant la rhéologie des suspensions initiales. L'analyse des comportements rhéologiques de PDMS linéaires chargés de silice pour différentes fractions volumiques et différents taux d'hydrophobisation par l'hexaméthyldisilazane HMDZ a montré que la dépendance du module de conservation G_0 ' avec la fraction volumique de silice obéit à une loi d'échelle et que celle-ci est moins accentuée lorsque la concentration en HMDZ augmente, c'est à dire lorsque les interactions PDMS-silice diminuent. Les structures des suspensions ont ensuite été observées en microscopie électronique à transmission.

Mots-clé : Rhéologie, Suspensions, PDMS, Silice, HMDZ

Abstract:

Silica-filled silicone elastomers show generally enhanced mechanical properties. The rheology of the initial suspensions is however a key point to achieve these properties and need therefore to be carefully controlled. The rheological behaviour of silica-filled linear PDMS was investigated for different filler volume fractions and for different hydrophobic modification grades, using HMDZ as silylating agent. The dependence of conservation modulus G_0 ' towards filler volume fraction was decreased when increasing HMDZ concentration, i.e. when decreasing polymer-filler interactions. The suspension microstructures were studied by transmission electronic microscopy.

1. Introduction

Le renfort des élastomères silicones par de la silice permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques, telles que le module d'Young ou la résistance à la déchirure, mais peut également conduire à des problèmes liés à la rhéologie de ces suspensions. Celle-ci est régie par plusieurs paramètres, et en particulier par les interactions PDMS-silice formant des liaisons hydrogène (Fig.1) lors de l'adsorption du PDMS à la surface de la silice [¹].

Figure 1 : Interactions PDMS-silice et formation d'un réseau



^[1] Cohen-Addad J.P., *Adsorption of PDMS on bare fumed silica surfaces*, in Adsorption on Silica Surfaces, Surfactant Science Series, 90, Marcel Dekker, 2000

Ces interactions fortes peuvent être contrôlées en modulant le nombre de silanols de surface, par réaction de l'hexaméthyldisilazane HMDZ avec la surface de la silice (hydrophobisation partielle, Fig.2).

Le but de cette étude est de maîtriser et modéliser la rhéologie des suspensions colloïdales PDMS/silice lorsque l'on module les interactions polymère-charge.



Figure 2 : Réaction de l'HMDZ avec les silanols de surface de la silice

2. Matériaux et techniques utilisés

Le PDMS (Rhodia Silicones) est de masse molaire en nombre 22000 g.mol⁻¹, avec des fins de chaîne fonctionnalisées vinyle. L'Aerosil[®] 200 (Degussa) est une silice de pyrohydrolyse de surface spécifique 200 m².g⁻¹, la taille des particules élémentaires est d'environ 12nm de diamètre. Sa surface a été modifiée par réaction avec l'HMDZ, en milieu PDMS. Les suspensions ont été réalisées dans un malaxeur (MEILI) de 1litre, avec des teneurs en silice de 5 à 25% en poids (soit de 2,3 à 12,8% en volume), et des concentrations en HMDZ, Cz, allant de 0 à 20% en poids par rapport à la silice. La rhéologie des suspensions a été étudiée à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée (RDAII, Rheometrics). Enfin, la microstructure des suspensions a été observée en microscopie électronique à transmission. Pour cela les suspensions ont été réticulées sous rayonnement béta (120kGy) puis microtomées à froid.

3. Comportement rhéologique des suspensions silice/PDMS

3.1 Comportement viscoélastique non linéaire et thixotropie

Les suspensions de silice dans le PDMS présentent un comportement viscoélastique non linéaire qui peut être mis en évidence en représentant le module dynamique complexe G' en fonction de la déformation. A faible déformation on observe un plateau caractéristique de la zone viscoélastique linéaire, puis G' chute, ce qui correspond à la déstructuration du réseau de silice, qui intervient pour une déformation critique γ_c (Fig.3).



Figure 3 : Mise en évidence du comportement viscoélastique non-linéaire des suspensions silice/PDMS, Vf=9.9%, Cz=20%

Une autre particularité des suspensions PDMS/silice est leur caractère thixotrope. La thixotropie est un phénomène dépendant du temps, que l'on met en évidence en effectuant une expérience de charge suivie d'une décharge. Les deux courbes sont représentées dans le même système d'axe contrainte -vitesse de cisaillement, et constituent une boucle d'hysteresis. En effet, en raison du phénomène de structurationdestructuration du matériau, les deux courbes ne se superposent pas (Fig.4).



Figure 4 : Thixotropie des suspensions PDMS/silice, Vf=9.9%, Cz=20%

3.2 Influence de la fraction volumique

Le comportement rhéologique des suspensions évolue fortement en fonction de la fraction volumique. Aux faibles fractions volumiques de silice G' ne dépend pas de la déformation, on est toujours dans le domaine viscoélastique linéaire. La suspension se comporte comme le PDMS non chargé, mais avec une valeur de G' plus élevée. Lorsque la fraction volumique augmente, on voit ensuite apparaître le comportement non linéaire décrit précédemment, avec des valeurs de G' qui augmentent lorsque la fraction volumique augmente (Fig.5). Enfin pour les très fortes fraction volumique (Vf=12.8%), on observe un phénomène caractéristique des suspensions très concntrées qui est la remontée du module G' aux grandes déformations (100% environ).



Figure 5 : Evolution du comportement rhéologique des suspensions en fonction de la fraction volumique de silice, Cz=20%

3.3 Influence de la concentration en HMDZ

Un autre paramètre qui modifie particulièrement la rhéologie des suspensions silice/PDMS est la concentration en HMDZ introduit, puisque celuici contrôle le nombre de silanols disponibles pour l'adsorption du PDMS sur la surface de la silice. Le comportement rhéologique des suspensions en fonction de la concentration en HMDZ est représenté à la Figure 6. Le module G' diminue lorsque la concentration en HMDZ augmente, c'est à dire lorsque le nombre de silanols et donc les interactions PDMS-silice diminuent.



Figure 6 : Evolution du comportement rhéologique des suspensions en fonction de la concentration en HMDZ, Vf=4.7%

Le comportement non-linéaire diminue également lorsque la concentration en HMDZ augmente. Pour les plus fortes concentrations en HMDZ, le comportement est linéaire sur la plage entière de déformation, de 10^{-2} à 10^2 %.

3.4 Modélisation rhéologique et dimensions fractales

Afin de pouvoir prédire le comportement rhéologique des suspensions, l'évolution du module G_0 ' (valeur du module dans la zone viscoélastique linéaire) en fonction de la fraction volumique de silice a été reportée pour différentes concentrations en HMDZ (Fig.7).



Figure 7 : Dépendance du module G_0 ' vis à vis de la fraction volumique de silice, pour différents taux de greffage

Ces courbes peuvent être interprétées à l'aide d'un modèle d'objets fractals, développé par Dorget pour les suspensions PDMS/silice [²], et inspiré des travaux de De Gennes sur les lois d'échelle [³].

Le modèle suppose que l'on a une structure composée d'objets fractals semi-dilués, de dimension fractale D et de rayon R. Par définition, ces deux grandeurs sont reliées par l'équation 1 :

$$R \approx a N^{1/D}$$

(1)

N correspond au nombre de particules élémentaires de silice de rayon a dans l'objet fractal (Fig. 8).



Figure 8 : Objet fractal

Lorsque la fraction volumique de silice augmente, il y a interpénétration de ces objets, et on passe d'une solution diluée à une solution semi-diluée (Fig.9) pour une fraction volumique critique Vf* donnée par l'équation 2 :



Figure 9 : Solutions diluées et semi-diluées

^{[3}]De Gennes P.-G., *Scaling concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, 1979

^{[&}lt;sup>2</sup>] Dorget M., Propriétés rhéologiques des composés silice/silicone, Thèse de Doctorat, UJF Grenoble I, 1995

En régime semi-dilué le module G_0 ' peut alors s'exprimer en fonction de la fraction volumique par l'équation 3:

$$G_{0} \approx \beta \frac{kT}{R^{3}} \left(\frac{V_{f}}{V_{v}^{*}} \right)^{5/3-D} \Leftrightarrow G_{0} \approx \alpha \left(V_{f} \right)^{5/3-D}$$
(3)

A partir des courbes de rhéologie présentées à la Figure 6, on peut déterminer Vf* et la pente n. Vf* est compris entre 1% et 2%, et ne semble pas dépendre de la concentration en HMDZ. Cette faible valeur de Vf* indique que le système percole très tôt. Dorget avait trouvé une valeur semblable (1%) par mesure de diffusion de lumière. La pente n, contrairement à Vf*, évolue en fonction de la concentration en HMDZ : n diminue lorsque la concentration en HMDZ augmente. La dimension fractale ainsi que le rayon des objets fractals ont ensuite été calculés et reportés en fonction de la concentration en HMDZ (Tableau 1). Ces deux grandeurs diminuent lorsque la concentration en HMDZ augmente (Fig.9), ce qui indique la formation d'un réseau plus ouvert avec des tailles d'objet plus petits, qui est la conséquence de la diminution du nombre de sites d'interactions à la surface de la silice.

Tableau 1 : Evolution de la dimension fractale et de la taille des objets fractals en fonction de la concentration en HMDZ

Ceci montre l'influence de la modification chimique de la surface de la silice et le rôle des interactions polymère-charge sur la rhéologie des suspensions PDMS-silice.

4. Microstructure des suspensions de silice

L'observation des suspensions en microscopie électronique montre le passage d'un état relativement bien dispersé avec des tailles d'objet de l'ordre d'une centaine de nanomètres à un état plus hétérogène avec des tailles d'objets pouvant atteindre plusieurs microns, lorsque la fraction volumique de silice augmente (Fig.10) ou lorsque la concentration en HMDZ diminue (Fig.11).

L'évolution de la microstructure est donc directement reliée à ces deux paramètres, en accord avec les évolutions des comportements rhéologiques observés : lorsque la fraction volumique augmente, ou que la concentration en HMDZ diminue, de plus gros aggrégats se forment, ce qui conduit à une augmentation du module G'.



Figure 10 : Evolution de la microstructure en fonction de la fraction volumique de silice

Cz	D	R (nm)
0	2,3	4000
5	1,9	300
10	1,3	70
20	1,4	90
30	1,0	50



Figure 11 : Evolution de la microstructure en fonction de la concentration en HMDZ

5. Conclusions

La rhéologie des suspensions silice/PDMS a été étudiée en fonction de la fraction volumique de silice et de la modification chimique de la surface de la silice par l'HMDZ. Ces suspensions présentent un comportement non-linéaire en fonction de la déformation. G_0 ', valeur du module G' dans la zone viscoélastique linéaire aux faibles déformations, augmente lorsque la fraction volumique de silice augmente, et lorsque la concentration en HMDZ diminue. L'évolution du module G_0 ' en fonction de la fraction volumique, pour différentes concentrations en HMDZ, permet à l'aide d'un modèle d'objets fractals semi-dilués, de remonter à la dimension fractale et la taille des objets fractals pour les différents systèmes étudiés. La dimension fractale et la taille des objets fractals diminue lorsque la concentration en HMDZ augmente, c'est à dire lorsque les interactions PDMS-silice diminuent.

Cette étude met en évidence le rôle déterminant des interactions polymère-charge sur la rhéologie des polymères chargés.

Caractérisation rhéologique d'un fluide de forage

A. Daimallah¹, A. Khemmoudj², N. Kherfellah³, S. Benhadid¹.

¹Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, Institut de physique, Laboratoire de Rhéologie
²Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, Institut de mathématiques, B.P. 32 El Alia, Alger 16111 (Algérie)
³Centre de Recherche et Développement. 1, Avenue 1^{er} Novembre, 35000 Boumerdes, SONATRACH, (Algérie).

Résumé : La connaissance et le contrôle des propriétés rhéologiques des fluides de forage ont une incidence majeure pour le bon déroulement d'une opération de forage.La substance complexe utilisée dans notre étude est un polymère de type HE utilisée dans les travaux de complétion et de workover.La détermination des paramètres rhéologiques des différents modèles étudiés a été effectuée par une technique d'optimisation appelée Levenberg-Marquardt.Cette méthode présente l'avantage de condenser les deux algorithmes de Newton et de gradient en un seul et elle converge même pour un estimé initial mal choisi.

Mots-clé : Rhéologie, forage, polymère, modèle, optimisation.

Abstract: The knowledge and the control of drillings fluid's rheological properties have a major impact for the good progress of a drilling operation. The complex substance used in our survey is a polymer HE type used in the complétion and workover operations. The determination of rheological parameters of different studied model has been done by a technique of optimization called Levenberg-Marquardt. This method presents the advantage to condense the two algorithms of Newton and Gradient in one and converges for an initial value badly chosen.

1. Introduction

Le succès d'une opération de forage est assuré par plusieurs facteurs parmi eux, le choix du fluide de forage dont les fonctions sont multiples (refroidir et lubrifier l'outil, maintenir les parois, assurer le transport des déblais, ...)

Durant la dernière décennie, les boues à base d'eau sont récemment employées à fin de protéger l'environnement[1].

Ce type de fluide contient des polymères hydrosolubles dissous dans une saumure.

Les saumures sont généralement des solutions du Kcl, NaCl, CaCl2, NaBr, ZnBr,...,utilisées avec différente concentration.

Les polymères utilisées sont généralement des Boipolymères, Xanthan gum, HEC, Ils jouent le rôle d'agent viscosifiant ou réducteur du filtrat.

Le fluide de forage à base de saumure favorise d'avantage une densité élevée en raison de la présence des sels dans sa formulation avec un faible teneur en suspension solide [2].

Néanmoins la dégradation thermique des polymères utilisés dans ce type de fluide entraîne un inconvénient majeur sur le bon déroulement de l'opération de forage.

Notre étude consiste à caractériser le comportement rhéologique d'un polymère de type HE utilisé dans les opérations de complétion et de Workover. La détermination des paramètres caractéristiques de différents modèles rhéologiques a été effectuée par une technique d'optimisation basée sur une régression non linéaire appelé algorithme de Levenberg-Marquardt.

2. Protocole expérimental et mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre rotatif à cylindres coaxiaux de

type couette à vitesses de cisaillement imposées (FANN 35A).

Le polymère de type HE fait l'objet de notre étude.

Les démarches de préparation et de mesure sont :

-Préparation de la solution (polymère + saumure)

-Temps d'agitation de 10 mn.

-Temps de vieillissement de 24 h à température ambiante.

les contraintes de cisaillement sont mesurées pour différentes températures.

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de courbe représentative de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement.

3. Détermination des paramètres rhéologiques

Les modèles rhéologiques considérés dans cette étude pour décrire le comportement rhéologique de la substance complexe (fluide de forage) sont :

Modèle en Puissance :

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

Modèle de Casson :

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + (\mu_{\infty} \dot{\gamma})^{1/2}$$
(2)

Modèle de Hershel-Bulkley :

$$\tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n$$
(3)

Pour déterminer les paramètres rhéologiques de ces modèles nous avons utilisé une technique d'optimisation appelée algorithme de Levenberg-Marquardt. Cette méthode présente l'avantage de condenser les deux algorithmes de Newton et du gradient en un seul et elle converge même pour un estimé initial mal choisi [3].

4. Algorithme d'optimisation de Levenberg-Marquardt :

Soit $\vec{x} = \langle x_i \rangle_{i=1,m}$ le vecteur des *m* paramètres

à optimiser et n_e $(n_e > m)$ paires de points expérimentaux (x_i^e, y_i^e) pour $i = 1, n_e$.

Soit y_i^c valeur calculée par une fonction f des paramètres \vec{x} et de x_i^e :

$$y_i^c = f(\vec{x}, x_i^e)$$
(4)

On note E_i l'erreur absolue sur y_i^e :

$$E_i = y_i^e - y_i^c$$
(5)

L'erreur au sens des moindres carrés S est donc :

$$S = \sum_{i=1}^{ne} E_i^2$$
(6)

Le problème consiste à déterminer le vecteur optimal \vec{x} qui minimise S.

L'algorithme calcule Une suite de vecteur $\vec{x}^r (r = 1, 2, ...)$ à partir d'un vecteur initial \vec{x}^0 suite qui converge vers \vec{x}^* . Le vecteur \vec{x}^{r+1} est calculé à partir d'un vecteur précédent \vec{x}^r par l'équation suivante:

$$\vec{x}^{r+1} = \vec{x}^r - \left[\begin{bmatrix} J^r \end{bmatrix}^r \left[J^r \end{bmatrix}^+ \gamma^r \begin{bmatrix} I \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} J^r \end{bmatrix}^{\vec{E}r}$$
(7)

où γ^r est un paramètre scalaire et \vec{E}^r le vecteur erreurs $\langle E_1, E_2, ... \rangle$ à l'itération r.

La matrice [I]est la matrice identité d'ordre m et [J]est la matrice jacobiènne d'ordre $n_e \times m$ dont l'élément J_{kl} à l'itération r est:

$$J_{kl}^{r} = \frac{\partial E_{k}}{x_{l}} \bigg|_{\vec{x} = \vec{x}^{r}} \qquad \qquad k = 1, \dots, n_{e}; l = 1, \dots, m$$
(8)

Marquardt a montré qu'il existe toujours un scalaire γ^r suffisamment grand tel que:

$$S^{r+1} < S^r$$

ainsi il est clair que l'algorithme l'algorithme est convergent même pour une valeur mal choisie de \vec{x}^0 .

L'étape itérative est la suivante:

Etape 1

on choisie arbitrairement le scalaire γ^0 et un paramètre u > 1; soit par exemple $\gamma^0 = 0.01$ et u = 10

Etape2:

soit
$$T(\gamma^r)$$
 et $T(\frac{\gamma^r}{u})$ les valeurs de S^r lorsque γ^r
et $(\frac{\gamma^r}{u})$ sont utilisés dans l'équation (7) à
l'itération $(r-1)$, on calcule $T(\gamma^r)$, $T(\frac{\gamma^r}{u})$ et S^{r+1}
Etape 3 :

a) si et
$$T(\frac{\gamma^{r}}{u}) < S^{r+1}$$
 alors $\gamma^{r+1} = \frac{\gamma^{r}}{u}$
b) si $T(\frac{\gamma^{r}}{u}) > S^{r+1}$ et $T(\gamma^{r}) < S^{r+1}$
alors $\gamma^{r+1} = \gamma^{r}$

c) si $T(\frac{\gamma^r}{u}) > S^{r+1}$ et $T(\gamma^r) > S^{r+1}$ alors on multiplie γ^r par des puissances entières successives *n* de *u* jusqu'à ce que $T(\gamma^r u^n) < S^{r+1}$ et alors $\gamma^{r+1} = \gamma^r u^n$

Etape 4 : test de convergence

a) soit
$$\left\|x_{i}^{r+1} - x_{i}^{r}\right\| < \varepsilon \qquad \forall i$$

b) soit $\left\|S^{r+1} - S^{r}\right\| < \varepsilon \qquad \forall i$

s'il n'y a pas de convergence, *r* est incrémenté de 1 et on retourne à 2.

5. Résultats et discussion

Les paramètres rhéologiques des différents modèles étudiés sont résumés dans les tableaux ciaprès ainsi que les courbes d'écoulement.

Température	75°F	100°F	125°F	150°F	175°F
$\tau_c^{1/2}$	1.222	1.046	0.764	0.658	0.464
$\mu_p^{1/2}$	0.194	0.184	0.170	0.151	0.126

Tableau1 : variation des paramètres du modèle de Casson pour un polymère HE de concentration C =14.25 g/l



Figure1: rhéogramme $(\tau - \dot{\gamma})$ représentant le modèle de Casson pour le polymère HE1 dans une saumure 3%KCl pour différente température.





Figure2: rhéogramme $(\tau - \dot{\gamma})$ représentant le modèle de Hershel Bulkley pour le polymère HE1 dans une saumure 3%KCl pour différente température.

Température	75°F	100°F	125°F	150°F	175°F
k	0.470	0.450	0.189	0.140	0.093
n	0.679	0.664	0.7637	0.775	0.782

Tableau3 : variation des paramètres du modèle en puissance pour un polymère HE de concentration C = 14.25 g/l



Figure3: rhéogramme $(\tau - \dot{\gamma})$ représentant le modèle en puissance pour le polymère HE1 dans une saumure 3%KCl pour différente température

Température	75°F	100°F	125°F	150°F	175°F
Casson	1.494	1.095	0.584	0.434	0.215
Hershel	1.458	0.972	0.567	0.352	0.229
Bulkley					

Tableau4 : variation de la contrainte seuil du modèle de Casson et de Hershel Bulkley pour un polymère HE de concentration C =14.25 g/l :



Figure4 : Contrainte seuil en fonction de la température

A partir de ces résultats, on constate que les courbes d'écoulements ($\tau - \dot{\gamma}$) présentent un comportement rhéofluidifiant avec contrainte seuil pour différente température.

La valeur des contraintes seuils calculées à partir des modèles de casson et de hershel Bulkley sont très voisine, et elles se décroissent en fonction de la température ce qui traduit l'influence de la température sur le comportement du fluide.

Les valeurs de l'indice de consistance K et l'indice d'écoulement n sont également très proches pour les deux modèles (Hershel Bulkley et Loi en Puissance).

Vu les courbes d'écoulement théoriques et expérimentales, Pratiquement les trois modèles reproduisent la forme de la courbe d'écoulement expérimentale. Néanmoins le modèle de Hershel Bulkley corrèle plus et permet d'avoir plus d'information sur le comportement du fluide en raison de ces trois paramètres.

6. Conclusion

La présente étude a permis de montrer que le polymère HE confère au fluide un comportement non-Newtonien rhéofluidifiant avec une contrainte seuil qui décroît légèrement en fonction de la température. Le polymère présente une viscosité élevée pour une faible concentration et une résistance à la dégradation thermique. En effet les polymères en solution s'alignent progressivement dans le sens de l'écoulement au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente favorisant ainsi leur comportement pseudo-plastique[5].

Nomenclature :

- τ : Contrainte de cisaillement [Pa]
- $\dot{\gamma}$: Vitesse de cisaillement [1/s]
- μ_p : Viscosité plastique[Pa.s]
- k : Indice de consistance.
- n : indice d'écoulement.

Références :

[1] Isabelle DUBOIS, Relation structure propriété d'amidons modifiés: Application à la formulation des fluides de forage non polluants. Thèse de doctorat de l'université de ROUEN (6/12/1999)

[2] DAVID Knox : Application of novel, High-Density, Brine-Based, Biopolymer-Free Reservoir Drilling: A Case Study SPE 73765.

[3] M. BOUMAHRAT, Méthodes numériques appliquées, OPU 1993

[4] G. COURRAZE, J.L. GROSSIORD, Initiation à la rhéologie.

Caractérisation de la rupture en traction de pâtes d'argile

C. Lanos, C. Casandjian, A. Vuez

GRGC Matériaux, INSA de Rennes, 20 avenue des Buttes de Coësmes, CS 14 315, 35 043 Rennes Cedex

Résumé : La rupture en traction de pâtes d'argile peut être à l'origine de la formation de défauts d'extrusion. Cette rupture est étudiée au moyen d'un test d'autotraction. Les résultats obtenus pour différentes configurations de test et différentes compositions sont présentés et discutés. La contrainte apparente de rupture en traction est une fonction croissante du seuil de mise en écoulement de la pâte. Cependant, l'inhomogénéité de l'échantillon affecte les résultats. Une représentation probabiliste de la rupture s'avère plus adaptée. L'influence des conditions de réalisation des essais sur les valeurs desparamètres de ce modèle, est étudiée.

Mots-clé : traction, rupture, pâte minérale

Abstract: To understand formation conditions of some extrusion faults, a self-traction test is used to characterise the clay paste traction failure. Results obtained with various test configurations and different making up are presented and discussed. Apparent breaking traction stress is an increasing function of the paste yield stress. However, inhomogeneousness of samples affects the results. An study in term of probability of rupture seems more adapted. Influences of the test conditions on the model parameters, are evaluated.

1. Introduction

Les pâtes minérales telles que les pâtes d'argiles utilisées pour produire des céramiques techniques sont choisies de telle sorte que leur comportement rhéologique demeure essentiellement plastique lorsqu'elles sont mises en écoulement en condition non drainée.

L'utilisation de tests simples rend possible l'évaluation des paramètres caractéristiques des comportements rhéologiques et tribologiques de tels matériaux [1][2]. Ces valeurs permettent l'estimation des efforts nécessaires à leur mise en forme par extrusion [3]. Cependant, ces données s'avèrent insuffisantes pour comprendre et prévoir la formation d'arrachements à la surface des ébauches en sortie d'extrudeuse.

La photographie de la figure 1 illustre la formation de tels défauts sur les arrêtes d'un profilé plein, de section carrée. La forme de ces défauts prouve que le champ de vitesse n'est pas resté homogène sur les sections transverses. Un phénomène de type adhésion-glissement (stick-slip) peut expliquer ces défauts. Un certain parallèle peut être établi avec la formation de « peau de requin » en surface des ébauches de certains polymères extrudés. Cependant, le comportement des pâtes minérales est plutôt de type plastique incompressible que de type visco-

élastique compressible. La transposition directe du modèle ne semble donc pas justifiée.



Figure 1 : Défauts induits sur les arrêtes d'une ébauche de pâte minérale extrudée, section carrée 4cm x 4 cm [4].

Les arrachements constatés sur la figure 1 présentent une topographie pyramidale qui suggère une rupture locale en traction de la pâte. Périodiquement, la section libre d'extrusion semble diminuer (initialisation au voisinage des angles), ce qui impose une augmentation de la contrainte nécessaire à l'extrusion. La figure 2 schématise l'effet de la formation d'une zone statique de convergence en sortie de filière. Un changement d'orientation des axes principaux du tenseur des contraintes est provoqué par cette convergence. Les directions de tractioncompression sont précisées sur la figure 2. La rupture en traction de la pâte conduit à la formation du défaut. Lorsque la réduction de sortie devient importante, l'effort d'extrusion croît jusqu'au moment où cet effort est suffisant pour s'opposer au cisaillement à l'interface pâte-filière, déclenchant ainsi l'avancée du copeau.



Figure 2 : Effet d'une réduction de section sur les directions de contraintes principales.

Le but de cette étude est d'analyser si la notion de contrainte de rupture en traction d'une pâte minérale a un sens et comment le phénomène de rupture peut être modélisé. A l'aide d'un test d'auto-traction, on étudie les conditions de rupture d'une pâte de kaolinite et d'eau. Différentes configurations de test sont mises en oeuvre.

Les contraintes apparentes de traction ainsi évaluées sont comparées aux seuils de mise en écoulement des pâtes testées. L'influence de l'inhomogénéité de l'échantillon sur la mesure est ensuite considérée.

2. Matériaux utilisés

Les pâtes minérales utilisées sont constituées d'une argile de type kaolinite (pureté 99%) mélangée à de l'eau. Les teneurs en eau w (rapport pondéral de la quantité d'eau rapportée à celle du solide) sont généralement comprises entre 34 % et 44 %. Les limites d'Atterberg [5] de cette argile sont: limites de plasticité $w_P = 36$ %, limite de liquidité $w_L = 58\%$.

Des essais au scissomètre (Vane-test) permettent d'identifier la relation entre le seuil de mise en écoulement K et la teneur en eau w (figure 3).

La courbe expérimentale lissée obtenue (figure 3) permet de proposer une évolution exponentielle de K en fonction de w. Une telle relation est classique pour un sol (modèle de Cam Clay[6]).

Différents travaux de caractérisation du comportement rhéologique de telles pâtes minérales sous pression montrent que le seuil d'écoulement en condition non drainée peut être considéré comme un seuil plastique de type Von Mises [1]. Ce seuil est indépendant de la vitesse de cisaillement. Si une telle modélisation est licite en traction une rupture découle d'une striction évolutive de traction conduisant au final à la fragmentation du matériau. La notion de contrainte limite de rupture en traction n'a alors pas de sens.



Figure 3 : Relation entre la teneur en eau w des pâtes de kaolinite et le seuil de mise en écoulement K.

3. Description du test d'auto-traction

Le test d'auto-traction utilisé est de conception simple (figure 4). Une extrudeuse orientée verticalement permet de former un cylindre de pâte. Ce cylindre est sollicité en traction par son propre poids. La distance libre sous l'extrudeuse est d'environ 1 m.



Figure 4 : Appareil d'extrusion utilisé pour induire une rupture de cylindres de pâte minérale en auto-traction. Détail : outil de coupe permettant d'usiner l'extrudat.

Après rupture du cylindre, la pesée de la partie rompue et la mesure de la section de rupture permettent d'interpréter le phénomène de rupture en faisant appel à une contrainte moyenne. Pour certaines compositions de pâte, la distance libre sous l'extrudeuse est insuffisante. Un outil de coupe tournant autour de l'extrudât a été ajouté (détail figure 4). Il permet de réduire localement la section du cylindre. La réduction du diamètre de la section est mesurée à l'aide d'une vis micrométrique.

4. Facteurs expérimentaux

Différents tests préliminaires ont permis de fixer un protocole expérimental qui garantisse une certaine homogénéité de l'échantillon et une répétabilité de l'essai.

En particulier, pour réduire l'occlusion d'air dans la pâte, il a été nécessaire de pré-extruder sous vide l'échantillon de pâte (à l'aide d'une extrudeuse à vis) puis de l'incérer dans le tube de l'appareil d'auto-traction. La figure 5 montre l'état de surface d'extrudâts obtenus à partir d'une pâte mise en œuvre par pilonnage dans le tube. L'état de surface est déplorable. Le détail de la figure 4 montre l'état de surface d'un échantillon de pâte pré-extrudé sortant sous l'outil de coupe. L'état de surface est exempt de tout défauts.



Figure 5 : Extrudâts de pâte de kaolinite obtenus avec un échantillon simplement mis en œuvre par pilonnage dans le tube de l'appareil d'auto-traction.

Différents diamètres de buse de sortie de l'extrudeuse ont été utilisés (d/D est le rapport du diamètre de buse au diamètre du piston de poussée). Différentes longueurs d'extrudâts ont été obtenues en réduisant la section résistante avec l'outil de coupe. La vitesse de piston v peut être modifiée.

Les essais ont été réalisés pour des teneurs en eau de la pâte préextrudée telles que : 30 % < w < 42 %.

5. Interprétation des mesures

L'interprétation des résultats est essentiellement basée sur le calcul d'une contrainte moyenne uniaxiale de rupture en traction.

Influence de d/D : Les figures 8 et 9 indiquent les résultats obtenus pour w = 36%, v = 0.45 mm/s et deux valeurs de d/D. Deux séries d'essais sont présentes sur chaque figure. Ces résultats mettent

en évidence la dispersion de la contrainte moyenne de rupture en traction des matériaux testés. La variation de cette valeur autour de sa moyenne est de l'ordre de la valeur elle-même. La confrontation des courbes des figures 8 et 9 montre par ailleurs que le rapport d/D influence le niveau moyen de la contrainte de rupture en traction. Il semble donc difficile de considérer la contrainte de rupture en traction comme une caractéristique intrinsèque du matériau.



Figure 6 : Contrainte de rupture calculée en fonction de la longueur de l'extrudât, w = 36%, d/D = 0,1839, v = 0,45mm/s.



Figure 7 : Contrainte de rupture calculée en fonction de la longueur de l'extrudât, w = 36%, d/D = 0.3447, v = 0.45 mm/s.

Influence de w : Les tests réalisés à différentes teneurs en eau permettent d'évaluer l'influence de w sur la contrainte moyenne de rupture en traction. Les résultats sont présentés sur la figure 8. La contrainte moyenne de rupture est une fonction décroissante de la teneur en eau.

Malgré tout, comme le montre la courbe de la figure 9, la contrainte apparente de rupture en traction est une fonction croissante du seuil de mise en écoulement des pâtes K (pour différentes teneurs en eau), dans une configuration d'extrusion et de coupe donnée.



Figure 8 : Evolution de la contrainte de rupture calculée en fonction de d/D, w = 36%, v = 0,45mm/s.



Figure 9 : Evolution de K en fonction de la contrainte de rupture en traction, d/D = 0.3447, v = 0.45 mm/s.



Figure 10 : Illustration du couchage d'une section initialement plane après passage à travers la buse de sortie de l'appareil d'auto traction.

Les différents résultats montrent que le paramètre d/D est un paramètre très influent. Indirectement, il retraduit l'effet de l'inhomogénéité initiale de l'échantillon. L'inhomogénéité peut être induite par de l'air occlus, une bulle ou un film d'eau éventuellement produit durant la phase de préparation par extrusion. Le défaut interne présent dans l'échantillon placé dans de tube va subir un étirement différent selon le rapport d/D utilisé. Ceci est illustré sur la figure 10. La déformation d'une tranche de pâte colorée placée dans le tube de l'extrudeuse est visualisée après le passage dans la buse. Le couchage de la section est net. Il est donc normal d'enregistrer une augmentation de la contrainte moyenne de rupture en traction lorsque d/D décroît.

En présence d'un matériau tel qu'une pâte d'argile il est courant de relier les caractéristiques mécaniques non drainées du matériau à la distribution de la pression interstitielle (pression du fluide saturant). Sous l'effet de l'extrusion, la pression interstitielle est modifiée, tant vis à vis de sa valeur moyenne que vis à vis de sa distribution spatiale. L'influence du paramètre d/D peut donc être également associée à un tel phénomène.



Figure 11 : Influence de la vitesse de l'extrudât sur la contrainte moyenne de rupture en traction, w = 36%.

Influence de v : La figure 11 met en évidence l'influence de la vitesse de sortie de l'extrudât sur la contrainte moyenne de rupture en traction. La vitesse moyenne de l'extrudât peut être déduite de la vitesse du piston v par un multiplicateur $(D/d)^2$. La courbe obtenue à partir d'essais réalisés avec deux valeurs différentes de d/D est relativement linéaire. L'influence du paramètre d/D sur la contrainte movenne de rupture en traction peut donc être le reflet de l'influence du paramètre vitesse de sortie de l'extrudât. Vis à vis de la pression interstitielle au sein de l'échantillon subissant l'extrusion, l'augmentation de la vitesse d'extrusion rend le drainage moins performant au sein du matériau et limite le rééquilibrage de la pression interstitielle. La contrainte limite de rupture en traction est alors augmentée.

Pour compléter ces essais il aurait été précieux d'évaluer l'influence de la mise en place d'un temps de latence entre la phase d'extrusion et de coupe. La cinétique du rééquilibrage en pression interstitielle aurait pu en découler.

Influence de la fabrication des échantillons : La présence de défaut au sein de l'échantillon placé dans le tube de l'appareil d'essai est un élément important pour interpréter la variabilité de la

contrainte de rupture en traction. Pour analyser ce phénomène, les résultats expérimentaux peuvent être présentés de la façon suivante. La chronologie de coupe des extrudâts et leur longueur L permet d'évaluer la longueur L' correspondant à la position dans le tube de l'appareil de chaque découpe. La figure 12 présente l'évolution de la contrainte de rupture en traction de deux séries d'essais réalisés à des teneurs en eau différentes. Les courbes obtenues fluctuent autour d'une valeur moyenne et présentent une certaine périodicité. Ces résultats semblent indiquer que l'échantillon de pâte placé dans le tube présente longitudinalement des hétérogénéités (modifications locales de la teneur en eau, film fluide, air occlus...) qui ont pu être produites lors de l'élaboration de l'échantillon à l'aide d'une extrudeuse à vis.



Figure 12 : Evolution de la contrainte de rupture en traction en fonction de L', d/D = 0,4612, v = 0,45mm/s.

6. Analyse probabiliste de la rupture

Afin de s'affranchir au mieux de l'influence des paramètres v et d/D sur l'estimation de la contrainte de rupture en traction, des essais à vitesses moyennes de déformation identiques sont réalisés en utilisant trois rapports d/D différents. Selon [7], dans le cas de l'extrusion d'un fluide essentiellement plastique dans une filière à rétrécissement brutal, la vitesse moyenne de déformation est proportionnelle à v.(1-d/D)/D. Les paramètres expérimentaux ont été calculés de façon à assurer une vitesse de déformation de 19,83 s⁻¹.

La figure 13 montre l'évolution de la contrainte de rupture ainsi obtenue en fonction de L' (w = 36%). Les valeurs moyennes des contraintes de rupture sont assez voisines, ce qui montre que le fait de travailler à vitesse de déformation constante tend à coupler les effets de v et d/D.



Figure 13 : Evolution de la contrainte de rupture en traction en fonction de L', essais à vitesse de déformation constante, w = 36%.

Le caractère périodique des courbes est une fois de plus noté (période correspondant à moins de 20 cm). Etant donné le rapport de section entre le tube de l'appareil d'auto-traction et le diamètre de l'extrudeuse à vis, une telle longueur caractéristique sur l'échantillon correspond à une longueur caractéristique de l'extrudeuse de l'ordre de 3 cm, ce qui correspond au pas de sa vis de poussée.



Figure 14 : Evolution de K en fonction de la contrainte de rupture en traction, essais à vitesse de déformation constante, w = 36%.

La figure 14 indique l'évolution de la contrainte apparente de rupture en traction en fonction du seuil de mise en écoulement des pâtes K. Le résultat obtenu est beaucoup plus conforme au concept de plasticité parfaite selon lequel la contrainte de rupture en traction est indépendante de K.

La dispersion des résultats des tests d'autotraction semble liée à l'existence d'hétérogénéité dans l'échantillon. Le paramètre d/D conditionne le couchage induit par l'extrusion et modifie a priori l'occurrence de défaut dans la zone de coupe. Le caractère aléatoire de la contrainte de rupture par traction du fait de l'hétérogénéité des échantillons est donc étudié de manière statistique en associant à la contrainte de rupture une loi de probabilité de Weibull. Cette loi, bien connue en théorie de la rupture s'écrit :

$$Ps = \exp(\sigma/\sigma_0)^m$$
(1)

Avec Ps la probabilité de survie. Elle dépend de deux paramètres. m est un paramètre intrinsèque caractéristique du matériau. σ_0 caractérise l'échelle de mesure. σ_0 correspond à la contrainte telle que Ps = 37%. Ces deux paramètres peuvent être estimés en utilisant les échantillons de mesures constitués des valeurs de la contrainte de rupture en traction obtenues pour différentes valeurs du rapport d/D à vitesse de déformation identique (19,83 s⁻¹) et w = 36%.



Figure 15 : Utilisation de la loi de Weibull, essais à vitesse de déformation constante, w = 36%.



Figure 16 : Evolution de σ_0 en fonction de D/d, essais à vitesse de déformation constante, w = 36%.

En considérant que d/D modifie la répartition des résultats, des essais réalisés à différentes valeurs de d/D doivent fournir des valeurs identiques de m et une relation doit apparaître entre σ_0 et d/D. Le

report des points expérimentaux sur le plan de Weibull (figure 15) montre un faible écart sur les valeurs de m (pente des droites). La dépendance de σ_0 au paramètre d/D apparaît sur la figure 16.

L'approche de la rupture en traction des pâtes selon la théorie de la rupture semble la mieux adaptée. Il conviendrait cependant de faire une étude de l'estimation statistique des paramètres m et σ_0 pour conclure de manière plus objective.

6. Conclusions

La contrainte moyenne apparente de rupture en traction de pâtes minérales a été identifiée à l'aide d'un test d'auto traction. La mesure est influencée par des paramètres liés au matériau (composition) et par les conditions d'essai : élaboration des échantillons, vitesse et géométrie de mise en forme... L'interaction entre ces deux classes de paramètres est constatée et reliée à la cinétique de drainage interne (évolution de la pression interstitielle).

La série de tests réalisée semble confirmer un comportement rhéologique de type plastique parfait (Von Mises) en traction. Ces essais montrent cependant les difficultés associées à une telle identification. L'hétérogénéité du matériau et la présence de défauts internes, inhérents à la constitution des échantillons, semblent régir la rupture. Une représentation par une variable aléatoire suivant une loi de Weibull permet de s'affranchir partiellement des difficultés d'interprétations.

[2] Djelal C., Analyse du phénomène de frottement des mélanges eau-argile concentrés contre des surfaces métalliques, thèse INSA Rennes, France(1991).

[3] Mortreuil F.X., Lanos C., Casandjian C., Laquerbe M., Computational Modeling and Simulation of Materials, *Advances in science and technology*, Techna editor, 18, 527-534, (1999).

[4] Molard J.P., Contribution à l'étude de la stabilisation des produits argile-ciment fabriqués par extrusion: étude des mélanges à base d'argiles monominérales, thèse INSA Rennes, France(1986).

[5] Norme NF-94-051.

[6] Roscoe K.H., Schofield A.N., Wroth C.P., *Geotechnique*, **8**, 22-53 (1958).

[7] Aït Mokhtar A., Lanos C., Doustens A., Laquerbe M., Evaluation de l'aptitude à l'extrusion d'un fluide épais, *Industrie Céramique*, 897-10,632-637 (1994).

^[1] Lanos, C. Identification of the rheological behaviour of mineral pastes by using compression test. *Proceedings of the 13th international congress on rheology*, 2, 415-417 (2000).

Etude de mélange PE/PS contenant des polluants -types application au recyclage

Tasnim Kallel^{1,2}, Valérie Massardier², M. Jaziri³, Jean-François Gérard²

1 Laboratoire Eau, Energie, Environnement-Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax-Rte Soukra 3038 – Sfax – Tunisie

2 Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires- IMP/UMR CNRS#5627 ; INSA Lyon, Bât Jules Verne, 20 Avenue A. Einstein 69621 Villeurbanne Cedex – France
3 Unité de Rhéologie, Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax, Rte Soukra 3038– Sfax –

te des Ingenteurs d Tunisie

E-Mail : *tasnimkallel@voila.fr*; *tasnimkallel@vahoo.fr*

Résumé : L'objectif de ce travail consiste à étudier l'influence de deux impuretés potentielles (huile de moteur et antigel (éthylène glycol)) pouvant se trouver dans des mélanges Polyéthylène/Polystyrène à recycler. Dans la présente étude, nous avons travaillé à partir de mélanges PE/PS de différentes compositions, compatibilisés et pollués ou non pollués. L'influence des polluants sur les propriétés finales des matériaux recyclés a été étudiée du point de vue morphologique (microscope électronique à balayage), rhéologique à l'état fondu en régime dynamique, et mécanique (choc grande vitesse). L'étude des morphologies et des propriétés mécaniques montre qu'une petite molécule polaire telle que l'éthylène glycol peut former une troisième phase tandis que la présence de l'huile étudiée semble améliorer la compatibilisation (réduction du diamètre de la phase dispersée, meilleure adhésion). Les morphologies sont cohérentes avec les propriétés rhéologiques et mécaniques observées. Pour les mélanges PE/PS, la plus faible adhésion due à la présence d'éthylène glycol entraîne une diminution de la viscosité et de l'énergie absorbée. A l'opposé, la présence d'huile conduit à une amélioration sensible des propriétés respectives et en conséquences la viscosité des mélanges.

Abstract: PE/PS blends have been extensively studied with the objective of improving their recycling. The first objective of the present study was to investigate the effect of two kinds of potential pollutants: a polar molecule of low molar mass, i.e. ethylene glycol, and an oil for engine which can be considered as less polar higher molar mass molecule, high density polyethylene (HDPE)/polystyrene (PS) plastic blends. Such study can be considered for the recycling of polymer wastes from automotive applications. The compatibilizer used for PE/PS blends was a non-grafted Styrene-Ethylene Butene-Styrene copolymer (SEBS). Rheological properties, morphology and mechanical properties were analyzed. Study of the morphologies and of the mechanical properties shows a small polar molecule such as ethylene glycol can form a third phase whereas an oil can improve compatibilization (lower diameter of the dispersed phase, better adhesion). Morphologies are in good agreement with mechanical behavior. For PE/PS blends, the lower adhesion due to the presence of ethylene glycol induced a decrease of the viscosity and absorbed energy. On the opposite, the presence of oil decreases the diameter of the dispersed phase, which leads to a large improvement of the impact properties.

Mots-clé : Polymère, mélanges, Compatibilisant, Rhéologie, Recyclage.

1. Introduction

Les polyoléfines représentent des tonnages considérables de thermoplastiques recyclables. Lorsqu'on veut mélanger des polymères, rarement miscibles, on essaye de disperser au mieux une phase dans l'autre, souvent en présence d'un compatibilisant qui permet d'améliorer la dispersion et donc les propriétés des mélanges. Un des intérêts du recyclage de polyoléfines en mélange est la simplification ou la suppression de l'étape de tri. On peut aussi envisager de simplifier ou supprimer l'étape de lavage et ne pas s'affranchir de la présence de polluants (qui ont été contenus par les dispositifs...) et peuvent se retrouver sous forme de traces dans les mélanges recyclés.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence d'impuretés modèles type huile et antigel de voiture (éthylène glycol), lors du recyclage de mélanges de Polyéthylène et de Polystyrène.

2. Matières premières, Procédés d'élaboration et de caractérisation

2.1 Matériaux

Les matériaux utilisés dans ce travail: PE, PS, SEBS, l'éthylène glycol et huile pour moteurs sont tous commercialement disponibles.

-Le Polyéthylène haute densité PE est fourni par SOLVAY (Ref: ELTEX B 55-20; Indice de fluidité à chaud (MFI), 0,2 g/10 min sous 2,16 Kg).

-Le Polystyrène PS est fourni par ATOFINA (Ref: LACQRENE 1540 / 1541; MFI, 12 g/10 min sous 5 Kg).

-L'huile moteur est la TOTAL Activa 7000, 10W40.

-L'éthylène Glycol (EG) est fourni par Aldrich.

Tous les mélanges ont été réalisés avec un pourcentage de compatibilisant égal à 7% en masse du mélange. Nous avons utilisé le Kraton G1650, fourni par la société Shell qui se présente comme un copolymère tribloc (Styrène – b - éthylène-butène - b - styrène) (SEBS). (Kraton G 1650; Mw = 9,5.104 g/mol, taux de polystyrène 30%.

Pour les mélanges à compatibiliser (PE/PS), le choix du compatibilisant est basé sur la miscibilité des séquences de ce dernier avec les composants du mélange. De même, la faible masse molaire des chaînes de cet agent compatibilisant, va faciliter leur diffusion dans le milieu fondu (viscosité élevée) et va privilégier leur accessibilité et leur concentration dans les zones d'interaction, c'est-à-dire l'interface entre les deux phases du mélange [1].

2.2 Elaboration des mélanges

L'élaboration des mélanges PE/PS compatibilisés (80/20 et 20/80) avec et sans polluants (5% d'huile ou 3% d'éthylène glycol (EG)) a été réalisée à l'aide d'une extrudeuse bi-vis corotative CLEXTRAL en utilisant une vis de diamètre D = 25 mm et une longueur L = 36D. L'extrudeuse est munie d'un doseur principal, de trois doseurs ponctuels placés le long du fourreau et d'une filière cylindrique. La température d'extrusion est 180°C. La machine est associée à un bac d'eau, un tapis roulant et une granuleuse.

Les composants des mélanges sont préalablement mélangés mécaniquement en petites quantités de manière à ce que l'agent compatibilisant (sous forme de poudre) et les polluants (à l'état liquide) enrobent bien les granulés de polymères utilisés. Les compositions des différents mélanges préparés sont données dans le tableau 1.

2.3 Mesures rhéologiques

Pour réaliser les essais de rhéologie en régime dynamique à l'état fondu, des échantillons ont été découpéà l'aide d'un emporte pièce standard. On a donc utilisé des échantillons ayant la forme de disques de diamètre 40mm et d'épaisseur 0,8 mm placés entre plateaux parallèles. Les paramètres choisis sont les suivants :

-Température : 180°C +/- 1°C.

-Déformation : 10% (domaine linéaire).

-Balayage de fréquence : 0.01 à 100 rad/s

Les courbes de viscosités dynamiques η 'et η " en fonction de la fréquence de sollicitation ω seront analysées en fonction des divers paramètres.

PE	PS	Kraton	EG	Huile
(%)	(%)	(%ajouté)	(% ajouté)	(%ajouté)
80	20	7		
80	20	7	3	
80	20	7		5
20	80	7		
20	80	7	3	
20	80	7		5

Tableau 1 : Compositions des mélanges :

2.4 Analyses morphologiques

La morphologie des échantillons a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM). L'observation a été réalisée sur des surfaces de rupture après fracture à très basses températures (trempe dans l'azote liquide) [2]. Cette méthode

^[1] Utracki,L.A., in "Commercial polymer Blends", Ed., Chapman & Hall, London, 658p, (1998).

^[2] Fortelny, I. Angew, Macromol Chem., 179-185, (1990).

^[3] Handbook of Chemistry and physics, 69th Ed, Weast, CRC Press, Florida, US, (1989).

^[4] Roire, J. in "Les solvants", EREC, France, (1988).

permet de conserver intacte la morphologie de ces mélanges puisqu'aux basses températures, tous les composants sont à l'état vitreux.

2.5 Essais mécaniques au choc multiaxial

Pour tester la résistance des mélanges, des disques de diamètre 60mm obtenus par moulage par injection à l'aide d'une presse ERINCA 21.

La machine d'impact grande vitesse est munie d'un nez sphérique. Un système d'acquisition permet de tracer les courbes de la force en fonction de la déformation. 10 essais ont été réalisés à température ambiante pour chacun des mélanges.

3. Résultats et discussion :

3.1 Paramètres de solubilité et morphologies

Le tableau 2 présente les paramètres de solubilité obtenus à partir de la littérature [3,4]. Comme attendu, les polymères et l'huile ont des paramètres de solubilité très proches alors que l'éthylène glycol est plus polaire donc moins miscible dans les polymères. D'autre part, des essais ont confirmé qu'à 190°C, l'huile est soluble dans le PE, le PS et le SEBS contrairement à l'éthylène glycol faiblement soluble.

Tableau 2 : paramètres de solubilité des produits utilisés:

Produits	PE	PS	Ethylène glycol	Huile
δ (J/cm ³)	1,9	2,2	3,9	2,4

En comparant la figure 1b relative au mélange PE/PS 80/20 compatibilisé et pollué avec 3% d'éthylène glycol à la figure 1a relative au même mélange non pollué, on remarque que l'éthylène glycol forme une troisième phase se localisant à l'interface entre la matrice PE et la phase dispersée PS. Les changements de morphologie en présence des polluants éthylène glycol et huile peuvent être liés à leurs solubilités partielles dans

[5] Paul, D. R., Bucknall, C. B.: in "Polymer Blends", Vol. 1, Formulation, Wiley, United States, 1178p, (1999).

[6] Drahomira Hlavata," The Role of Lubrificants in Reactive Compatibilization of Polyolefin Blends". Macromol. Symp, 176, 93-100 ,(2001). les phases du mélange faisant varier leurs rapports de viscosité. La morphologie des mélanges en présence d'EG résulte de l'étalement de l'éthylène glycol à l'interface des particules de phase dispersée PS comme attendu à partir des paramètres de solubilité (ou tension de surface) des composants [3, 4]. Cette localisation rend inopérante une compatibilisation par un copolymère à blocs de type SEBS. D'autre part, la figure 1c montre que l'huile est bien solubilisée dans les phases du mélange et que l'adhésion à l'interface est bien maintenue avec une taille moyenne de particules de la phase dispersée plus faible.

3.2 Propriétés rhéologiques

Les figures 2 à 5 présentent η ' et η " des mélanges PE/PS 80/20 et 20/80 respectivement.

Il ressort de ces courbes que pour les deux types de mélanges compatibilisés PE/PS 80/20 et 20/80, les viscosités dynamiques η ' et η " diminuent en présence des polluants huile et éthylène glycol. On note aussi qu'à des fréquences de sollicitation faibles (comprises entre 0,01 et 1 rad/s), cette diminution des viscosités η ' et η " est plus notable en présence d'éthylène glycol et qu'au-delà de 1 rad/s, les effets des deux polluants sur les viscosités dynamiques deviennent comparables.



Figure 1 : Morphologies des mélanges PE/PS :

- (a) mélange PE/PS 80/20 compatibilisé et non pollué ;
- (b) mélange PE/PS 80/20 compatibilisé et pollué avec 3% d'éthylène glycol ;
- (c) mélange PE/PS 80/20 compatibilisé et pollué avec 5% d'huile.

Figure 3 : Viscosités $\eta^{\prime\prime}\,$ des mélanges PE/PS $\,$ 80/20 à 180°C avec :

80/20H : mélange pollué avec 5% d'huile 80/20EG : mélange pollué avec 3% d'EG 80/20c mélange non pollué



Figure 4 : Viscosités η' des mélanges PE/PS $\,$ 20/80 à 180°C avec :

20/80 : mélange pollué avec 5% d'huile 20/80 0EG : mélange pollué avec 3% d'EG 20/80 c mélange non pollué



Figure 5 : Viscosités $\eta^{\prime\prime}$ des mélanges PE/PS 20/80 à 180 °C avec :

20/80 : mélange pollué avec 5% d'huile 20/80 0EG : mélange pollué avec 3% d'EG 20/80 c mélange non pollué

En effet, ces deux types de polluants, pourraient jouer le rôle de plastifiant en favorisant la mobilité moléculaire. Cet effet plastifiant est favorisé aux fréquences de sollicitations élevées.

Comme on l'a vu par étude des morphologies, l'huile et l'éthylène glycol ne conduisent pas aux mêmes phénomènes. En effet, l'huile joue le rôle de plastifiant dans chacune des phases PE et PS diminuant leurs viscosités respectives et en conséquences la viscosité des mélanges. Pour l'éthylène glycol, localisé à l'interface PE/PS sous forme d'une phase intermédiaire, la diminution de viscosité des mélanges peut être interprétée par un effet de glissement liquide à l'interface compte tenue de la très faible viscosité de l'éthylène glycol à 180°C.

3.3 Essais de choc à grande vitesse

L'essai choc grande vitesse est largement utilisé dans l'industrie des matières plastiques pour caractériser la résistance à la fracture des mélanges de thermoplastiques [5]. Les figures 6 et 7 représentent les énergies d'initiation et de propagation de fissures de mélanges PE/PS 80/20 et 20/80 pollués par rapport à leurs homologues vierges.

Pour le mélange PE/PS 80/20, l'éthylène glycol tend à faire diminuer l'énergie de fracture totale alors que l'huile tend à la faire augmenter (de l'ordre de grandeur de 30%). Le même effet est observé pour le mélange PE/PS 20/80 mais il est

plus marqué: de l'ordre de - 80% pour l'éthylène glycol, et 130% pour l'huile. Cette augmentation de l'énergie de fracture avec le polluant huile confirme l'effet plastifiant de celle ci (ductilité plus grande des phases). Il ne ressort pas de tendances générales sur la répartition de l'énergie totale entre les énergies d'initiation et de propagation de fissures.



Figure 6 : Energies absorbées des mélanges PE/PS 80/20 avec : A l'énergie d'initiation et B l'énergie de propagation.





On retiendra que l'influence des polluants sur toutes les propriétés mesurées est plus importante dans le cas du mélange PE/PS 20/80 (à matrice PS). De même, dans les deux mélanges PE/PS, l'huile semble avoir un rôle plastifiant alors que l'éthylène glycol tend à les fragiliser par formation d'une interphase de faible cohésion. On rejoint donc les observations réalisées sur le rôle des lubrifiants (LoxiolG22) dans la compatibilisation réactive des mélanges de polyoléfines où il avait été remarqué une amélioration de la résistance à l'impact en présence de certains lubrifiants [6].

4. Conclusion :

L'étude par microscopie de faciès de rupture a montré que le polluant éthylène glycol (très polaire) constitue une troisième phase liquide, sous forme de petites gouttelettes dispersées dans la matrice et à l'interface PE/PS, siège d'amorces de ruptures et fragilisent les mélanges. L'huile constituée de plus longues chaînes paraffiniques (paramètre de solubilité plus proche des polymères) semble quant à elle se solubiliser dans les phases des mélanges PE/PS conduisant à une plus grande ductilité de celles-ci.

L'étude rhéologique à l'état fondu indique que les viscosités dynamiques η 'et η " tendent à diminuer en présence de polluants.

On retiendra donc que les traces d'éthylène glycol ne sont pas souhaitables lors du recyclage de mélanges polyoléfines. En revanche, la présence d'huile favorise fortement la résistance à l'impact des mélanges PE/PS en jouant le rôle de plastifiant.

Evolution de la morphologie dans les mélanges de polymères non-miscibles pendant la cristallisation de la phase dispersée sous cisaillement

Y.Deyrail et P.Cassagnau

Laboratoires des Matériaux Polymères et Biomatériaux, Université Claude Bernard Lyon 1, 43 Bd du 11 novembre 1918, UMR 5627 Bat ISTIL, 69622 Villeurbanne cedex (France)

Résumé : Le développement de la morphologie pendant la cristallisation de la phase dispersée sous cisaillement à été étudiée. L'évolution d'une morphologie fibrillaire de Polybutylène terephtalate (PBT) dans une matrice copolymère éthylène-acrylate de méthyle (EMA) a été suivie à l'aide d'une platine de cisaillement pendant la cristallisation ; cristallisation statique d'une part puis cristallisation dynamique. Nous avons mis en évidence l'importance du temps de rupture des fibres par rapport au temps de cristallisation sur la morphologie finale du mélange.

Mots-clé : morphologie, cristallisation, cisaillement

Abstract: The morphology development during crystallization of the dispersed phase under shear has been studied. The evolution of a fibrillar morphology of polybutylene terephtalate (PBT) in copolymer matrix of ethylene-methyl acrylate (EMA) has been followed using a hot optical shear device during crystallization ; static crystallization first then dynamic crystallization. We have put to the fore the relevance of the breaking time of fibers against the crystallization time on the final morphology of the blend.

1. Introduction

Le développement de la morphologie des mélanges de polymères non miscibles a été considérablement étudié depuis de nombreuses années. En effet, les propriétés finales du matériau dépendent directement de la morphologie générée au cours du procédé de transformation. Celle-ci dépend de la composition du mélange, de la tension interfaciale et de la viscoélasticité des composants. Taylor ^[1] et Grace ^[2] définissent deux paramètres sans dimensions qui permettent de prédire la déformation des nodules de la phase dispersée en fonction des conditions de mélange. Le premier est le rapport des viscosités :

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \tag{1}$$

 η_d étant la la viscosité de la phase dispersée et η_m étant celle de la matrice. Le second est le nombre capillaire :

$$Ca = \frac{\sigma R}{\gamma_{12}}$$
(2)

Le nombre capillaire représente le rapport des forces visqueuses σ , qui tendent à déformer le nodule, et des forces interfaciale γ_{12}/R qui tendent à résister à la déformation, R étant le rayon de la bille. D'après les études réalisées par Grace [2], on peut définir une valeur critique du nombre capillaire Cacr. En dessous cette valeur, la déformation augmente de linéairement avec Ca. Au dessus de celle-ci, la déformation conduit à la rupture en plusieurs billes plus petites. Toutefois peu de travaux traitent de l'évolution de cette morphologie avec les conditions de refroidissement et sous cisaillement. En effet, Cassagnau^[3] montrait des morphologies très complexes obtenues par extrusion d'un mélange EVA/PBT (EVA : coplymère éthylène-acétate de vinyle). Aussi, en tenant compte de ces théories, nous allons étudier le développement de la morphologie d'un mélange de Polybutylène

^[1] Taylor, G. I., *The deformation of emulsions in definable fields of flow,* Proc. R. Soc. London, Ser.A, **138**, 41-48, (1932)

^[2] Grace H. P., Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers dispersion devices in such systems, Chem. Eng. Sci, 14, 225-277 (1982)

^[3] Cassagnau P., Michel A., New morphologies in immiscible polymer blends generated by a dynamic quenching process, Polymer, **42**, 3139-3152 (2001)

terephtalate (PBT) et de copolymère d'éthylèneacrylate de méthyle (EMA) au cours d'un refroidissement dynamique (sous cisaillement). Nous allons ainsi montrer l'influence du cisaillement sur la cristallisation de la phase dispersée.

2. Partie expérimentale

Le copolymère d'éthylène-acrylate de méthyle (Atochem EMA, 29% acrylate, MFI 03, M_n = 22 Kg/mol, M_w = 94,3 Kg/mol, density = 0,95 g/cm³) est utilisé comme matrice du mélange et le Polybutylène terephtalate (PBT Dupont, Crastin S600, density = 1,31 g/cm³) comme phase dispersée. L'analyse rhéologique à 250°C (voir figure 1) montre que le PBT a un comportement newtonien sur toute la gamme de fréquences utilisée alors que l'EMA a un comportement rheofluidifiant pour des fréquences supérieures à 1 rad/s.



Figure 1 : comportement rhéologiques du PBT pur et de l'EMA pur à 250°C.

Des particules de PBT ont été déposées entre deux films d'EMA fondu (PBT en conditions très diluées) et sont observés, dans des conditions statique ou sous cisaillement, grâce à un microscope à transmission Leitz Orthoplan équipé de lentilles 20x, couplé à une platine de cisaillement chauffante Linkam CSS-450.Il est possible de réaliser des observations en lumière polarisée pour mettre en évidence le processus de cristallisation. L'échantillon est maintenue entre deux vitres de quartz (voir figure 2) et est cisaillé par rotation de la vitre du bas grâce à un moteur pas à pas alors que la vitre du haut reste stationnaire. Afin d'assurer une parfaite cohésion entre l'échantillon et les vitres ainsi que l'immersion totale des grains de PBT, il est possible d'ajuster l'entrefer grâce à un moteur. Des expériences de cisaillement ont été conduites avec des gradients compris entre 0,17 s⁻¹ et 3,4 s⁻¹. Cet appareil permet de suivre le comportement du mélange au cours de rampes de températures (chauffage, refroidissement). Une caméra couplée au microscope permet de prendre des clichés à 4 secondes d'intervalle et ainsi de suivre les variations dimensionnelles des billes ou des fibres de PBT. La majorité du travail a été focalisé sur la cristallisation sous cisaillement du PBT.

De même, grâce à cet appareil, il est possible de mesurer expérimentalement la tension interfaciale du mélange EMA/PBT par la méthode de la recouvrance d'une bille déformée, méthode décrite par Xing^[4]. On obtient :

$$\gamma_{12}(EMA/PBT)_{240^{\circ}C} = 3,6mN/m$$
(3)



Figure 2 : schéma de la platine de cisaillement Linkam CSS-450

3. Résultats et discussion

Il est possible de calculer la valeur du nombre capillaire critique à l'aide d'une équation empirique proposée par De Bruijn^[5]:

$$Log(Ca_{crit}) = -0,506 - 0,0994 \log(p) + 0,124 (\log(p))^{2}$$

$$-\frac{0.115}{\log(p) - 0,6107}$$
(4)

Dans nos conditions, $Ca_{cr} = 0,485$

En considérant le traitement de précisaillement appliqué avant les essais de cristallisation $(250^{\circ}c; 0,34 \text{ s}^{-1}; 180 \text{ sec})$, la valeur du Ca local est comprise entre 7,6 et 22,8. Dans ces conditions, une morphologie fibrillaire est effectivement attendue.

^[4] Xing P., Bousmina M., and Rodrigue D., *Critical* experimental comparison between five techniques for the determination of interfacial tension in polymer blends : *Model system of Polystyrene/Polyamide-6*, Macromolecules, **33**, 8020-8034 (2000)

^[5] De Bruijn, R.A., *Deformation and break-up of drops in simple shear flows*, Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology (1989)



Figure 3 : Morphologie de départ générée par un traitement de précisaillement à 250°C.

Celle-ci correspond à la morphologie de départ de toutes les expériences (voir figure 3).

3.1 Cristallisation statique

Dans des conditions de cristallisation statique, la morphologie du mélange EMA/PBT est régie par la compétition entre la cristallisation et la relaxation des fibres ; relaxation conduisant à la rupture de celles-ci. En effet, le traitement de précisaillement imposé étant caractérisé par un Ca bien supérieur à la valeur critique, la rupture des fibres est donc attendue. D'après les travaux de Huneault ^[6] et Elemans ^[7] basés sur la théorie de Tomotika ^[8], le temps de rupture des fibres peut être calculé.

Temps de rupture en conditions statiques :

$$t_{b} = \frac{2\eta_{m}R_{0}}{\gamma_{12}\Omega(\chi_{m}, p)}Ln\left(\frac{\alpha_{r}}{\alpha_{i}}\right)$$
(5)

Temps de rupture en cisaillement : $-2^{2/3}$

$$t_{b} = \left[\frac{\eta_{m} Ln(\alpha_{r} / \alpha_{i})}{\gamma_{12} \Omega(\chi_{m}, p) \dot{\gamma}^{1/2}} R_{0} \right]^{1/2}$$
(6)

avec:
$$\alpha_i = \left(\frac{21kT}{8\pi^{3/2}\gamma_{12}}\right)^{1/2}$$
 (7)

$$\alpha_{\rm r} = 1,64 R_0 \tag{8}$$

 $\Omega(\chi_m, p)$ est la fonction tabulée par Tomotika [8]. α_i et α_r sont les amplitudes initiale et de rupture des instabilités de Rayleigh. D₀ représente le diamètre initial de la fibre, k la constante de Boltzmann et T la température. En ce qui concerne cette partie de l'étude, nous sommes dans un cas transitoire puisque le cisaillement est stoppé après 3 minutes et les fibres générées vont ensuite relaxer. Il faudrait alors compter un temps supplémentaire correspondant à une recouvrance partielle mais rapide de la déformation de la fibre, due au cisaillement. du cisaillement accélère Cependant. l'arrêt sensiblement l'apparition des instabilités capillaires et donc la rupture des fibres.

De ce fait, une morphologie fibrillaire sera obtenue si le temps de cristallisation est inférieur au temps de rupture des fibres. Au contraire, si le temps de cristallisation est supérieur au temps de rupture des fibres, la morphologie sera de type nodulaire (voir figure 4). Ceci s'explique par l'accroissement de viscosité important lorsque la fibre cristallise, empêchant ainsi sa rupture. Par conséquent les expériences réalisées pour des temps de cristallisation proches des temps de rupture, une morphologie hybride est obtenue. Les plus grosses fibres, avant des temps de rupture plus longs, vont pouvoir cristalliser avant la rupture. Cependant, elles peuvent présenter une forme onduleuse du fait du développement des instabilités de Rayleigh. Les fibres les plus fines vont se rompre très vite et donner naissance à des colliers de petits nodules ; nodules plus ou moins sphériques selon qu'ils aient pu relaxer totalement ou pas. Pour conclure, en utilisant un refroidissement contrôlé de 10°c/min ou 30°c/min, nous allons conserver la morphologie fibrillaire. En revanche, une cristallisation isotherme à haute température conduira à une morphologie nodulaire.

3.2 Cristallisation dynamique

Pour ces expériences, l'échantillon est cisaillé également pendant le refroidissement. Ce procédé se nomme « refroidissement dynamique ». Le développement de la morphologie est sensiblement différent de celui observé dans les conditions statiques. En fait, la cristallisation se développe de façon hétérogène le long de la fibre. Ce phénomène à pour conséquence d'entraîner la rupture prématurée des fibres.

^[6] Huneault M.A., Champagne M.F., and Luciani A., *Polymer blend mixing and dispersion in the kneading section of a twin-screw extruder*, Polym. Eng. Sci, **36**, 1694-1706 (1996)

^[7] Elemans P.H.M., Janssen J.M.H., and Meijer H.E.H., *The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems : The breaking thread method*, J. Rheol, **34**, 1311-1325 (1990)

^[8] Tomotika S., On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid, Proc. R. Soc. London. Ser, **A150**, 322-337 (1935)



Figure 4 : Contrôle de la morphologie du mélange EMA/PBT par la variation du temps de cristallisation du PBT. Cristallisation statique. (a) isotherme à 210°C (b) isotherme à 206°C et (c) isotherme à 209°C. L'échelle est la même pour les trois photos.





Figure 5 : Cristallisation hétérogène le long de la fibre de PBT pendant le procédé de refroidissement dynamique.

En effet, les parties cristallisées ne se déforment plus alors que les parties fondues vont de déformer jusqu'à la rupture si la cristallisation n'intervient pas avant (voir figure 5). Ainsi la morphologie finale du mélange va dépendre de la compétition entre la cristallisation de la fibre et sa comme observé rupture, déjà pour la cristallisation statique. Cependant, il n'est pas possible de prédire les temps de rupture des fibres du fait que leur forme est constamment modifiée par la cristallisation. Nous pouvons simplement que les temps de rupture dire seront nécessairement inférieurs aux temps théoriques de rupture sous cisaillement. Par conséquent, afin de conserver la morphologie, il faudra réduire le temps de cristallisation de manière drastique et utiliser des gradients de cisaillement assez faible durant le refroidissement dynamique. Par exemple, un refroidissement à 30°C/min avec un cisaillement de 0.34 s⁻¹ conduit à une morphologie fibrillaire mais avec des fibres très irrégulières (voir figure 6). Cet exemple montre notre incapacité à réduire suffisamment le temps de utiliser cristallisation sans un équipement spécialisé (azote liquide par exemple).



Figure 6 : morphologie fibrillaire. Refroidissement dynamique à 30° C/min ; cisaillement à 0.34 s^{-1} .

En revanche, l'obtention d'une morphologie nodulaire est plus aisée puisqu'il est possible d'augmenter le temps de cristallisation de façon substantielle en travaillant en conditions isothermes avec une faible surfusion. De plus, la rupture des fibres au cours du cisaillement génère des nodules sphériques, plus petits et une distribution des tailles plus étroite que dans le cas d'une rupture en conditions statiques. De même qu'une augmentation de temps de cristallisation, un cisaillement élevé engendre une morphologie nodulaire. Cependant, la forme des nodules peut être fortement affectée par le temps de cristallisation. En effet, si celui-ci est court, les nodules n'ont pas le temps de relaxer sous forme sphérique après rupture de la fibre et sont cristallisés sous forme de particules.

A partir de ces résultats, nous définissons un nombre sans dimension λ_{DC} , qui représente le rapport du temps de solidification ou de refroidissement et du temps de rupture des fibres. Dans le cas présent, le temps de solidification peut être pris comme le temps de demi-cristallisation et le temps de rupture des fibres peut être un temps théorique de rupture moyen.

$$\lambda_{\rm DC} = \frac{\text{temps de solidification}}{\text{temps de rupture}}$$
(9)

 $\lambda_{\rm DC} < 1$: morphologie fibrillaire

 $\lambda_{DC} > 1$: morphologie nodulaire

 $\lambda_{DC} \approx 1$: mélange de particules et de fibres ondulées.

En ce qui concerne le procédé de refroidissement dynamique, l'influence du cisaillement est pris en compte dans le temps de rupture.

Il est a noter toutefois que pour toutes ces expériences, l'accélération de la cristallisation par le cisaillement a été démontrée. Des analyses:

Erreur ! Liaison incorrecte.

Figure 7 : variation du module d'élasticité en fonction du temps. Influence du précisaillement sur cristallisation isotherme à 210° C et 215° C

rhéologiques complémentaires confirment également ce phénomène. Sur la figure 7 sont présentées des analyses isothermes réalisées à 210°c et 215°C avec ou sans précisaillement II est clairement visible que le précisaillement réduit sensiblement le temps de cristallisation, ceci pour les deux températures étudiées.

3. Conclusion

La cristallisation sous cisaillement de fibres de PBT, générées par le cisaillement, dispersées dans une matrice EMA a été étudiée. L'influence du temps de cristallisation, du temps de rupture des fibres et du gradient de cisaillement sur la morphologie du mélange EMA/PBT a été démontrée. Nous avons mis en évidence deux paramètres permettant de contrôler morphologie de ces mélanges. Ces paramètres sont le temps de cristallisation et le temps de rupture des fibres. Nous avons définit un nombre sans dimension λ_{DC} qui reste valable également pour le même type de mélange avec des constituants différents. λ_{DC} représente le rapport du temps de solidification ou de refroidissement et du temps de rupture des fibres. Selon la valeur de λ_{DC} par rapport à l'unité, la morphologie sera majoritairement nodulaire ou majoritairement fibrillaire.

Ainsi, grâce à ces expériences, nous sommes maintenant capables de contrôler la morphologie résultant d'un refroidissement dynamique. Une morphologie nodulaire est obtenue si le temps de cristallisation est long. La taille des nodules peut être également contrôlés en jouant sur la valeur du gradient de cisaillement. Pour obtenir une morphologie fibrillaire, des temps de cristallisation courts sont requis, de même que de faibles gradients de cisaillement.

La complexité des morphologies générées durant la cristallisation sous cisaillement de la phase dispersée explique les structures très complexes résultant de l'extrusion de ce type de mélange

<u>Remarque</u>: Ces travaux ont fait l'œuvre d'une publication dans le journal Polymer : Deyrail Y., Fulchiron R.; Cassagnau P., Morphology development in immiscible polymer blends during crystallization of dispersed phase under shear flow, Polymer, **42**, 3311-3321, (2002)

Détermination du comportement d'une suspension de laponite à partir d'expériences de rhéométrie associée à l'imagerie par résonance magnétique

Huynh H.T.¹, F. Bertrand ¹, D. Bonn ² et P. Coussot ¹

Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil (UMR LCPC-ENPC-CNRS), Champs sur Marne (1)

Laboratoire de Physique Statistique, Ecole Normale Supérieure, Paris (2)

Résumé : Des profils de vitesse d'un fluide à seuil thixotrope sous l'écoulement de cisaillement ont été mesurés grâce à la rhéométrie associée à l'imagerie par résonance magnétique (IRM). Une particularité observée lors de l'écoulement de laponite dans l'espace annulaire entre deux cylindres concentriques, était l'aplatissement des profils de vitesse à l'approche du cylindre extérieur à des vitesses de rotation relativement faibles, correspondant aux deux régions distinctes d'écoulement: l'une est cisaillée rapidement et l'autre non cisaillée. Cela peut être expliqué par la coexistence de phases qui se présente localement en dessous d'une valeur critique de vitesse de rotation. Ces profils de vitesse ont été représentés par un modèle appelé " loi de puissance tronquée " pour un fluide de laponite en écoulement non homogène.

Mots-clé : Rhéologie, thixotropie, IRM, profil de vitesse, laponite.

Abstract: Velocity profiles of Laponite, a thixotropic yield stress fluid under shear flow were measured by magnetic resonance imaging rheometry (MRI). One peculiarity observed in the annular gap between two concentric cylinders was the flattening of the velocity profiles in the neighbourhood of the static outer cylinder, at relatively low rotation rates, corresponding two distinct shear regions: one of intense shear and the other of zero shear. This can be explained by the phase coexistence occur locally below a critical rotation rate. These velocity profiles have been fitted to a so-called truncated power law model for inhomogeneous flow.

1. Introduction

Plusieurs études rhéologiques sur les suspensions colloïdales de laponite ont montré l'existence d'une contrainte seuil associée au caractère thixotrope de ces suspensions [1-4]. La nature de ce comportement thixotrope est associée par un processus de restructuration réversible, ce qui entraîne la formation des verres colloïdaux [5] caractérisés par une température effective définie à partir du théorème de fluctuation-dissipation qui est une fonction de l'âge du verre et de la fréquence de mesure [6]. Ce sont des systèmes hors d'équilibre [7]: pour des temps de vieillissement longs, la particule voit la cage dynamique formée par ses voisines et s'en échappe en un temps caractéristique qui croît exponentiellement avec l'âge du système [8]. Le passage d'un comportement liquide à un comportement solide d'un fluide thixotrope est associé à un phénomène de bifurcation de la viscosité [9,10].

Cette étude a pour objectif d'examiner en détail la transition vers la phase solide (ou rigide) d'un fluide thixotrope de laponite dont le temps caractéristique est plus long que celui des suspensions de bentonite. Nous présentons quelques résultats préliminaires obtenus grâce à la rhéométrie associée à l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM), concernant la formation des écoulements non homogènes de laponite en dessous d'une valeur critique de vitesse de rotation conduisant à une coexistence de phases dans l'entrefer d'une géométrie Couette [11]. Ces résultas expérimentaux sont alors comparés avec les résultats numériques obtenus par un modèle en "loi de puissance tronquée".

2. Méthodes de mesures et matériau

2.1. Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)

2.1.1. Principe

L'imagerie par résonance magnétique est une technique de constitution de l'image reposant sur l'interaction d'un champ magnétique (aimant) et d'une radiofréquence sur l'orientation des atomes d'hydrogène. Sous l'action d'un champ magnétique de l'aimant, tous les atomes

d'hydrogène s'orientent dans une même direction. Ces derniers sont alors écartés de cette direction grâce à l'énergie donnée par radiofréquence générée par une antenne pendant une très courte période. A l'arrêt de cette émission de l'antenne, ces atomes restituent l'énergie accumulée en produisant un signal qui est enregistré par l'antenne et traité ensuite sous forme d'image par un système informatique. Deux images sont séparées et acquises en même temps ligne par ligne. Chaque ligne correspond à un profil. Une image est faite sans codage de vitesse et l'autre avec un codage de vitesse. La soustraction de ces deux images permet d'obtenir uniquement l'information correspondant à la phase du signal directement proportionnelle à la vitesse.

L'utilisation d'un rhéomètre rotatif avec une géométrie Couette qui est inséré dans un tunnel de l'imageur, permet d'effectuer les mesures. Elles consistaient en une accumulation de profils de vitesse obtenus le long d'un segment contenu dans une portion de liquide située au centre du cylindre, de 20 cm d'épaisseur (selon l'axe du cylindre), 7 cm de long (selon un rayon) et 5 mm de largeur.



Figure 1. Coupe longitudinale d'une section de fluide placé dans une géométrie Couette (enregistrée par l'IRM) indiquant la position d'une portion de fluide à étudier.

2.1.2. Appareillage

Les expériences d'imagerie par résonance magnétique étaient effectuées à l'aide d'un rhéomètre rotatif à vitesse contrôlée avec une géométrie Couette dont le cylindre intérieur (de rayon 4 cm et de hauteur 11,4 cm) est en rotation et le cylindre extérieur (de rayon 6 cm) reste fixe. Pour éviter les phénomènes de glissement aux parois et réduire les effets d'interface, les cylindres étaient revêtus de papier de verre P120 (grosseur moyenne des grains = 150 μ m). L'espace annulaire occupé par le fluide est de 1,85 cm et le rapport des rayons égal à 0,687. Le rhéomètre est inséré dans un Imageur par Résonance Magnétique (Bruker Avance Vertical DBX). Ce dernier est équipé d'un aimant à axe vertical fournissant un champ magnétique 0,5 T (21 MHz) ajustable jusqu'à 2,4 avec un tunnel de 40 cm de diamètre. Il est installé dans une cage de Faradav afin d'écranter les champs électromagnétiques radiofréquences de l'extérieur pouvant perturber les mesures. Le développement de cette technique a été présenté par Raynaud et al. [12].

2.1.3. Essais rhéométriques

Avant chaque essai, l'échantillon est préalablement agité à 2000 tours par minute pendant 25 minutes à l'aide d'un agitateur à pales. L'échantillon est ensuite placé dans l'entrefer et est précisaillé à 130 tours/min pendant 10 minutes. Puis un brusque changement de niveau de vitesse de rotation est appliqué à l'échantillon et la vitesse tangentielle est alors enregistrée par l'IRM au cours du temps.

2.2. Matériau

La Laponite étudiée de qualité RD (dispersion rapide dans l'eau à usage général et industriel) fabriquée par Laporte Industrie Ltd., est une argile de synthèse qui appartient à la famille des smectites de type hectorite ayant la formule $(Si_{8,0}Mg_{5,45}Li_{0,40})H_4O_{24}Na_{0,75}$ [13]. Les particules en suspension se présentent sous forme de disque de 25 nm de diamètre et de 1 nm d'épaisseur dont les faces sont chargées négativement tandis que les bords sont chargés positivement.

La poudre de Laponite est progressivement incorporée dans de l'eau distillée avec l'addition de NaOH (pour ramener le pH à 10) sous forte agitation à 2000 tours/min pendant cinq heures à l'aide d'un agitateur à pales afin d'obtenir une dispersion limpide et incolore. Les suspensions de Laponite (composées de 2,7 % en masse) présentent un fort caractère thixotrope [14]. Elles sont conservées dans des bocaux hermétiques et sont laissées au repos pendant 7 jours avant mesure.

3. Résultats

Des essais en écoulement de Couette de suspensions aqueuses de laponite ont été réalisés pour différentes vitesses de rotation imposées. Pour chaque vitesse de rotation imposée pendant 68 minutes, nous avons enregistré des profils de vitesse successifs au cours du temps. Sur les figures représentées ci-dessous, les mesures perturbées par le bord intérieur et celles clairement trop bruitées, c'est-à-dire en fait dans la zone non cisaillée ou près du bord extérieur, ont donc été retirées.

Les profils de vitesse enregistrés successivement pour différents instants de l'évolution à 80 et 10 tours/min sont représentés sur les figures 2 et 3. La figure 2 montre que la vitesse décroît lorsqu'on passe du cylindre intérieur au cylindre extérieur. Le fluide est quasiment cisaillé dans toute la zone annulaire. Les vitesses diminuent légèrement au cours du temps puis se stabilisent (régime permanent).



Figure 2. Evolution des profils de vitesse en régime transitoire à 80 tours/min

Lorsque la vitesse de rotation est fortement réduite (à 10 tours/min), la concavité des profiles de vitesse s'accentue au cours du temps. Cette vitesse appliquée n'est donc plus suffisante pour maintenir un écoulement du fluide. Par conséquent, le développement de l'écoulement dans l'entrefer est finalement caractérisé par un aplatissement progressif des profils de vitesse à l'approche du cylindre extérieur pour un temps donné (cf. fig.3). Au voisinage du cylindre intérieur la couche de fluide s'écoule, tandis que celle près de la paroi du cylindre extérieur demeure prise en masse. Le plateau près de la paroi extérieure montre clairement l'arrêt du fluide qui se développe à partir du cylindre extérieur où le cisaillement est nul et se déplace vers le cylindre intérieur au cours du temps, ce qui montre l'existence d'une contrainte seuil à cette interface [15]. Ainsi l'évolution de l'aplatissement des profils de vitesse dans le temps est due aux propriétés de restructuration du fluide thixotrope. Dans ce cas, les forces d'attraction deviennent suffisantes pour reconstituer un réseau structuré du fluide [16], ce qui explique l'observation d'une transition de type jamming [17-19]. Il y a finalement déstructuration à l'approche du cylindre intérieur (état liquide) et restructuration (état solide) au voisinage du cylindre extérieur ; ce qui traduit la violation de la relation fluctuationdissipation due à la croissance de domaine pendant la phase initiale de formation de ce verre [6].



Figure 3. Evolution des profils de vitesse en régime transitoire à 10 tours/min

En régime permanent, les profils de vitesse obtenus à des vitesses de rotation de 2 à 80 tours/min sont représentés par la figure 4.



Figure 4. Evolution des profils de vitesse en régime permanent aux différentes vitesses de rotation.

Nous distinguons alors deux séries distinctes de profils de vitesse, que nous associons à deux régimes différents :

- le premier correspond aux vitesses de rotation de 2 à 50 tours/min ; les profils semblent analogues

et se présentent tous sous la forme décrite cidessus ; nous pouvons donc considérer en première approximation qu'ils sont constitués d'une région d'écoulement cisaillé et d'autre sans cisaillement ;

- le second correspond aux vitesses de rotation de 53 à 80 tours/min ; les profils de vitesse semblent alors moins pentus et tendre vers zéro à l'approche du bord extérieur (5.8 cm).

La transition de type de profil observée autour de 50 tours/min est particulièrement brutale : à 50 tours/min la région d'écoulement non cisaillé commence à 5 cm du centre, par contre à 53 tours/min tout se passe comme si tout le fluide dans l'entrefer était cisaillé.

4. Discussion

Nous avons moyenné les données expérimentales sur les 4 dernières minutes de nos expériences, durant lesquelles le régime permanent est atteint, de façon à obtenir les profils de vitesse permanents (cf. fig.5).



Figure 5. Evolution des profils des vitesses en régime permanent pour différents niveaux de vitesse de rotation imposés.

Nous pouvons analyser le premier groupe de profils comme nous l'avions fait pour ceux obtenus avec des suspensions de bentonite dans des conditions proches [12]. L'interface entre les régions d'écoulement cisaillé et non cisaillé est naturellement associée à une contrainte critique (τ_0). En régime permanent, à partir du moment où le fluide a été préparé de manière identique jusqu'au début de l'expérience à vitesse constante, il est raisonnable (et très intuitif à ce stade) de considérer que cette contrainte critique est indépendante de la vitesse de rotation (Ω_i),

autrement dit de la sollicitation appliquée à partir de l'instant initial.

Dans ces conditions le couple appliqué en régime permanent pour une vitesse Ω_i s'écrit:

$$C_i = 2\pi h R_{c_i}^2 \tau_0 = 2\pi h r^2 \tau$$
(4)

ce qui permet d'exprimer la contrainte sous la forme:

$$\tau(r) = \tau_0 \left(\frac{R_{c_i}}{r}\right)^2 = \frac{\tau_0}{R^2} = \tau(R)$$
(5)

où $R = r/R_{c_i}$, R_{c_i} étant le rayon critique associé à la position de l'interface entre les deux régions. Dans cette représentation (rayon adimensionnel R) tout se passe comme si la contrainte de cisaillement ne dépendait pas de la vitesse imposée (en fait seule la gamme de gradients de vitesse de cisaillement couverte varie). Par ailleurs, nous pouvons écrire le gradient de vitesse de cisaillement sous la forme :

$$\dot{\gamma}(R) = R \frac{\partial (v/R)}{\partial R}$$
(6)

où $v = V/R_{c_i}$, V étant la vitesse tangentielle (c'est-à-dire la vitesse enregistrée par IRM). Alors, comme le gradient de vitesse de cisaillement et la contrainte de cisaillement doivent a priori correspondre à une seule et unique loi de comportement du matériau, on en déduit que la vitesse v(R), par l'intermédiaire de laquelle la contrainte et le gradient sont reliés, ne varie pas avec le niveau de vitesse de rotation.



Figure 6. Profils des vitesses dans la représentation V/R_{ci} en fonction de r/ R_{ci} pour une suspension de

laponite. Une courbe du type (7) a été ajustée sur les faisceaux de points.

C'est effectivement ce que nous constatons lorsque nous traçons les différents profils (pour des vitesses de rotation entre 2 et 50 tours/min) avec ce changement de variable (cf. fig.6), ce qui valide notre approche : les profils se fondent en une courbe maîtresse.

Nous pouvons maintenant nous intéresser à cette courbe maîtresse pour en déduire la loi de comportement du matériau en calant un modèle sur cette courbe. Un modèle approprié présentant une forme assez simple de la loi de comportement a été utilisé selon l'équation suivante :

$$v(R) = \alpha(R - R^{-n})$$
(7)

Elle permet d'écrire :

$$\dot{\gamma} = (n+1)\alpha R^{-(n+1)}$$
(8)

En utilisant (5) et (8) nous en déduisons la loi de comportement dans la zone d'écoulement cisaillé aux vitesses de rotation de 2 à 50 tours/min (avec n = 13 et $\alpha = 0.28$ dans le cas de notre suspension) :

$$\tau = A\dot{\gamma}^{1/7} \qquad \text{avec} \ A = 0.82\tau_0$$
(9)

Nous pouvons noter que selon cette loi, le gradient de vitesse de cisaillement le long de l'interface entre les régions d'écoulement cisaillé et non cisaillé a une valeur non nulle. contrairement aux modèles de fluide à seuil usuels (Bingham, Casson, Herschel-Bulkley). Ce modèle peut être appelé "loi de puissance tronquée". Par conséquent, il était impossible de caler un modèle de fluide à seuil classique sur les données expérimentales dont le profil de vitesse était adapté au modèle en "loi de puissance tronquée" [20]. En revanche, cette loi ne peut pas représenter le comportement obtenu aux vitesses de rotation supérieures à 53 tours/min (cf. fig.6). Il faut pour cela utiliser une loi de puissance avec un coefficient de puissance beaucoup plus grand. En observant en outre l'évolution des profils de vitesse au cours du temps, on comprend un peu mieux l'écart entre les modèles nécessaires pour représenter les profils en régime permanent : en dessous d'une vitesse de rotation critique imposée, la région d'écoulement non cisaillé se met à s'étendre pour atteindre une valeur significative ; au-delà de cette valeur critique le profil de vitesse reste "accroché" à la paroi extérieure. Il en résulte que le gradient de vitesse de cisaillement le long de cette paroi est supérieur au gradient de vitesse critique le long des interfaces de l'autre régime, et donc la gamme de gradients de vitesse de cisaillement couverte en régime permanent est différente de celle couverte par l'ensemble du premier régime. Il reste

que cette transition brutale devra être expliquée par un modèle plus avancé.

Nous pouvons maintenant examiner de plus près l'évolution des profils au cours du temps lors d'un changement brutal de vitesse en calant un modèle sur ces profils à différentes instances. Nous avons réalisé ce travail pour un changement de 130 à 10 tours/min (cf. fig.7). Nous avons observé une variation du rayon critique pour différentes instances : il diminue (de 5,7 à 4,5 cm du centre) et parallèlement le coefficient de puissance augmente (de 8 à 15) au cours du temps.



Figure 7. Evolution des profils de vitesse en régime transitoire lors d'un changement brutal de vitesse imposée (de 130 à 10 tours/min). Chaque série de mesures de vitesse à un temps donné correspond en fait à la moyenne des données obtenues par IRM durant une période allant de quelques dizaines de secondes (pour les premiers profils) à quelques minutes (pour les derniers).

L'évolution de ces paramètres du modèle en "loi de puissance tronquée" montre que la valeur de la contrainte seuil mesurée est donc fonction du temps d'observation. Ainsi le caractère thixotrope du fluide est gouverné essentiellement par le déplacement de l'interface au cours du temps.

Ceci constitue seulement une ébauche d'exploitation de nos résultats. En tout état de cause, il sera nécessaire de commencer par mettre en place un modèle en loi de comportement thixotrope suffisamment pertinent et comparer ses prédictions avec ces résultats dans leur ensemble. Pour cela nous utiliserons également des mesures complémentaires effectuées (en cours d'exploitation) à l'aide d'un rhéomètre (Bohlin CVOR) équipé d'une géométrie identique à celle insérée dans l'IRM. Cet ensemble de mesures nous permettra a priori de déterminer à chaque instant la relation contrainte de cisaillement-gradient de vitesse de cisaillement en chaque point du matériau en écoulement.

5. Conclusion.

Les profils de vitesse rapportés ci-dessus à faibles vitesses de rotation ont mis en évidence l'existence deux régions distinctes d'écoulement : au voisinage du cylindre intérieur, le fluide est cisaillé rapidement tandis que près de la paroi du cylindre extérieur, le fluide reste solidaire à ce dernier. Ils comportent donc une discontinuité de pente associée à une valeur critique de gradient de vitesse de cisaillement (ou de contrainte de cisaillement), en dessous de laquelle le fluide ne peut s'écouler de manière stable.

Le modèle en "loi de puissance tronquée" est proposé pour bien expliquer l'existence expérimentale de valeurs critiques autour desquelles se produisent des changements de comportement macroscopique d'un fluide thixotrope.

Références

[1] Escudier, M.P. and Presti, F. Pipe flow of a thixotropic liquid. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 62, 291-306 (1996).

[2] Pignon, F., Magnin, A. and Piau, J.-M. Thixotropic behavior of clay dispersions: Combinations of scattering and rheometric techniques. *J. Rheol.*, 42, 1349-1373 (1998).

[3] Meeten, G.H. Squeeze flow between plane and spherical surfaces. *Rheol. Acta*, 40, 279-288 (2001).

[4] Pereira, A.S. and Pinho, F.T. Recirculing turbulent flows of thixotropic fluids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 99, 183-201 (2001).

[5] Bonn, D., Tanaka, H., Wegdam, G., Kellay, H. and Meunier, J. Aging of a colloidal "Wigner" glass. *Europhys. Lett.*, 45, 52-57 (1998).

[6] Bellon, L., Ciliberto, S. and Laroche, C. Violation of the fluctuation-dissipation relation during the formation of a colloidal glass. *Europhys. Lett.*, 53, 511-517 (2001); Bellon, L. and Ciliberto, S. Experimental study of the fluctuation dissipation relation during an aging process. *Physica D*, 168-169, 325-335 (2002).

[7] Kurchan, J. Recent theories of glasses as out of equilibrium systems. *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Sér. IV*, 239-247 (2001).

[8] Abou, B., Bonn, D. and Meunier, J. Aging dynamics in a colloidal glass. *Phys. Rev. E*, 64, 021510 (2001).

[9] Coussot, P., Nguyen, Q.D., Huynh, H.T. and Bonn, D. Avalanche behavior in yield stress fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 88, 175551 (2002).

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

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

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

[13] Levitz, P., Lécolier, E., Mourchid, A., Delville, A. and Lyonnard, S. Liquid-solid transition of Laponite suspensions at very low ionic strength: Long-range electrostatic stabilization of anisotropic colloids. Europhys. Lett., 49, 672-677 (2000).

[14] Laponite, Laponite RD. *Bulletin technique L/RD/4/97*, Laporte Absorbents, Cheshire, UK.

[15] Götz, J., Kreibich, W., Peciar, M. and Buggisch, H. MRI of Couette experiments in a newly developed shear device – suitable for pastes and concentrated suspensions? *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 98, 117-139 (2001).

[16] Martin, C., Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.-M. et Cabane, B. Interactions interparticulaires et thixotropie des gels d'argile. *Rhéologie et Innovation*, 17, 337-347 (2000).

[17] Liu, A.J. and Nagel, S.R. Jamming is not just cool any more, *Nature*, 396, 21-22 (1998).

[18] Trappe, V., Prasad, V., Cipelliti, L., Segrè, P.N. and Weitz, D.A. Jamming phase diagram for attractive particles, *Nature*, 411, 772-775 (2001).

[19] Segrè, P.N., Prasad, V., Schofield, A.B. and Weitz, D.A. Glasslike kinetic arrest at the colloidal-gelation transition. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 218301 (2002).

[20] Jarny, S. et Coussot, P. Caractérisation des écoulements de pâte dans une géométrie Couette, soumis à *Rhéologie* (2002).

Characterization of viscoelastic materials by dynamic mechanical analysis

Cyril Darribère^a, K. Vogel^a and B. Millot^b

Mettler-Toledo GmbH, ^a Sonnenbergstr. 74, 8603 Schwerzenbach, Switzerland; ^b 218-20 av. de la pépinière, 78222 VIROFLAY, France

Résumé : L'appareil d'analyse mécanique dynamique DMA/SDTA861^e mesure simultanément les amplitudes de la force et de l'allongement ainsi que leur décalage de phase. Ceci permet la détermination précise du module d'élasticité et de perte des matériaux étudiés. Cet instrument se distingue par un système de fixations innovateur, une grande plage de fréquence (du mHz au kHz), de force (jusqu' à 40 N) et de température (de -150 °C jusqu' à +500 °C). Cette technique peut être employée dans la recherche et le développement de matériaux où une large plage de fréquence et de température permet d'obtenir des informations sur les mouvements moléculaires et la structure, aussi bien que dans le contrôle de qualité, où la fiabilité et la reproductibilité sont cruciales. Nous présenterons des mesures effectuées sur du chloroprène chargé et non-chargé démontrant les performances et les possibilités de cet instrument.

Keywords : Dynamic mechanical analysis; Elastomers; Shear modulus; Glass transition; Melting; Vulcanization

Abstract : The dynamic mechanical analyzer DMA/SDTA861^e measures both force and displacement amplitudes and their phase shift simultaneously. This allows the accurate determination of the storage and loss modulus of the investigated materials. The modulus range accessible to the DMA/SDTA861^e covers at least 6 orders of magnitude. An unique sample holder concept, a wide frequency range (from 1 mHz up to 1 kHz), forces up to 40 N and a temperature range (from -150 °C up to 500 °C) make the DMA/SDTA861^e the most versatile instrument for scientists and engineers. This instrument can be applied in materials research and development where a wide frequency and temperature range is beneficial for the analysis of molecular relaxation dynamics (dynamic mechanical spectroscopy) as well as in quality control, where high reliability and reproducibility are crucial. We present measurements of unfilled and filled chloroprene samples demonstrating the performance and the possibilities of this instrument.

Introduction

Dynamic mechanical analysis is a technique in which a sinusoidal force is applied to a sample which is subjected to a temperature program. The applied force will cause a deformation. The linear response of the material, i.e. its deformation delivers information about the modulus of the material. The DMA measures the amplitudes of the force and displacement as well as the phase angle δ between them. In case of a perfectly elastic material, the stress σ (force applied per unit area) and the strain ε (deformation per unit dimension) are in phase, i.e. $\delta = 0^{\circ}$. If the material has an ideally viscous behavior, the stress-strain curves are then out-of- phase ($\delta = 90^\circ$). Most polymeric materials show a combination of both types of behavior, namely a viscoelastic behavior. The phase angle is then between 0° and 90° . The complex modulus G* can be split up into an inphase component (storage modulus; G') and an

out-of-phase component (loss modulus; G"). G' is related to the energy stored and released during one cycle (elastic response). G'' is linked to the energy dissipated (converted to heat) during the loading/unloading cycle. The ratio G"/G', or loss factor, tan δ , describes the damping behavior. The loss factor is independent of the geometry factor.

2. Experimental

The METTLER TOLEDO STARe system - DMA/SDTA861^e with shear clamping assembly - was used for the dynamic mechanical investigations. Cubic shaped specimens of thickness 3 mm, length and width 10 mm were placed in the shear clamp. The samples were previously deformed by 10% before cooling to the start temperature. Heating rate was 2 K/min. The deformation control was set to 10 μ m and a force limitation of 3 N was applied. The samples measured were a) unvulcanized chloroprene

(unfilled), b) vulcanized chloroprene (unfilled) and c) vulcanized chloroprene (filled).

3. Results and discussion

The sample measured shows a glass transition, melting and solidification due to vulcanization. These processes show significant change in the storage modulus G' which can be related to peaks or plateaus in tan δ . The measurement was performed with different frequencies (1, 5 and 10 Hz) simultaneously. As the mechanical frequency is increased, the position of the glass transition is shifted to higher temperatures in contrast to melting and vulcanization processes.



Fig. 1. The entire thermal history of an unfilled chloroprene sample at three different frequencies (—: 1 Hz; ---: 5 Hz; …: 10 Hz) can be determined in one single shear measurement.

Changes in viscoelastic behavior due a first and a second heating were investigated with two frequencies. In the glassy state, the modulus of the cured material is higher than the uncured material, indicating more ordered network of the matrix. No further melting is observed in the second heating above 30 °C. The slight increase in modulus at 210 °C could be related to a residual curing reaction. With respect to the tan δ curve, the vulcanization of the sample means a shift of the glass transition temperature of approx. 5 °C.



Fig. 2. Comparison of first and second heating for an unfilled chloroprene sample. The tan δ plot is

independent of the geometric changes related to processing.

DMA measurements can be used to study the effect of blending a rubber with a matrix (e.g. fibers). The filled material (chloroprene/fiber composite) was heated according to the same temperature program. Surprisingly, the storage modulus remains on the same level in the glassy state. The damping behavior can be determined by plotting the tan δ signal as function of temperature. With respect to the tan δ curve, the processing of the sample (vulcanization and blending with fiber) is characterized by a shift of the glass transition temperature of approx. 5 °C and also no evidence of melting and curing.



Fig. 3. Comparison of the viscoelastic behavior of an unfilled and filled chloroprene samples. The temperature scan was performed at 1 and 10 Hz simultaneously.

4. Conclusion

Knowledge of mechanical properties are of vital importance for the manufacture, processing and application of materials. The entire mechanical behavior of an elastomer can be determined in one single shear measurement. The DMA/SDTA861^e is a powerful tool which provides an insight into temperature- and frequency-dependent molecular movement and also supply the engineer with information on material properties regarding stiffness, damping behavior and interaction between polymer and fillers.

Vers l'extrusion des polysulfones pour la fabrication de membranes

F.Chabert, N.El Kissi, J.Y.Sanchez*, C.Picard

Laboratoire de Rhéologie, UMR 5520 BP53 Domaine Universitaire 38041 Grenoble Cedex 9

*Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces, UMR 5631 Domaine Universitaire 38402 Saint Martin d'Hères Cedex

Résumé : Les membranes polymères jouent un rôle important dans de nombreux procédés industriels, en particulier dans les systèmes électrochimiques. Le but de l'étude est de mettre au point un nouveau matériau conducteur à base de polysulfone, polymère technique résistant à haute température, et d'une charge minérale. Le procédé choisi est l'extrusion, procédé de mise en forme simple, peu coûteux et non polluant. Les études thermiques et rhéométriques ont montré que la viscosité du polymère est peu affectée par l'ajout de charges. Quand la concentration en charges augmente suffisamment pour qu'il y ait percolation (70% en masse), la viscosité du mélange augmente légèrement et le matériau devient friable.

Mots-clé : Extrusion, polysulfones, membranes, polymère chargé

Abstract: Solid polymer membranes play a vital role in several industrial processes, particularly in electrochemical systems. A new material utilizing polysulfone and conducting fillers has been fabricated. Extrusion has been chosen, as it is a simple, clean and cheap process. Filler concentration used ranges from 5 to 70% mass. Studies show that fillers have a little effect on viscosity of the commercial polysulfone. Extrusion parameters have been determined. For concentrations 70% mass or higher, percolation exists. The melt's viscosity slightly increases and the material becomes crumbly.

1. Introduction

Les membranes polymères sont utilisées dans de nombreux domaines d'applications, allant du secteur médical, où elles sont utilisées pour l'hémodialyse, la filtration stérile, au domaine de l'industrie chimique, pour la séparation de gaz ou de liquide, à l'industrie agroalimentaire pour la clarification du vin, des jus de fruits...On les trouve également dans le secteur électrochimique pour des utilisations dans des batteries ou des générateurs.

Ces membranes semi-perméables sont fabriquées par divers procédés. On peut citer le casting, qui consiste à couler une solution de polymère dissous sur une surface plane antiadhésive et à faire évaporer le solvant [1,2,3,4]. Cette méthode permet d'obtenir des membranes régulières d'épaisseur variant suivant la méthode de préparation, de 10 à 200µm. Le procédé est long car il faut attendre l'évaporation du solvant, ce qui implique un coût important des films fabriqués de cette manière. Le pressage est couramment employé pour des membranes de petite surface [5]. Les films obtenus ont une épaisseur minimale de 50µm.

Divers autres procédés de laboratoires, par évaporation rotative [6], par coagulation [7], précipitation [8] ou lyophilisation [1] permettent de fabriquer des membranes de qualité satisfaisante en petite série.

L'originalité du travail de thèse réside dans la préparation de membranes à base d'un matériau conducteur par extrusion, procédé de mise en forme simple, peu coûteux et non polluant, couramment utilisé dans le domaine de la transformation des plastiques.

L'étude est réalisée sur des polysulfones commerciaux, ce qui présente deux avantages, ils sont disponibles immédiatement et leur coût est raisonnable puisqu'ils sont produits à grande échelle.

Les polysulfones sont des polymères amorphes de haute masse. Leurs propriétés ont été peu étudiées jusqu'à présent, on note seulement les travaux des fabricants industriels de polymères et quelques études thermiques et mécaniques. Les polysulfones résistent aux conditions chimiques très dures ce qui permet une utilisation des membranes en conditions extrêmes: oxydation, hydrolyse, acides inorganiques, bases et solutions salines [9, 10, 11]. Les températures de transition vitreuse des polysulfones sont supérieures à 190°C, ce qui permet une utilisation en continu jusqu'à 150°C [9, 10, 11, 12]. En terme de propriétés mécaniques, les polysulfones sont parmi les polymères les plus performants : résistance aux chocs, résistance à la rupture en traction, en compression [9, 13].

Les polysulfones sont mis en forme par différentes techniques, ils sont moulés par injection, extrusion ou soufflage. En solution, ils se prêtent particulièrement à la coulée de films et à l'imprégnation de tissus qui sont ensuite thermoformés [13].

Nous chercherons ici à établir les connaissances de base en vue de déterminer les conditions de fabrication des membranes par extrusion.

2. Moyens mis en oeuvre

Parmi les polysulfones du commerce, nous devons sélectionner un polymère avec les caractéristiques suivantes : il doit résister à une utilisation à 120°C en continu, être rhéofluidifiant à haut gradient de cisaillement, et il doit pouvoir être extrudé sans instabilité ni dégradation.

Les mesures effectuées en rhéométrie dynamique ajoutées à la rhéométrie capillaire pour les gradients de cisaillement plus élevés, permettent de caractériser les polymères dans une large gamme de température et de cisaillement. Nous avons utilisé la méthode de la superposition temps-température, ou équation de Williams-Landel-Ferry pour compléter l'étude.

Les mesures électrochimiques ont montré que l'ajout d'une charge minérale au polymère permettait d'améliorer la conductivité du matériau. Nous avons étudié ces charges par microscopie optique et par MEB (microscopie électronique à balayage).

Les mélanges polymère-charges sont obtenus au malaxeur bi-vis contrarotatif et mis en forme par pressage à chaud, en vue notamment d'etre caractérisés en rhéométrie. On contrôle l'homogénéité du mélange par MEB.

Les températures de transition vitreuse des polymères commerciaux et des mélanges sont obtenues par DSC (Differential Scanning Calorimetry).

3. Résultats

3.1 Caractérisation des polymères commerciaux

Trois polysulfones ont été considérés dont on peut voir les densités, les masses moléculaires moyennes en poids et les indices de polydispersité dans le tableau suivant :

polymère	densité	Mw (g/mol)	Ι
PSU 1	1,24	51000	1,61
PSU 2	1,29	75800	1,19
PSU 3	1,24	53400	1,74

3.1.1 Caractérisation thermique

La température de transition vitreuse – Tg - d'un polymère amorphe conditionne la température de mise en œuvre et sa connaissance est donc nécessaire. D'autre part, dans le cas d'une dégradation sensible du polymère, la variation ou l'étalement de la Tg du produit extrudé par rapport au produit vierge peut fournir des informations.

Les analyses sont effectuées par DSC modulée (Calorimétrie différentielle à balayage), c'est à dire que l'on mesure les variations d'enthalpie du matériau soumis à un programme de température contrôlé en fonction du temps. La modulation sépare les signaux des transitions réversibles et irréversibles, ce qui permet une meilleure résolution de phénomènes d'énergies faibles.

Chaque échantillon a été encapsulé puis monté à 5°C/min de 100°C à 400°C ; à cette température tout l'échantillon est fondu.

L'influence de l'histoire thermo-mécanique de l'échantillon sur les résultats en DSC a également été analysé en comparant les résultats entre des échantillons :

- bruts, tels que fournis par l'industriel,

- ayant subi une histoire thermique : montée en température à 5°C/min de 100°C à 400°C, refroidissement à 200°C/min jusqu'à la température initiale du test de DSC, puis nouvelle montée en température jusqu'à 400°C à 5°C/min,

- ayant subi une histoire mécanique, c'est à dire un certain nombre d'extrusions, susceptibles de modifier leur structure.

Le polysulfone PSU 1 a été étuvé à 135°C pendant 4 heures avant l'essai. La Tg est de 195°C

(figure 1) pour l'échantillon ayant subi le traitement thermique et de 200°C pour l'échantillon brut, au lieu de 190°C annoncé par le fabricant. Elle n'est pas affectée par une ou deux extrusions successives, laissant penser que la structure du matériau est conservée lors d'une sollicitation mécanique.



Figure 1 : Etude DSC du polysulfone PSU 1

Pour le PSU 2, l'étuvage a lieu à 150°C pendant 24 heures avant l'essai. Les thermogrammes sont indépendants de l'histoire thermo-mécanique du matériau. La Tg est la même dans chaque cas, c'est à dire 220°C, au lieu de 250°C annoncé par le fabricant.

Le PSU 3 a été étuvé à 135°C pendant 4 heures avant l'essai. Les thermogrammes obtenus sont indépendants de l'histoire thermique du matériau. La Tg est la même dans chaque cas, c'est à dire 165°C, au lieu de 190°C annoncé par le fabricant.

3.1.2 Caractérisation rhéométrique

Pour extruder dans des conditions optimales, nous devons connaître le comportement des polymères dans une large gamme de température et de gradient de cisaillement. Pour cela, le rhéomètre capillaire haute pression Goetfert, et le rhéomètre rotatif ARES en mode dynamique ont été utilisés. La méthode de la superposition tempstempérature permet d'extrapoler les viscosités à des gradients de cisaillement très élevés ou très faibles, qui seraient difficilement mesurables.

Les résultats des comportements rhéométriques en cisaillement sont représentés Figure 2. Les polysulfones sont peu rhéofluidifiants. Ils s'écoulent sans instabilité même à gradient de cisaillement élevé. Ces courbes ont permis de sélectionner le PSU 1 car il est le plus rhéofluidifiant à la température la plus faible (300°C).



Figure 2 : Courbes de viscosité de trois polysulfones

Sur ce polymère, les résultats de rhéométrie rotative et capillaire sont concordants car les courbes se superposent sur une décade (Figure 3). L'extrusion a lieu en général à 100°C au-dessus de la température de transition vitreuse (Tg), ce qui veut dire autour de 300°C pour les polysulfones. A cette température, les charges minérales conductrices se dégradent. Il est donc intéressant de connaître la température la plus basse à laquelle le polymère peut être caractérisé et donc mis en forme. La figure 3 montre que l'on pourra mettre en forme le polymère PSU 1 à 50°C au dessus de la température de transition vitreuse, c'est à dire à partir de 240°C.



Figure 3 : Courbes de viscosité du polysulfone PSU 1 à différentes températures

méthode superposition La de la tempstempérature s'applique parfaitement aux polysulfones car les courbes de viscosité obtenues à 240°C, 260°C, 280°C, et 300°C se superposent (Figure 4). Le comportement est celui d'un polymère classique, avec les pentes des droites proches de 1 pour G' et 2 pour G' entre 10^{0} et 10^{2} rad.s⁻¹.



Figure 4 : Comportement de PSU 1 à 300°C, superposition temps-température des courbes à 240, 260, 280 et 300°C. En superposé : courbe d'écoulement obtenue par rhéométrie capillaire à 300°C.

Ces travaux permettent de connaître le comportement de plusieurs polysulfones sur un domaine très large puisque la chute de viscosité est observée sur 6 décades pour plus de 5 décades de gradient de cisaillement.

3.1.2 Viscosité intrinsèque

Les mesures réalisées avec un viscosimètre à capillaire en tube d'Ubbelohde, ont été effectuées à 25°C dans le dichlorométhane sur des échantillons vierges et extrudés. Il n'y a pas de variation, aux incertitudes expérimentales près, ce qui indique que les chaînes polymères n'ont pas été dégradées par l'extrusion.

3.2 Mélanges polymères – charges

3.2.1 Description des charges

La charge fonctionnelle utilisée est un acide fort (pH=2,5) qui permet d'améliorer les performances électriques du polymère. Elle a la particularité d'absorber l'eau très facilement. Nous en disposons sous forme lyophilisée ou en poudre.

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont permis de connaître la "structure" de cette charge et ainsi adapter le procédé de mélangeage.

Pour la forme lyophilisée (Figure 5), la structure est de type feuillet, fibres longues et films très fins, avec des tailles variées et des amas épais. La longueur des fibres est irrégulière, en moyenne de $200\mu m$ et au maximum de $500\mu m$. A l'état brut, la charge se présente sous forme d'agglomérats impossibles à séparer mécaniquement sans casser la structure.



Figure 5 : Charge minérale sous forme lyophilisée, par MEB. Longueur moyenne des feuillets = 200µm

La charge minérale lyophilisée possède un facteur de forme important, ce qui influencera de façon positive la percolation et pourra donc augmenter la conductivité du matériau.

Pour la charge en poudre (Figure 6), on observe des particules sphériques très fines dispersées et des amas de ces particules qui mesurent au maximum $10\mu m$, à certains endroits. La taille des particules les plus fines est estimée à quelques microns.



Figure 6 : Charge minérale en poudre, par MEB. Taille maximale des particules = $10 \mu m$

3.2.2 Réalisation des mélanges

Les mélanges sont réalisés avec le PSU 1, qui est disponible en poudre ou en granulés, et la charge en poudre ou sous forme lyophilisée à différentes concentrations. Pour obtenir un mélange homogène de charge dans le polymère, plusieurs procédés ont été testés.

Le mélange mécanique est réalisé au moyen d'un malaxeur RHEOMIX. Il est effectué entre 240°C et 300°C, de façon à trouver un compromis entre la fluidité du polymère et la dégradation de la charge. En effet, le polymère se ramollit suffisamment pour être mis en forme à partir de 240°C, c'est à dire 50°C au dessus de la température de transition vitreuse, comme nous l'avons vu dans l'étude rhéométrique. Quant à la charge, elle se dégrade à partir de 300°C par perte d'eau de façon irréversible.

Des observations au MEB ont permis d'une part, de vérifier l'homogénéité du mélange, et d'autre part de constater que les charges sont de tailles très faibles (au maximum 10μ m). On ne retrouve pas la structure fibreuse de H3 lyophilisée. La structure est donc détruite pendant la phase de mélangeage ou pendant l'extrusion.

Afin de déterminer l'influence de la charge sur les propriétés rhéologiques du polymère, quatre échantillons à différents taux de charges ont été préparés : 5, 20, 50 et 70% en masse. Ils ont été choisis afin de mettre en évidence l'effet plastifiant éventuel à faible taux et l'effet de la percolation à taux élevé.

3.2.3 Préparation des échantillons

Le matériau obtenu après mélangeage ne peut pas être placé tel quel sur les outils du rhéomètre rotatif. En effet, les températures élevées et les viscosités importantes rendent l'installation de l'échantillon difficile. Pour remédier à cela, on prépare des pastilles par pressage à chaud, qui sont ensuite directement utilisable sur les outils du rhéomètre.

Lors des essais, l'eau contenue dans le mélange se dégage et crée des défauts, ce qui rend la pastille inutilisable. Une étude de la reprise en eau d'une pastille étuvée à 220°C a été menée (Figure 7). Sans charge, le polysulfone reprend au maximum 0,3% d'humidité en masse. En présence de charges, on peut observer qu'après une semaine environ le taux d'hydratation est de

Ces essais montrent que l'étuvage doit être systématique avant l'utilisation du mélange.

3% du fait de l'absorption d'eau par la charge.



Figure 7 : Reprise d'humidité d'un mélange à 20% de charges

3.2.4 Comportement rhéologique des mélanges

L'étude rhéométrique à 260°C a permis d'obtenir une caractérisation des échantillons sur 5 décades de taux de cisaillement. Les mesures réalisées avec les deux types de rhéomètres se chevauchent, ce qui confirme la cohérence des résultats.

Pour l'ensemble des échantillons, on remarque qu'à faible taux de cisaillement on atteint un plateau newtonien (Figure 8). La viscosité, au



niveau de ce plateau, est d'environ 6.10⁴ Pa.s. Le comportement est ensuite rhéofluidifiant.

Figure 8 : Courbes d'écoulement du mélange à différents taux de charges à 260°C

L'ajout de charges n'a pas une influence très marquée sur le comportement rhéologique du polymère. En effet, les courbes de viscosité à différents taux de charges sont proches de celle du polymère seul. L'écart est au maximum de 20 %.

On peut toutefois remarquer qu'à concentration faible (5%), ces charges semblent agir comme un plastifiant car nous observons une chute de viscosité. Elle est environ 20% plus faible pour le polymère chargé que pour le polymère seul.

La viscosité augmente ensuite avec le taux de charges. A 20% de charges, la viscosité est proche de celle du polymère seul. A 50%, elle est légèrement supérieure. Quand on augmente le gradient de cisaillement, les courbes se superposent pour tous les mélanges sauf celui à 70% de charges, où la percolation est assurée, c'est-à-dire qu'il y a création d'un réseau au sein de la matrice polymère. On peut remarquer que la viscosité de ce mélange est nettement supérieure à celle du polymère seul. Pour des taux de charges très élevés, le matériau devient friable car le volume de polymère n'est plus suffisant pour assurer la cohésion.

3.2.4 Chromatographie d'exclusion stérique

Afin de vérifier si le polymère n'est pas dégradé par la charge, c'est-à-dire que des coupures de chaînes ont lieu sous l'action de l'acide, nous avons effectué une CES (Chromatographie d'exclusion stérique). Les mesures réalisées ont permis de comparer la taille des chaînes du polvsulfone commercial et celles d'un échantillon 20% de charges. Les courbes de à chromatographie montrent clairement que la taille des chaînes est identique pour les deux échantillons, ce qui montre qu'il n'y a pas eu dégradation du polymère.

4. Conclusions et Perspectives

Les études thermiques et rhéométriques de plusieurs polysulfones commerciaux ont été menées dans le but de choisir le polymère le mieux adapté à l'extrusion sous forme de films minces.

La charge minérale conductrice ajoutée au polysulfone sélectionné n'a pas d'influence majeure sur le comportement rhéométrique du mélange. Nous avons vérifié qu'elle ne provoquait pas de dégradation du polymère.

La fabrication de films en filière plate de ce polymère chargé et la détermination des paramètres procédés permettront d'optimiser la qualité du film. On pourra en contrôler les dimensions, en précisant le rôle de paramètres tels que l'élasticité, la rhéofluidification et l'élongation.

On pourra également contrôler l'influence du procédé sur l'état de contraintes dans la membrane et les zones d'hétérogénéité qui peuvent en résulter.

Ce travail est mené dans le cadre du Programme de Recherche "Energies" de la Région Rhône-Alpes. Pour cette étude, nous collaborons fructueusement avec le LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Interfaces), l'IMN (Institut des Matériaux de Nantes), et deux industriels, ERAS Labo et Batscap.

[1]: New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: Processing and Properties, L.Flandin, G.Bidan, Y.Brechet, J.Y.Cavaillé, *Polymer Composites*, vol.21, n°2, 2000

[2]: Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effect of thermodynamic conditions during formation on their performance, C.Barth, M.C. Goncalves, A.T.N.Pires, J.Roeder, B.A.Wolf, *Journal of Membrane Science*, vol.169, pp.287-299, 2000

[3] : Brevet n° 2 668 077, par Commissariat à l'Energie Atomique, 1990

[4]: International Patent n° WO00/00537, par BP AMOCO CORPORATION, 1999

[5]: The influence of wettability on the morphology of blends of polysulfones and polyamides, M.Hayashi, A.Ribbe, T.Hashimoto, M.Weber, W.Heckmann, *Polymer*, vol.39 (2), 1998

[6]: International Patent n° WO98/52732 par HOECHST RESEARCH AND TECHNOLOGY JAPAN LIMITED, 1998

[7]: European Patent Application n°0509663A1 par TORAY INDUSTRIES, INC, 1992

[8]: International Patent n°WO99/02248 par USF FILTRATION AND SEPARATIONS GROUP INC., 1998

[9]: RADEL Resins Engineering Data – Amoco Polymers

[10]:UDEL Polysulfone Design Engineering Data – Amoco Polymers

[11]: SUMIKAEXCEL[®] PES, SUMITOMO CHEMICAL COMPANY

[12]: Influence of reprocessing on the mechanical properties of a commercial polysulfone/ polycarbonate blend, P. Sanchez, P.M. Remiro, J. Nazabal, *Polymer Engineering and Science*, vol.32, n°13, 1992

[13]: The relationship between structure and deformation behavior of sulfone polymers, H.T. Chiu, D.S. Hwung, *Polymer Engineering and Science*, vol.35, n°6, 1995

Study of the dispersion of montmorillonite in organic solvents

D.Burgentzlé¹, J.Duchet¹, J.F.Gérard¹, B.Fillon², A.Jupin³, C.Mueller⁴

1- Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, UMR 5627 – IMP, INSA Lyon, Bât. Jules Verne, 20 avenue Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE CEDEX

2- Pechiney Soplaril Flexible Emballage Europe, Parc Economique Centr' Alp, BP 27,38340 VOREPPE

3- Cebal, Centre de recherche, BP 16, 51800 SAINTE MENEHOULD

4- Pechiney Plastic Packaging, Inc., 2301 Industrial Drive, P.O. Box 702, Neenah, Wisconsin 54957-0702

Résumé : L'introduction de charges nanométriques dans des polymères permet d'améliorer leurs propriétés barrière, thermiques et surfaciques. L'argile est gonflée dans un solvant puis ajoutée à la formulation polymère. Cette étude se propose de comprendre les interactions solvant/argile gouvernant la dispersion de l'argile à différentes échelles. La suspension sera caractérisée : à l'échelle nanométrique par diffraction des rayons X, à l'échelle microscopique par rhéologie, notamment écoulement et thixotropie, et à l'échelle macroscopique par mesures de gonflement.

Mots-clé : Montmorillonite, nanocomposite, dispersion, interactions, rhéologie.

Abstract: When high aspect ratio clays are homogeneously incorporated into polymers, many properties, such as barrier, surface or thermal properties are improved. Nanoclays are firstly swelled in a solvent and then incorporated in the polymer formulation. This study aims to understand the interactions solvent/clays, which are the key of the dispersion and of the improvement of final properties. The suspension has been observed at different scales: by X-Rays diffraction, by rheology, especially flow and thixotropy of the structure, and by some measurements of macroscopic swelling volumes.

1. Introduction

Organophilic clays are always widely used for their rheological properties in the industry, especially in cosmetics, inks, polishes, paints... Since the work of a research team of Toyota in the 1980s [^{1]}, the nanocomposites became a new class of materials resulting from the blending of polymer matrix with inorganic clays. These clays are composed of nanoscopical platelets: they have a length of about 500 nm and a thickness of 1 nm. With this high aspect ratio, they may develop a high surface in contact with the matrix when they are well dispersed individually in the matrix. These nanocomposites exhibit then dramatic properties in tensile strength [²], thermal [³] and barrier properties [⁴]. Moreover

they are economically interesting since their performances are obtained for lower clay content (5%wt) than the other conventional fillers.

This new type of composite, based on smectite clays rendered organophilic by omnium cation exchange, may be processed via many routes ^{[5]:} in-situ polymerisation, melt intercalation or by exfoliation-adsorption.

^{[&}lt;sup>1</sup>] Okada A., Kawasimi M., Nylon 6-clay hybrid, *Mater. Res. Soc. Proc.*, 171, 45-50 (1990).

^[2] Lan T., Pinnavaia T.J., Clay-Reinforced Epoxy Nanocompsites, Chem. Mater., 6, 2216-2219, (1994).

^{[&}lt;sup>3</sup>] Gilman, J.W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate clay nanocomposites, *Applied Clay Science*, 15, 31-49 (1999).

^[4] Chang, J.H. Polyimide nanocomposite with a hexadecylamine clay: Synthesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2294-2301 (2002).

^[5] Alexandre M., Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites, *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63 (2000).

In this work, we are especially interested in this last strategy, since we want to incorporate these clays in a polymer solution for coatings or adhesives applications. This processing method is based on the fine dispersion of silicate sheets in solvent(s) in which the polymer is soluble. The polymer then adsorbs onto the platelets and the solvent is evaporated.

In this article, we study the interactions between clays and solvent, which governs the platelets dispersion [⁶], and then determine the nanocomposite final properties. Clays are composed of elementary platelets [Si₄O₁₀(OH)₂], held together only by ionic bonds and spaced from an interlayer distance d_{001} of about 12Å. As the platelets contain some OH groups, especially situated on their edges, the clays always show a polar behaviour.



Figure 1: Structure of the montmorillonite

The spatial organization in water of the sodic montmorillonite in water was widely studied in many publications. Van Olphen [⁷] describes three modes of particle associations as function of the concentration and the pH of the solution: a dense aggregation face-to-face (FF), a dispersion edge-to-face (EF) or a dispersion edge-to-edge (EE).

To facilitate the incorporation of these hydrophilic platelets into polymers, sodium ions are replaced by quaternary alkyl ammonium ions. The clays become organophilic and the interlayer distance is increased as well. Depending on the nature and length of the intercalated ions; the significant swelling is obtained from twelve carbon atoms alkyl chains [⁸].

But few authors take into account the multiscale organization of the clays. Only recently, Moraru et al. [⁹] investigated the gel formation of an organophilic montmorillonite.

In our study, to make relationships between clay surface properties and clay nanostructure in a solvent, we will characterize solvent/clay interactions at the following scales:

- ✓ <u>Macroscopic scale:</u> Measurement of swelled volumes of clays suspensions.
- ✓ <u>Microscopic scale:</u> The structure of the micron-size aggregates can be described through rheological measurements.
- ✓ <u>Nanoscopic scale:</u> X-Ray analyses were performed in order to measure the distance d_{001} between platelets.

2. Experimental

2.1- Materials

Organophilic montmorillonites from Southern Clay Products with different types of alkyl ammonium ions used in this study are shown in table 1.

Abbreviation for modifying ions ^a	Supplier designation	Chemical structure of modifying ions	d ₀₀₁ (Å) ^b
Na ⁺	Cloisite [®] Na ⁺	Na ⁺	11,6
2MBHT	Cloisite [®] 10A	Dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quatemary ammonium	19,9
2M2HT	Cloisite [®] 15A	Dimethyl, dihydrogenated tallow, quatemary ammonium	32
MI2EtOH	Cloisite [®] 30B	Methyl, tallow, bis-2- hydroxyethyl, quatemary ammonium	19,5

Table1: Properties of the organophilic montmorillonites

^a T: tallow: 65% C₁₈, 30%C₁₆, 5%C₁₄

^b Determined by WAXS.

As dispersion media, different organic solvents from Aldrich (Table 2) were chosen as function of their surface energy, in order to study the clay swelling capacity in a broad window of miscibility $[^{10}]$.

^[6] Lee, Preparation and Characterization of PMMA-Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization, *Journal* of Applied Polymer Science, 61, 1117-1122 (1996).

^[7] Van Olphen, H. *Journal of Colloïd Interfaces Science*, 19, 313 (1964).

^{[&}lt;sup>8</sup>] Lagaly, G. MARBERG R., Disaggregation of Alkylammonium Montmorillonites in Organic Solvents, *Colloïds and Surfaces*, 49, 11-27, (1990).

^{[&}lt;sup>9</sup>] Moraru, V.N. Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media, *Applied Clay Science*, 19, 11-26 (2001).

^{[&}lt;sup>10</sup>] Weast, C.R. *Handbook of Chemistry and Physics*, F34 – F37 (Florida, 1988-1989).

Solvent	$\gamma lv (mN/m)$
Cyclohexane	25,5
Ethylbenzene	29,2
Xylene	30,1
Toluene	28,5
Methyl Ethyl	24.6
Ketone	,•
Acetone	23,7
Ethyl acetoacetate	32,51
Benzyl alcohol	39
Butanlol	24,6
Ethyl alcohol	22,75

Table 2: Surface energies of the solvents used

2.2- Characterization

For the sample preparation, 5 g of organophilic montmorillonite was introduced in a 100 mL graduated test tube of organic solvent. Only the wetting of the clays is researched: it is a "free swelling".

After 24h, the volume of the slurry Vs is measured. Taking into account the volume of the dry powder Vc, we can define the free swelling factor S by the relationship (1):

$$S = \frac{(Vs - Vc)}{Vc} \tag{1}$$

To analyse the clays dispersion, Wide Angle X Ray spectrometry (WAXS) was led using a Siemens D500 diffractometer with a back monochromator and a Cu cathode. The 2θ angles were varying between 1 and 10° in order to measure the d₀₀₁-spacing of the modified montmorillonite.

Rheological measurements were performed on a rheometer AR1000 (TA Instruments). A 6cm coneplate geometry (or a 2cm plate–plate geometry for higher viscosities) was used with a solvent trap at 10°C, in order to limit the solvents vaporization. All measurements were made with a new sample to avoid the influence of the previous destructuration of the system. Before each measurement, the sample is maintained 20 minutes under the geometry to wait for the restructuration, checked by measuring the recovery of the viscosity as function of time under a linear small strain and to erase the orientation following the sample setting [¹¹] in order guarantee the trials reproducibility. <u>Strain ramp</u>: We have followed the evolution of elasticity G' as function of a strain comprised between 0,01 and 100% at a frequency of 1 rad/s. We determined the domain of linearity of the suspension and the ratio G'/G'' describing the elasticity of the gel.

<u>Stress ramp</u>: The evolution of the elastic part G' as a function of an applied stress σ between 0.01 and 100 Pa, at a frequency of 1 Hz, was followed in order to determine the flowing stress σ_{ec} .

Flow test: Thixotropic loops:

Very dilute clay suspensions behave as pseudoplastic fluids [12] and show a time dependant flow behaviour. Thixotropy was observed when an up and down shear rate ramp between 0 and 20 s⁻¹ is applied.

3. Results

3.1- Macroscopic scale: Free swelling

The surface properties of the clays were measured by capillary penetration experiments at the Institute of Polymer Research in Dresden [¹³] and the values of surface energies are reported in table 3.

	$\gamma sv (mJ/m^2)$
2M2HT	25,4
2MBHT	30,0
MT2EtOH	34,5

Table 3: Surface energies of modified montmorillonites

The swelling factors of different clays introduced in various solvents are given in table 4.

Solvent	2MBHT	2M2HT	MT2EtOH
Cyclohexane	S=0	S=2,25	S=0
Ethylbenzene	S = 1,56	S = 1,13	S = 0,09
xylene	S = 2,32	S = 2,78	S = 0,1
toluene	S=1	S = 1,09	S = 0,52
MEK	S = 0,32	S = 0,64	S = 1,42
Acetone	S=0,96	S= 0,24	S=1,91
Ethyl acetoacetate	S=0,84	S=0,2	S=1,24
Benzyl alcohol	S = 0,96	S = 0,29	0,94
Butan-1-ol	S = 0	S=0	S = 0,39
Ethyl alcohol	S = 0,62	S = 0,33	S = 1,18

Table 4: Swelling factor of clays/solvent systems

Here are the main conclusions that can be drawn from table 4:

^{[&}lt;sup>11</sup>] Guérardi, B. Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France (1998).

^{[&}lt;sup>12</sup>] Luckham P.F., Rossi S., The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advances in Colloïd and Interface Science*, 82, 43-92 (1999).

^{[&}lt;sup>13</sup>] Grunke K., Duchet J., Gérard J.F., Influence of surface montmorillonite on the surface free energy of clays, on publishing.
✓ Dispersive solvents (such as cyclohexane) swell the 2M2HT clay, which is the clay with alkyl groups (2 Tallow).

 \checkmark Dispersive and aromatic solvents (such as xylene) swell the 2MBHT clay, which is the clay with aromatic groups.

 \checkmark The MT2EtOH clay doesn't swell in dispersive solvents but in dual solvents, with a polar and an apolar part such as ethyl alcohol

However, we don't observe any clear relationship between the swelling factor S and the surface energy of the solvent [¹⁴]. As example, the MT2EtOH clay doesn't have the same swelling in MEK as in butanol-1, whereas both have the same surface energy. For the same interactions developed between solvent and organophilic clay, the swelling and the spatial organization can be different (figure 1) [8].

Moreover, we tried to differentiate these two suspensions by WAXS, but both have the same interlayer distance: about 18.5Å. The macroscopic swelling S and the nanoscopic dispersion d_{001} are two independent phenomena. In fact, by studying gel formation of MT2EtOH in benzyl alcohol against clay content, we observed that the gel results from the percolation of microgels, composed of tactoids of clays always spaced from the same distance, to form a macrogel (figure 2).



Figure 2: Percolation of the clays

3.2- Nanoscopic scale: WAXS

We distinguish the <u>very</u> protonic solvents, i.e. only alcohols with a short alkyl chain (C<5) with high proton donor ability, from the less protonic solvents (as included aprotonic solvents and long chain alcohols, such as benzyl alcohol) [9].

3.2.1- Evolution of the interlayer distance d_{001} as function of the surface energy of the solvent:

By reporting the d_{001} interlayer distance as function of the surface energy of the solvent in which the clay

was swollen (figure 3), we observe the same behaviour for the three clays:



Figure 3: Evolution of the interlayer distance d_{001} as function of the surface energy of the solvent

When $\gamma_{\text{solvent}} \ge \gamma_{\text{clay}}$, the tactoid structure swells and the interlayer distance can then increase up to 40Å.

As example, benzyl alcohol (γ_{lv} =39 mN/m) has swollen the interlayer distance up to 40Å. Its apolar part interacts with the alkyl groups of the ions [11] and its polar part is adsorbed on the silicate platelets, H-bonds are developed and an 'open' edge-edge structure is formed [¹⁵].

These results are in agreement with Jordan works [14], who concluded that high adsorption energy on silicates and high solvatation energy of the intercalated ions were necessary to optimise dispersion.

3.2.2- Alcohols with short alkyl chains (C<5):

For these solvents, we observe a small increase of the interlayer distance (up to 26 Å in ethyl alcohol). In fact, the hydroxyl groups of alcohols bond the edges of platelets, so that the interlayer distance doesn't increase. Repulsion between the negative edges is so important that the platelets are forced in a Face-to-Face association [12]. Therefore we obtain a sol in ethyl alcohol. This solvent, like short alkyl chains alcohols, acts as a degellant. The sedimentation allows to minimize the influence of the repulsion forces [¹⁶].

As a conclusion, to disperse platelets, we need to adjust the solubility parameters of solvents and clays. Alcohols with short alkyl chains must be avoided, we have to preserve the balance between polar and apolar part.

^{[&}lt;sup>14</sup>] Jordan J.W., Organophilic bentonites - Swelling in Organic Liquids, 294-306 (1948).

^{[&}lt;sup>15</sup>] Jones, The properties and uses of clays which swell in organic solvents, *Clay Minerals*, 18, 399-410 (1983).

^{[&}lt;sup>16</sup>] Kemnetz, S.J. Origin of Organoclay Rheological Properties in Coatings Systems, *Journal of Coatings Technology*, 61, 776, 47-55 (1989).

3.3- Microscopic scale: Rheology

We have compared the three clays in the same solvent, the benzyl alcohol, to distinguish the morphologies corresponding to different aggregation states of clays. In this solvent, all clays have platelets spaced from about 36 Å, but their swelling factors are very different (see table 4).

We have studied the domains of linearity of solvent/clay suspensions.



Figure 4: Domain of linearity in benzyl alcohol

The gels of MT2EtOH and 2MBHT have a larger linear domain: they form more homogeneous and more stable gels than the 2M2HT clay as shown in figure 4. In fact, they are more compatible with benzyl alcohol in term of solubility than the apolar 2M2HT clay.

Moreover, by comparing the ratio G'/G' between 2MBHT (7.3) and MT2EtOH (2), we can conclude that the 2MBHT gel is more elastic, i.e. the connections in the gel may be more important.

Moreover, we have studied the behaviour of these suspensions as a stress ramp was applied to the gels.

For small stresses, a linear viscoelastic domain where the elastic part G' is constant appears. For higher stresses $\sigma > \sigma_{ec}$, we assist to a desaggregation of the network and G' decreases.

This test allows especially to distinguish the 2MBHT and MT2EtOH clays, which have the same swelling factor S and the same interlayer distance (S=0.95, d_{001} =36 Å):



Figure 5: Evolution of the flowing stress σ_{ec} for each montmorillonite

The 2MBHT gel has a threshold stress of 1 Pa, where as it attains only 0,1 Pa for the MT2EtOH one (figure 5).

The MT2EtOH structure may be composed of larger aggregates (of few microns), less connected and then the gel is softer. The aggregates of 2MBHT are more homogeneous, smaller and well connected by H-bonds. The gel is stronger, a schematic drawing is shown in figure 6.

In both cases, the aggregates contain tactoids of platelets spaced from the same d_{001} (36 Å):



MT2EtOH : soft gel: σ_{ec} low

-Cloisite 2MBHT : -Strong gel : σ_{ec} high

Figure 6: Structure of the aggregates of montmorillonite swollen in benzyl alcohol

By this test, we observe the aggregates organization at a microscopic scale (only if the structure is swollen enough: S>0,5).

The thixotropy of the gels was studied to complete the rheological characterization.



Figure 7: Thixotropic behaviour of the montmorillonites swollen in benzyl alcohol, between 0 and 20s⁻¹

For each suspension, the return is under the going curve [¹⁷] because of the break of the structure.

The 2MBHT gel has a really specific thixotropic behaviour (figure 7):

For $d\gamma/dt = 0.7 \text{ s}^{-1}$, a great increase of the shear stress $\tau_c = 16 \text{ Pa}$ is observed. This value must be applied to break the strongly connected aggregates and orient the stacked platelets in the flow direction. To check

[¹⁷] Nakaishi, K. Flow characteristic of dilute Na Montmorillonite suspension, *Applied Clay Science*, 12, 377-386 (1997).

this effect of desaggregation, five loops of shear rate were applied on the same sample. The bump appears only on the first loop and then disappears: it corresponds really to a break of aggregates. Fleureau et al. [¹⁸] observe this increase too in an aqueous montmorillonite suspension and attributes it to the cohesion of the system.

For MT2EtOH, we don't observe this increase. Aggregates are easier to orient. In fact, we have shown by the stress ramp that the aggregates were larger and less connected with H-bonds: they displace then easily in the flow direction.

4. Conclusions

To understand and control clays dispersion in an organic medium, it is essential to study the interactions between silicate clays and solvents molecules at different scales, respecting the multiscale organization of the organophilic clays.

In one solvent, it seems there is no correlation between dispersion at a nanoscopic scale d_{001} and the macroscopic swelling factor S. If the interactions are favourable to aggregation, the gel is formed by percolation of few platelets tactoids.

But when the solvent is well chosen $\gamma_{solvent} \ge \gamma_{clay}$, the interlayer distance increases up to 40Å when the omnium ions between the platelets are in good solvent. Short alkyl chain alcohols act as degellant. In fact, they create some H-bonds between platelets and force the platelets to stay in a face-to-face configuration.

The balance between the hydrophilic and hydrophobic part of the solvent molecules is the key of the dispersion of the silicate (polar) modified by alkylammonium ions (apolar or less polar than the silicate platelets).

Rheological measurements complete these characterizations by studying the aggregates at the micron scale.

The two dynamic rheology tests presented (strain and stress ramps) allow to make differences between sol and gel through the ratio G'/G" and to determine the stability of the gel. This can been easily correlated with chemical interactions between omnium ions and solvent. Moreover, soft and strong gels possess a different flowing stress, respect to their aggregates cohesion. These behaviours are independent on the interlayer distance because the observed scale by rheology is the micrometer at least. The last static test describes the thixotropic behaviour of the suspension, especially the presence of aggregates and their connections.

Rheology is a powerful tool to complete the macroscopical characterization by swelling measurements and the nanoscopical characterization by X-Rays diffraction.

Acknowledgements:

'Région Rhône-Alpes' and 'Pechiney / Cebal' are greatly acknowledged for their financial support.

^{[&}lt;sup>18</sup>] Fleureau, J.M. Etude de la thixotropie d'une boue bentonitique, 267-270.

Etude de la stabilité par rhéomètrie des émulsions

A.Benhamou-Baghli ; A.Poulin ; J-F Tranchant

LVMH Parfums et Cosmétiques Laboratoire de physico-chimie 185 Av de Verdum 45804 St Jean de Braye

Résumé : Le but de l'étude était de développer une technique prédictive permettant de caractériser du point de vue rhéologique la structure des émulsions, d'en quantifier l'évolution dans le temps et de déterminer l'influence de la température sur la stabilité du système. Les études rhéomètriques montrent clairement les interactions mis en jeu lors de la formulation. Ce test rhéomètrique (une heure de sollicitation) permet de visualiser les changements d'états, les transitions et par conséquent les instabilités. Ainsi dans notre cas 0.9% de conservateurs suffit à déstabiliser le système. D'où la nécessité de bien connaître les matières premières utilisées et les interactions prédominantes possibles dans la formule.

Mots-clés : Rhéomètrie, stabilité, prédiction, émulsion

Abstract : The purpose of this study was to develop a predictive technique, that will allow us to charaterize the emulsions structure from a rheological point of view, to quantify its evolution through the time and determine the impact of the temperature on the system stability. This rheometric test gives the opportunity to visualize the changes of the state, transitions and thus the unstabilities. Thus, in our case 0.9% of preservatives is enough to destabilize the systems. Hence the importance of a good knowledge of the ingredients used for this purpose and the main interactions in the formula.

1. Introduction

La finalité de la formulation est le choix des constituants chimiques, des concentrations et de la forme galénique adéquate pour des propriétés texturelles et sensorielles les plus optimisées, destinées à des applications bien définies.

La texture finale obtenue est le résultat de l'assemblage des composants, mais surtout le résultat des interactions physico-chimiques des constituants entre eux. Ces interactions se jouent à l'échelle particulaire donc microscopique, mais l'ensemble de ces différentes combinaisons donne la texture macroscopique d'où des propriétés rhéologiques bien déterminées du produit fini.

Le suivi de ces propriétés rhéologiques avec des variations de température doit apporter des informations non seulement sur les interactions physico-chimiques mais aussi sur la stabilité des produits.

Traditionnellement, pour l'étude de la stabilité, plusieurs tests sont mis en œuvres tels que l'étuve à cycles pendant un mois qui permet d'observer les changements macroscopiques susceptibles d'apparaître, d'où l'intérêt de coupler les deux méthodes.

Ainsi le suivi rhéologique en fonction de la température permet d'être prédictif, et la mesure

rhéologique doit détecter les changements d'états et les transitions.

2. Matériels

2.1 Rhéomètre

Rhéomètre AR 1000 (TA Instruments) à contrainte imposée.

La déformation est mesurée dans la région non destructive du domaine élastique ou viscoélastique, ce qui apporte des informations concernant les interactions microscopiques du matériau testé.

L'AR 1000 est équipé :

D'un mécanisme d'ajustement automatique de l'entrefer qui permet la fermeture programmée et la compensation thermique de l'entrefer.

D'un plan Peltier qui permet de contrôler rapidement et de façon précise le chauffage et le refroidissement entre -10° C et 99°C.

2.2 Géométrie

Nous avons utilisé pour notre étude : un cône acrylique de 6 cm de diamètre avec un angle de 2° et un gap 60.8 µm.

Le cône est muni d'un pare solvant où est déposé un polymère super absorbant permettant d'éviter l'évaporation du produit à haute température $(50^{\circ}C)$.

Le calcul du coefficient de dilatation de la géométrie permet de compenser le gap aux températures extrêmes.

3. Méthodes

La sollicitation d'un point de vue rhéomètrique s'effectue en trois étapes :

3.1 Recherche du domaine linéaire (plateau viscoélastique)

L'échantillon est soumis à un déplacement de 5.10^{-6} à $0.5 \ rad$

à une fréquence de 1Hz :

- à 20°C (température ambiante)

- à 0°C

- à 50°

puis sont mesurés G' (module élastique), G'' (module visqueux) et le déphasage δ .

Les trois courbes obtenues (balayages en déformations) sont superposées afin de déterminer le domaine linéaire commun aux températures extrêmes (0° et 50°) pour que les analyses rhéologiques qui suivent (balayages en température et balayages en fréquence) soient effectuées dans le domaine non destructif de l'émulsion.

Ces mesures sont effectuées pour chaque produit étudié.

Cette étape est indispensable pour la fiabilité des résultats obtenus.

3.2 Analyses viscoélastiques oscillatoires avec des balayages en température

le produit subit un balayage en température à une fréquence de 1Hz et à un déplacement de 5.10^{-5} rad (domaine linéaire commun).

3.3 Balayages en fréquences

Afin de suivre l'évolution du produit au cours du cycle en température, des balayages en fréquence sont effectués avant et après le balayage en température.

Balayage en fréquence : l'échantillon est soumis à une analyse viscoélastique oscillatoire de 0.1 à 10Hz et à 20° afin de mesurer G' et G''.

L'absence de superposition de ces balayages en fréquence (avant et après les balayages en température), démontre l'apparition d'une modification structurale et donc d'une instabilité.

3.4 Remarque



Le profil rhéologique obtenu avec un cycle de température est répétable sur plusieurs cycles.

Dès le premier cycle, des modifications de la structure du produit sont observées.

Les balayages en fréquence avec un seul cycle de température et avec plusieurs cycles sont pratiquement superposables.

Donc dans un souci de clarté et pour un gain de temps considérable, les analyses rhéologiques qui suivent sont effectuées sur un seul cycle de température.



4. Application sur une crème

L'étude ci-dessus a été appliquée à une crème cosmétique présentant une instabilité dans le temps.

Les résultats de l'étude et les profils obtenus sont illustrés sur les courbes qui suivent :

Crème cosmétique : Profil rhéologique lors des 3



cycles en température

Crème cosmétique : Balayages en fréquence avant et après 3 cycles de température



Crème cosmétique : Etude de l'influence d'un seul cycle de température



Crème cosmétique : Balayages en fréquence avant et après un seul cycle de température



Figure 2

L'analyse de la crème cosmétique montre un profil rhéologique particulier.

En effet, les variations des grandeurs rhéologiques (G' et G'') en fonction de la température ne s'effectuent pas de façon linéaire (continue).

Nous remarquons à basse température (de 0 à 18° C) la présence d'un épaulement puis d'un pic à 0° C. (fig.1)

De même qu'entre 45 et 50°C il y a apparition d'un plateau (entre les deux premières rampes de température). (fig.1)

Les balayages en fréquence montrent une augmentation considérable de G' et de G' au cours du cycle. (fig.2)

4.1 Déformulation

Dans le but de définir le rôle de chaque groupe de constituants dans la signature rhéologique de la crème nous avons procédé à une « déformulation ».

Chaque groupe de constituants a été soumis à la même analyse rhéologique et nous avons obtenus les résultats suivants :

4.1.1 Les gels

Le balayage en température a peu d'influence sur le gel en prenant en considération que nous travaillons en échelle logarithmique et que les petites variations ne sont pas observées.

Les balayages en fréquence avant et après le cycle en température sont superposables ce qui permet de dire que le gel ne gère pas le comportement de



l'émulsion et démontre l'absence d'évaporation. Gels : Etude de l'influence de la température

Gels : Balayages en fréquence avant et après un cycle de température

4.1.2 Les huiles et le tensioactifs

Les huiles et le tensioactif ne permettent pas de reproduire la signature rhéologique de notre crème. Toutefois on peut remarquer des transitions liées à la prise d'émulsion ou à des changements de phases (micellaires, lamellaires) lors de la variation de température.

Il est important de préciser que les phénomènes observés sont réversibles puisque les balayages en fréquences sont parfaitement superposables.

Ces courbes (balayages fréquences) prouvent à nouveau l'absence d'évaporation du produit.

Influence des huiles et du tensioactif sur le profil rhéologique de la crème lors du balayage en



Influence de huiles et du tensioactif sur les balayages en fréquence

4.1.3 Les cires

le profil rhéologique des cires est très différent de celui de notre émulsion (pratiquement linéaire), cependant les différences obtenues avec les balayages en fréquence sont similaires à la crème cosmétique.



Les cires sont donc responsables de l'augmentation de G' et G''.

Influence des cires sur la structuration de la crème



Effet des cires sur les balayages en fréquence

• Balayage en fréquence après le balayage en température

o Balayage en fréquence avant le balayage en température

4.1.4 Les conservateurs

les analyses rhéométriques montrent que les conservateurs sont à l'origine du plateau observé entre 45°C et 50°C, ils jouent donc sur la signature rhéologique du tensioactif.

L'ensemble de ces résultats, prouve la présence d'interactions conservateurs – tensioactif non ionique, ayant une influence sur le pouvoir émulsionnant. Crème cosmétique : avec et sans conservateurs



o crème cosmétique avec conservateurs

Effets des conservateurs sur le cycle en température

- effets des conservateurs
- o crème cosmétique

5. Conclusion

Les mesures rhéologiques sont indispensable en cosmétologie puisqu'elle fournissent une caractérisation très complète et très précise de la structure et qu'elles permettent un suivi de stabilité et de vieillissement, il est cependant indispensable de les associer à d'autres méthodes analytiques complémentaires (analyse thermique différentielle, microscopie électronique à transmission, turbidimétrie...etc).

De manière générale pour expliquer le comportement rhéologique et pour le contrôle de la stabilité des émulsions, il est indispensable de bien connaître les matières premières utilisées et les interactions qu'elles peuvent engendrer au sein de la formule.

Il est important de souligner que dans une formule cosmétique chaque constituant même à de très faibles concentrations joue un rôle plus ou moins déterminant sur la stabilité de l'émulsion finale.

Cette étude montre la pertinence de l'outil rhéomètrique et de la méthode élaborée pour détecter et prédire en un temps relativement court les modifications structurelles du produit sous le seul effet de la température.

Rudolph, Corporate Director, Beiersdorf, Germany, *stability testing of cosmetics*, scentific forum 2000 *Polymères : omniprésents en cosmétique*, cosmetics in the 21 ST century, Parfums Cosmétiques Actualités n 154 – septembre / octobre 2000

Nathalie Jager-Lézer, Caractérisations rhéologiques de systèmes dispersés d'intérêt cosmétique. Corrélation avec la microstructure, thèse 1997 – 1998

G. Couarraze, J.L. Grossiord, *Initiation à la rhéologie*, 1991

Etude rhéologique et morphologique de nanoparticules dans une matrice polyoléfine

C. Chartier^a, L. Benyahia^a, J.F. Tassin^a et H. Dang Ngoc^b.

^a Laboratoire PCI, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen,72085 Le Mans cedex 9; ^b:Eliokem,14 avenue des Tropiques, Z.A. Courtaboeuf 2, Villejust, 91955 Courtaboeuf Cedex

Résumé : L'objet de cette étude consiste à élaborer de nouveaux matériaux polymères par incorporation de nanoparticules élastomères de type Sunigum[®] dans une matrice de polyéthylène. Ceci peut permettre d'obtenir des matériaux présentant une plus grande souplesse à température ambiante et de modifier la rhéologie en phase fondue de la matrice induisant une possibilité de mise en forme du matériau par calandrage ou thermoformage.

La compatibilisation d'un tel mélange est un élément important de l'étude. Elle permet d'éviter l'agrégation des particules, d'obtenir une adhésion interfaciale et de bonnes propriétés mécaniques. La variation à la fois des caractéristiques de la matrice (masse molaire) et des particules réticulées, tout en gardant une structure chimique donnée, est un degré de liberté important du système. Les mélanges sont étudiés en phase fondue en rhéométrie dynamique et en rhéométrie capillaire.

L'étude rhéométrique montre que l'addition de copolymères de type Lotader[®] comme agent de compatibilisation renforce le caractère élastique des mélanges quand le taux de particules croît, ce qui s'exprime à la fois par les modules dynamiques à basses fréquences et les défauts d'extrusion.

Mots-clé : Rhéologie, morphologie, compatibilisation réactive, mélanges polymères.

Abstract: The objectives of this study consist in preparing new polymeric materials by the incorporation of Sunigum[®] elastomeric nanoparticles in a polyethylene matrix. It might thus be possible to obtain softer materials at room temperature as well as to extend the processing possibilities by changing the rheological behaviour in the molten state.

The compatibilisation of such blends is a key factor of this study. It allows to avoid the particles aggregation, to obtain an interfacial adhesion and good mechanical properties. The variation at the same time of the matrix (molecular weight) and crosslinked particles characteristics, while keeping a fixed chemical structure, is one of the degree of freedom of the system. The blends have been studied by dynamical and capillary rheometry.

This study shows that the addition of a copolymer like Lotader[®] as a compatibiliser increases the elastic character of the blend when the concentration of particles increases, which shows up both in the dynamic moduli at low frequencies and extrusion defects.

1. Introduction

Le mélange de polymères est un moyen intéressant pour obtenir de nouveaux matériaux à moindre coût. Ainsi, l'incorporation de nanoparticules élastomères dans un thermoplastique par exemple de type polyoléfine, peut permettre de modifier la rhéologie en phase fondue et d'ajuster la souplesse du matériau à température ambiante. La difficulté d'une telle étude réside dans la formulation du matériau. En effet, le mélange de polymères non miscibles nécessite un compatibilisant pour améliorer la dispersion et stabiliser les morphologies [1, 2].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux mélanges de nanoparticules de Sunigum[®] dans une matrice de polyéthylène avec ou sans compatibilisant.

Dans un premier temps, nous étudions la réaction entre les nanoparticules et le compatibilisant dans un mélangeur interne, puis nous caractérisons le comportement viscoélastique des mélanges en fonction de la teneur en nanoparticules dans la matrice. Enfin, nous considérons l'influence de la masse molaire de la matrice pour un mélange à 20% de nanoparticules Sunigum. Les travaux présentés ici ont été réalisés avec un grade unique de particules de Sunigum soit une même composition chimique et un degré de réticulation donné.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux

Les nanoparticules Sunigum[®] (Eliokem) sont composées de deux phases interpénétrées, une phase caoutchoutique (85%) réticulée composée majoritairement de polyacrylate de butyle et une phase thermoplastique styrène-acrylonitrile (SAN) (15%) réticulée également. Nous avons choisi deux compatibilisants: un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (24.5%) (Elvax® commercialisé par Dupont) et un terpolymère d'éthylène, d'ester acrylique, et de méthacrylate de glycidyle (Lotader[®] - Atofina). La proportion de compatibilisant dans le mélange est de 20% par rapport aux nanoparticules. La matrice utilisée est un polyéthylène haute densité dont la masse molaire peut varier: KS10100 de MFI = 4 noté M_L (Dow) et 40055E de MFI = 0.4 noté M_H (Dow).

2.2 Préparation des mélanges

La réaction de compatibilisation a été étudiée dans un mélangeur bi-vis contrarotatives (Minilab, ThermoHaake), à 180°C pendant 60 min avec une vitesse de rotation des vis de 50 tr/min. Tous les produits ont été introduits en même temps dans la chambre pendant les cinq premières minutes.

Pour les études rhéologiques, les mélanges PE/Sunigum ont été préparés à l'échelle de 500 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 compatibilisant sont introduits en même temps. Le mélange récupéré est moulé par compression à 180°C pour obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur.

2.3 Rhéométrie

Les mesures en cisaillement dynamique sont réalisées sur un rhéomètre à déformation imposée (RDA II) entre des plateaux parallèles. Le comportement en fréquence (100 à 0.05 rad/s) est étudié en phase fondue (140 à 200°C). La dépendance en température entre 150 et -60°C à 1rad/s est observée pendant une rampe de température de 2°C/min.

Des mesures en rhéométrie capillaire ont été effectuées à 180° C avec une filière L/D = 30/1 mm pour des taux de cisaillement allant de 10 à $5000s^{-1}$.

Une étude complémentaire en fluage a été réalisée avec un rhéomètre à contrainte imposée (RS100, Haake) à 180°C pendant 2h à différentes contraintes (50 à 2000 Pa).

2.4 Microscopie

La morphologie des mélanges a été observée en utilisant un microscope électronique à balayage après cryofracture.

3 Résultats et discussion

3.1 Choix du compatibilisant



Fig. 1: Couple en fonction du temps à 180°C pour le Sunigum et des mélanges Sunigum/compatibilisant (80/20)

Nous avons étudié la réaction du Sunigum avec deux compatibilisants différents dans le Minilab à 180°C (Figure 1). Après avoir montré que le Sunigum seul n'est pas affecté par le traitement thermomécanique, nous notons une augmentation de couple impliquant une augmentation de la viscosité au cours du temps pour le mélange Sunigum/Lotader. En présence d'Elvax, nous ne remarquons aucune évolution du cours du mélange. couple au Le Lodater l'Elvax contrairement à peut réagir par l'intermédiaire des fonctions époxydes qui s'additionnent sur les fonctions acides du Sunigum, créant ainsi des espèces ramifiées voir réticulées qui induisent une augmentation du couple, mettant en évidence une réaction chimique entre le Lotader et le Sunigum qui n'existe pas avec l'Elvax.

Si nous comparons l'effet de ces deux compatibilisants sur des mélanges PE/Sunigum à 20% de Sunigum (fig 2), nous constatons une augmentation très nette du couple pour le mélange contenant du Lotader au bout de 30 min. de mélange. Ceci n'est pas observé pour les mélanges contenant l'Elvax, qui a un comportement similaire au mélange non compatibilisé. Cette constatation confirme cette réaction de compatibilisation entre le PE et le Sunigum par le Lotader. On peut également en déduire que la création de ponts entre nanoparticules intervient après 30 mn de mélange.



Fig 2: Couple en fonction du temps à 180°C pour le PE et des mélanges PE/Sunigum à 20% avec deux différents compatibilisants

En étudiant l'évolution du couple en fonction du temps de mélange pour différentes compositions (20; 40; 70% de Sunigum), le même comportement est observé. L'augmentation nette du couple après 30 min. est d'autant plus forte que le taux de Sunigum augmente dans le mélange, confirmant la réaction de réticulation entre les particules. Pour la suite de l'étude, nous garderons le Lotader® comme agent de compatibilisation.

3.2 Etude du mélange Sunigum[®]/PE

3.2.1 Effet de la composition

La figure 3 montre l'évolution de la dépendance en fréquence des modules dynamiques en fonction du taux de nanoparticules. Pour les faibles taux, le comportement est essentiellement visqueux (G'<G"). En revanche, à forts taux de nanoparticules, G' passe au dessus de G" et on note l'apparition d'un plateau à basses fréquences, significatif d'un comportement de type caoutchoutique. Ce changement apparaît à des concentrations plus basses lorsque les mélanges sont compatibilisés ce que nous interprétons par une meilleure dispersion des nanoparticules, comme le suggèrent les clichés de microscopie électronique donnés sur la figure 4.

Nous notons pour le mélange à 40% un comportement très proche d'une loi puissance (G' voisin de G'') avec une pente de 0.5 [3] qui évoque une percolation des nanoparticules. Ce seuil de percolation semblerait apparaître à plus faibles taux de nanoparticules lorsque les mélanges sont compatibilisés.



Fig 3: Courbes maîtresses à 160°C pour les mélanges non compatibilisés.



Fig. 4 : Morphologie des mélanges à 20% et à 60% de nanoparticules compatibilisés (C) ou non. Nous constatons une meilleure dispersion avec le compatibilisant et une inversion de phase lorsque le taux de nanoparticules devient majoritaire dans le mélange.



Fig 5: Evolution de J en fonction du temps pour les mélanges non compatibilisés à 20% de nanoparticules à différentes contraintes imposées.

Les mesures de fluage (figure 5) montrent que J tend vers un plateau (comportement de solide viscoélastique) même pour de faibles taux de particules à des contraintes modérées. Par ailleurs, nous constatons l'apparition d'un seuil d'écoulement (entre 100 et 200Pa pour M_L 20% sng) qui semble augmenter quand le taux de nanoparticules augmente.

Nous avons étudié le comportement rhéologique de ces différents mélanges en rhéométrie capillaire à 180°C. Les figures 6a et 6b illustrent le comportement des mélanges PE/Sunigum sans ou avec Lotader® respectivement.



Fig 6a et 6b: Viscosité en fonction du taux de cisaillement en capillaire à 180°C, pour les différents mélanges

Nous observons, pour les mélanges non compatibilisés, une viscosité inchangée voire inférieure à celle de la matrice. Les joncs sont lisses. Lorsque le mélange est compatibilisé (Fig 6b), nous observons une forte augmentation de la viscosité avec le taux de Sunigum dans le mélange notamment à bas taux de cisaillement, en accord avec l'effet de charges constaté en rhéométrie dynamique. Les joncs présentent d'importants défauts d'extrusions surtout à fort taux de Sunigum dans le mélange.

Nous attribuons cette variation de comportement à la migration, dans le cas de particules non compatibilisées, de polyéthylène à la paroi de la filière. Dans l'autre cas, la matrice étant liée aux

particules par la compatibilisation, ce phénomène ne peut avoir lieu.

3.2.2 Effet de la matrice

Nous avons étudié l'effet de la masse molaire de la matrice pour des mélanges PE/Sunigum à 20% de nanoparticules. Nous avons d'abord comparé l'évolution des modules G' des deux matrices en fonction de la température à 1 rad/s lors d'un refroidissement de 200 à 60°C (Fig.7).

Nous remarquons qu'en dessous de leur température de cristallisation, les modules élastiques G' sont voisins. En revanche, en phase fondue, nous constatons un module G' nettement supérieur pour la matrice ayant une plus forte masse molaire.



Fig 7 : Evolution des modules en fonction de la température à 1rad/s de deux matrices de différentes masses molaires



Fig 8: Evolution des modules en fonction de la température à 1rad/s des mélanges à 20% de particules dans deux matrices différentes.

La figure 8 montre que si l'ajout de particules augmente notablement les modules à haute température dans le cas de la matrice de faible masse, l'effet est pratiquement inexistant pour la matrice de forte de masse. Nous en déduisons que dans ce cas, c'est l'élasticité de la matrice qui prédomine (du moins à la fréquence de 1 rad/s). Il n'est donc pas possible, sur la base de ces seules données de conclure à une meilleure dispersion des particules dans une matrice de plus forte viscosité.

La figure 9 représente l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence à 180°C.



Fig 9: Evolution de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence à 180°C pour les mélanges à 20% de Sunigum compatibilisé ou non dans deux matrices de masses molaires différentes

Le régime newtonien n'est pas atteint avec la matrice de forte masse. Pour la matrice de forte masse molaire, l'augmentation de la viscosité avec les particules et la compatibilisation n'est que très peu marquée à bas gradient, contrairement à ce qu'on observe pour la matrice de faible masse. A fort taux de cisaillement, nous notons le comportement inverse c'est à dire une légère diminution de la viscosité en présence des particules. L'introduction de particules dans une matrice plus élastique aurait donc tendance à augmenter son caractère rhéofluidifiant.

4 Conclusions

Cette étude a permis de mettre en évidence la réaction de compatibilisation entre le Sunigum et la matrice par l'intermédiaire des fonctions réactives époxydes du Lotader. Nous notons également que cette compatibilisation apporte une meilleure dispersion (MEB).

L'incorporation des nanoparticules dans une matrice de faible masse conduit à une augmentation des modules dynamiques, particulièrement à basse fréquence. En rhéométrie capillaire, cet effet peut être masqué par un effet de déplétion en particules au voisinage des parois, qui conduit à une La diminution de la viscosité apparente. compatibilisation supprimer permet de ce phénomène.

[1] AJJI A., UTRACKI L. A. Polymer engineering and science, 36 (12), 1574-1585 (1996).

[2] DAGLI S. S., KAMDAR K. M. Polymer engineering and science, 24 (23), 1709-1719 (1994).

[3] MOURS M., WINTER H. H. *Macromolecules*, 29, 7221-7229 (1996).

Rhéologie et thermodynamique du modèle de réseau transitoire

J.F. Palierne

Laboratoire de Physique, ENS-Lyon

Résumé : Le modèle de réseaux transitoire de Green et Tobolsky [1946] a un comportement rhéologique de type Maxwell convecté, sain mais limité. Yamamoto [1956] puis Tanaka et Edwards [1992] en ont étendu les hypothèses de manière à produire des comportements plus variés ; au point de pouvoir prédire d'inadmissibles valeurs négatives de la viscosité, des modules de perte ou de conservation. Je montre ici que la consistance thermodynamique de ce modèle dépend d'une relation entre ses paramètres, avec la conséquence apparemment paradoxale que la probabilité de connexion d'une molécule au réseau doit augmenter avec son extension en suivant la même loi que la probabilité de déconnexion.

Mots-clé : Thermodynamique, réseau transitoire

Abstract: The Green-Tobolsky [1946] transient network model yields a codeformational Maxwell rheological behaviour, of proved soundness but somewhat constraining. Yamamoto [1956] and Tanaka-Edwards [1992] relaxed some of the model's hypotheses, thus increasing its flexibility to the point of being able to predict inadmissible negative values for the viscosity, the loss and the conservation moduli. Thermodynamic consistency is shown to depend on a relation between the model parameters, implying the seemingly paradoxical consequence that the rate of connection of molecules to the network varies with the molecule's extension in the same way as the disconnection rate.

1. Introduction

Green et Tobolsky [1] ont produit en 1946 le premier modèle rhéologique défini en termes moléculaires : pour décrire la viscoélasticité des fondus et solutions concentrées de polymères, ils ont proposé d'appliquer les lois de l'élasticité caoutchoutique, les enchevêtrements jouant le rôle des nœuds de réticulation du réseau. Ces nœuds ne sont toutefois pas permanents, puisque le mouvement brownien des chaînes les fait se désenchevêtrer et se réenchevêtrer Si la théorie de la reptation a transformé notre vision des systèmes enchevêtrés, les solutions de polymères associatifs [2] fournissent des systèmes beaucoup plus proches des hypothèses des réseaux transitoires. Ils sont faits de chaînes polymères hydrophiles aux deux extrémités desquelles sont greffés de petits motifs paraffiniques hydrophobes ('stickers'). En solution aqueuse peu concentrée, de ces motifs s'assemblent à quelques dizaines pour former une micelle, véritable petite goutte d'huile, les chaînes hydrophiles qui prolongent les stickers liant

les micelles entre elles. L'agitation brownienne ou une traction exercée sur un sticker paraffinique peuvent le dégager de sa micelle, qui est donc le point de réticulation temporaire d'un réseau de chaînes élastique : on a ainsi créé un réseau transitoire. Le réseau meurt et renaît donc en permanence C'est la relaxation de la contrainte portée par la partie du réseau qui disparaît qui transforme l'élasticité permanente du caoutchouc en viscoélasticité. Green et Tobolsky ont montré qu'un système de molécules gaussiennes se connectant et se déconnectant à taux constant obéit au modèle de Maxwell convecté, et qu'une déformation périodique en régime isotherme conduit à la dissipation d'énergie mécanique en chaleur. Deux modifications du modèle se sont imposées à Yamamoto [3] puis à Tanaka et Edwards [4] : la relation force - extension des molécules composant le réseau peut être plus compliquée que la simple proportionnalité des molécules gaussiennes, et surtout la probabilité qu'une molécule connectée au réseau s'en déconnecte augmente quand cette molécule est étirée : la connexion 'claque'. Ce modèle modifié produit une deuxième

différence de contraintes normales non nulle et une viscosité fonction décroissante du taux de cisaillement. Yamamoto produit une équation d'évolution de l'énergie et de l'entropie, mais il ne prouve pas que son entropie croît. De plus, il observe que dans un système de chaînes gaussiennes se déconnectant avec une probabilité par unité de temps proportionnelle à une puissance $n \leq -5$ de leur extension, la viscosité, ainsi que les modules de perte ou de conservation sont négatifs, ce qu'interdit le deuxième principe (on aurait alors transformation de chaleur en travail). Le modèle de Tanaka et Edwards, qui diffère du précédent par sa prise en compte de la balance entre molécules connectées et molécules déconnectées souffre du même problème.

Dans ce travail [6,7], le modèle est reformulé dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, 'à la de Groot et Mazur' [5], avec comme ingrédient fondamental le potentiel chimique.

2. Formulation du modèle

Les molécules formant notre système ont deux extrémités adhésives (les stickers) séparées par une chaîne polymérique. Le *connecteur* \vec{h} est le vecteur bout à bout de la chaîne, séparant donc les deux stickers. On note par L et C les états *libre* et *connecté* de la molécule, et par simplicité on ignore la situation 'connecté à un bout et libre à l'autre'. La fonction de distribution $\psi_{\alpha \vec{h}}$ des molécules est telle que le système contient $\psi_{\alpha \vec{h}} d^3 \vec{h}$ molécules par unité de volume dans l'état α ($\alpha = L$ ou $\alpha = C$), avec leur connecteur \vec{h} dans un élément de volume $d^{3}\vec{h} \ (\psi_{\alpha \vec{h}} \text{ est homogène à } longueur^{-6}).$ Les molécules peuvent changer d'état, leur connecteur peut varier, seule reste constante leur densité totale

$$n = n_L + n_C = \int d^3 \vec{h} \, \psi_{L\vec{h}} + \int d^3 \vec{h} \, \psi_{C\vec{h}} \, (1)$$

Le volume des molécules est constant, le système est incompressible. Les transformation dont le système est le siège sont suffisamment peu violentes pour que et les variations de l'énergie *E* et de l'entropie *S* par unité de volume soient reliées à la variation de $\psi_{\alpha \vec{h}}$ par l'équation de Gibbs

$$\frac{dE}{dt} = T\frac{dS}{dt} + \sum_{\alpha} \int d^{3}\vec{h}\,\mu_{\alpha\vec{h}}\frac{d\psi_{\alpha\vec{h}}}{dt}$$
(2)

valable dans tout système proche de l'équilibre [5]. Le potentiel chimique $\mu_{\alpha \vec{h}}$. est la quantité conjuguée à la distribution $\psi_{\alpha \vec{h}}$. Il s'écrit

$$\mu_{\alpha \vec{h}} = \zeta_{\alpha} + \zeta_{\vec{h}} + k_B T \ln \psi_{\alpha \vec{h}}$$
(3)

où ζ_{α} est le potentiel de connexion, la différence $\zeta_C - \zeta_L$ mesurant l'attraction des stickers pour le réseau, $k_B T \ln \psi_{\alpha \vec{h}}$ est le terme de concentration [5], et $\zeta_{\vec{h}}$ est le potentiel d'élongation, indépendant de l'état libre ou lié de la molécule. Pour des chaînes entropiques par exemple, $\zeta_{\vec{h}} = -k_B T \ln \Omega_{\vec{h}}$, où $\Omega_{\vec{h}}$ est le nombre de configurations accessibles à la molécule à \vec{h} fixé, avec $\Omega_{\vec{h}} \propto \exp - 3\vec{h}^2/2 < \vec{h}^2 >$ pour des chaînes gaussiennes, et $k_B T \ln \Omega_{\vec{h}}$ est l'entropie de configuration par molécule.

La force de connecteur dérive de $\mu_{C\vec{h}}$ (à $\psi_{C\vec{h}}$ fixé), elle est donc définie par

$$\vec{f}_{\vec{h}} = \frac{\partial \zeta_{\vec{h}}}{\partial \vec{h}} \tag{4}$$

Plusieurs mécanismes font varier la distribution $\psi_{\alpha \vec{h}}$. Tout d'abord le connecteur des molécules *connectées* varie de façon affine avec le réseau, à la vitesse

$$\frac{\mathrm{d}h_i}{\mathrm{d}t} = \kappa_{ij} h_j \tag{5}$$

où κ_{ij} est le gradient de vitesse. Ceci fait varier $\psi_{C\vec{h}}$ à la vitesse

$$\frac{\mathrm{d}^{\mathrm{aff}}\psi_{C\bar{h}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial\psi_{C\bar{h}}}{\partial h_i}h_j\kappa_{ij} \tag{6}$$

Les molécules libres, elles, diffusent sous l'effet de l'agitation brownienne, suffisamment rapide pour équilibrer leur potentiel chimique qui devient indépendant de \vec{h} :

$$\mu_{L\vec{h}} = \mu_L$$
(7)

Enfin, la connexion des molécules libres au taux $\beta_{C\vec{h}}$, et la déconnexion des molécules liées au taux $\beta_{L\vec{h}}$, font varier la distribution suivant

$$\frac{\mathrm{d}^{\mathrm{c/d}}\psi_{L\vec{h}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}^{\mathrm{c/d}}\psi_{C\vec{h}}}{\mathrm{d}t} = \beta_{L\vec{h}}\psi_{C\vec{h}} - \beta_{C\vec{h}}\psi_{L\vec{h}}$$
(8)

Les connexions et déconnexions se font sans changement de h, d'où la première égalité. Elles obéissent à une cinétique chimique du premier ordre.

En reportant les trois précédentes équations dans l'équation de Gibbs (2), on obtient

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} + \kappa_{ij} \tau_{ij+} + \int d^3 \vec{h} \left(\mu_L - \mu_{C\vec{h}} \right) \left(\beta_{L\vec{h}} \psi_{C\vec{h}} - \beta_{C\vec{h}} \psi_{L\vec{h}} \right)^{(9)}$$

où le tenseur des contraintes τ_{ij} apparaît de façon naturelle comme la grandeur conjuguée à la déformation du réseau, et s'écrit sous la forme familière

$$\tau_{ij} = \int d^3 \vec{h} f_i h_j \psi_{C\vec{h}} - n_C k_B T \delta_{ij} \qquad (10)$$

En introduisant la densité de flux de chaleur \vec{q} , on écrit le premier principe

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = -\nabla_i q_i + \kappa_{ij} \tau_{ij} \tag{11}$$

où apparaît le travail mécanique $\kappa_{ij} \tau_{ij}$ fourni au système. En comparant avec l'équation de Gibbs (2), on obtient la variation d'entropie

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -\nabla_i \frac{q_i}{T} + \Sigma \tag{12}$$

où Σ est la source d'entropie [5]

$$\Sigma = q_i \nabla_i \frac{1}{T}$$
$$-\frac{1}{T} \int d^3 \vec{h} \left(\mu_L - \mu_{C\vec{h}} \right) \left(\beta_{L\vec{h}} \psi_{C\vec{h}} - \beta_{C\vec{h}} \psi_{L\vec{h}} \right)^{(13)}$$

Le mouvement brownien des molécules libres ne contribue pas à la source d'entropie parce qu'il se fait à potentiel chimique constant, d'après la relation (7).

3. Equilibre

En reportant dans l'équation (3) la condition d'uniformité des potentiels chimiques à l'équilibre thermodynamique (étendant l'équilibre partiel (7) à toutes les molécules) $\mu_{\alpha \vec{h}} = \mu^{eq}$ (14)

on obtient la distribution d'équilibre

$$\psi_{\alpha \vec{h}}^{\text{eq}} = \exp \frac{\mu^{\text{eq}} - \zeta_{\alpha} - \zeta_{\vec{h}}}{k_B T}$$
(15)

Notons que la dépendance en \vec{h} de la distribution a la même forme pour les molécules libres et les molécules connectées. Cette distribution est stationnaire, elle annule donc les trois membres de l'équation (8) (les connexions et déconnexions s'équilibrent). On obtient alors une relation entre les coefficients cinétiques qui s'appelle en chimie la loi d'action de masse :

$$\frac{\beta_{C\bar{h}}}{\beta_{L\bar{h}}} = \frac{\psi_{C\bar{h}}^{eq}}{\psi_{L\bar{h}}^{eq}} = \exp\frac{\zeta_L - \zeta_C}{k_B T}$$
(16)

Le rapport des coefficients cinétiques de deux réactions opposées ne dépend que de quantités d'équilibre, et dans notre cas il ne dépend pas de \vec{h} . Le taux de connexion $\beta_{C\vec{h}}$ a donc la même dépendance en \vec{h} que le taux de déconnexion $\beta_{L\vec{h}}$.

4. Deuxième principe

 $\Sigma \ge 0$

Appliquons les résultats de la partie précédente au calcul de la source d'entropie hors de l'équilibre. En reportant dans l'expression (13) la loi de Fourier $\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T$, où la conductivité thermique λ est positive, et la loi d'action de masse (16), on obtient

$$\Sigma = \frac{\lambda}{T^2} (\vec{\nabla}T)^2 + \frac{1}{T} \int d^3\vec{h} \left(\beta_{L\vec{h}} \psi_{C\vec{h}} - \beta_{C\vec{h}} \psi_{L\vec{h}} \right) \ln \frac{\beta_{L\vec{h}} \psi_{C\vec{h}}}{\beta_{C\vec{h}} \psi_{L\vec{h}}}$$
(18)

Le terme intégré est le produit de deux facteurs de même signe, il est donc positif, on a alors

$$\int d^{3}\vec{h} \left(\beta_{L\vec{h}}\psi_{C\vec{h}} - \beta_{C\vec{h}}\psi_{L\vec{h}}\right) \ln \frac{\beta_{L\vec{h}}\psi_{C\vec{h}}}{\beta_{C\vec{h}}\psi_{L\vec{h}}} \ge 0 (19)$$

et la source d'entropie satisfait l'inégalité de Gibbs-Duhem [5]:

(20)La production d'entropie est donc toujours

positive, comme le requiert le deuxième principe de la thermodynamique. Cette positivité ne peut être assurée que si la loi d'action de masse (16) est respectée. Elle l'est dans le modèle de Green et Tobolsky, où les taux de connexion et de déconnexion sont constants, mais elle est violée par Yamamoto et de Tanaka et Edwards qui postulent $\beta_{C\vec{h}}$ indépendant de \vec{h} et $\beta_{L\vec{h}}$ croissant avec $|\vec{h}|$. [Green et Tobolsky aussi bien que Yamamoto considèrent en fait une 'génération spontanée' de molécules connectées à un taux $g_{\vec{h}}$ qui doit remplacer les termes $\beta_{C\vec{h}}\psi_{L\vec{h}}$ dans nos équations. Ceci correspond à notre formalisme ainsi qu'à celui de Tanaka et

Edwards dans la limite où les molécules libres sont suffisamment nombreuses pour que leur nombre soit toujours proche de celui de l'équilibre : $\psi_{L\vec{h}} \cong \psi_{L\vec{h}}^{eq} >> \psi_{C\vec{h}}$, voir ref.[6]. Nos conclusions restent alors valables] Une conséquence directe de l'inégalité de Gibbs-Duhem (20) concerne la viscosité en écoulement stationnaire de gradient de vitesse κ_{ii} . En posant que *E* et *S* sont constantes dans l'équation (9), et en reconnaissant dans son terme intégral la contribution positive (19) à la source d'entropie (13), on obtient la relation

$$\eta(\overline{\overline{\kappa}}) = \frac{\tau_{ij}\kappa_{ij}}{\kappa_{ij}\kappa_{ij}} \ge 0$$
(21)

Cette définition de la viscosité couvre en particulier la viscosité en cisaillement simple et la viscosité elongationnelle. Ce résultat ne vaut toutefois que dans la gamme de κ_{ii} où on atteint un régime stationnaire.

5. Equation constitutive

Le calcul de la contrainte, donnée par l'équation (10), demande la connaissance de la fonction de distribution $\psi_{C\bar{h}}$ en fonction de l'histoire de déformation [6]. Une molécule connectée dont le connecteur est h au temps présent t avait au temps passé t' un connecteur h' obtenu en intégrant l'équation de déformation affine (5) entre les temps t' et t. On notera de même h'' la valeur au temps t''. La probabilité que cette molécule se soit connectée au temps t' avec le connecteur \vec{h}' est $\beta'_{C\vec{h}'}\psi'_{L\vec{h}'}$ par unité de temps (le ' attaché à β' et ψ' dénote la valeur de ces fonctions au temps t'). La probabilité qu'elle soit restée connectée jusqu'au temps présent est $\exp - \int_{t'}^{t} dt'' \beta''_{L\bar{h}''}$, donc en ajoutant la contribution de tout les instants t' du passé on a

$$\psi_{C\vec{h}} = \int_{-\infty}^{t} dt' \,\beta'_{C\vec{h}'} \psi'_{L\vec{h}'} \exp{-\int_{t'}^{t} dt'' \,\beta''_{L\vec{h}''}}$$
(22)

La distribution des molécules libres a la forme de la distribution d'équilibre, donc

 $\psi_{L\bar{h}} \propto \exp{-\zeta_{\bar{h}}/k_B T}$ Armé de l'équation (22), qui généralise celles obtenues dans les ref.[1,3,4] en supposaient $\beta'_{C\vec{h}'}$ indépendant de \vec{h}' , on peut en principe calculer les potentiels thermodynamiques *S*,

E, la contrainte τ_{ij} ainsi que la production de chaleur, obtenant une description complète de la thermodynamique et de la rhéologie du système [6].

6. Conclusion

La formulation thermodynamique du modèle de réseau temporaire fait apparaître la loi d'action de masse (16) comme une condition nécessaire liant les taux de connexion et de déconnexion, dont la non observation est à la source des problèmes rencontrés dans les modèles de Yamamoto et de Tanaka et Edwards. La prise en compte de cette relation rend le modèle thermodynamiquement cohérent, conduisant en toutes circonstances à une création d'entropie.

[7] Palierne J.F.On pinning and snapping of elastic strands (2000).

^[1] Green M.S., A.V.Tobolsky A New Approach to the Theory of Relaxing Polymeric Media, J. Chem. Phys. 14, 80-92 (1946)

^[2] Annable T., R. Buscall, R. Ettelaie, D. Whittlestone The rheology of solutions of associating polymers : comparison of experimental behaviour with transient network theory, J. Rheol. 34, 695-726 (1992)

^[3] Yamamoto, M.J. The Visco-elastic Properties of Network Structure, J. Phys. Soc. Jpn. 11: 413-421 (1956); **12**: 1148-1158 (1957); **13**, 1200-1211 (1958)

^[4] Tanaka F., S.F. Edwards (a) Viscoelastic Properties of Physically Cross- Linked Networks. Transient Network Theory, Macromolecules 25: 1516-1523 (1992)(b) Viscoelastic properties of physically cross-linked networks, J. Non-Newtonian Fluid Mech. **43**: 247-271 ; 273-288 ; 289-309 (1992)

^[5] de Groot, S.R., P. Mazur *Non-equilibrium thermodynamics*, 2nd ed., Dover (1984)

^[6] Palierne J.F. Rheothermodynamics of transient networks (2000).

Essais de fluage pour la caractérisation viscoélastique linéaire et non linéaire d'élastomères chargés

Claire Barrès et Marie Cartault

Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Rhéologie et Mise en Œuvre des Polymères

60 Rue Auber, 94408 Vitry sur Seine Cedex

Résumé : Des mesures de fluage sont effectuées sur des mélanges non vulcanisés de SBR et de noir de carbone à différentes concentrations à l'aide d'un rhéomètre à cylindre coulissant développé au laboratoire. On observe un seuil d'écoulement pour les matériaux les plus chargés. On explore le domaine de viscoélasticité linéaire des échantillons peu chargés, d'où l'on tire des paramètres rhéologiques non accessibles avec d'autres rhéomètres pour de tels matériaux. Les résultats de fluage dans le domaine linéaire ou non sont confrontés à ceux de la rhéométrie dynamique ou de la relaxation, en particulier à l'aide de modèles viscoélastiques.

Mots-clé : élastomères chargés, seuil d'écoulement, propriétés viscoélastiques, fluage, modélisation

Abstract: uncured SBR-based compounds filled with carbon black at different loadings are submitted to creep tests with a sliding cylinder rheometer (SCR) specially designed in the laboratory. A yield behaviour is evidenced for the compounds with high carbon black content. The linear viscoelastic domain is characterized for the less filled batches, what yields rheological parameters that other rheometers cannot always provide with such compounds. A cross-check with experimental data from dynamical testing and relaxation is carried out in the linear and non linear domains, especially by means of viscoelastic models.

1. Introduction

Les mélanges d'élastomère et de particules de charge, à l'état non vulcanisé, sont connus pour présenter une structure induisant un comportement rhéologique complexe, marqué entre autres par des propriétés viscoélastiques fortement non linéaires. L'emploi des rhéomètres dynamiques classiques à plan-plan cône-plan géométrie ou est particulièrement délicat avec ces matériaux aui posent des problèmes de positionnement de l'échantillon dans l'entrefer et de glissement éventuel, ce qui affecte la fiabilité et la est reproductibilité des mesures. Il donc indispensable de développer à la fois des instruments mais aussi des protocoles de mesures adaptés. Notre laboratoire est équipé d'appareils spécifiques. L'un est un rhéomètre de cisaillement conçu pour les élastomères chargés ou non (Rubber Process Analyser RPA 2000, Alpha Technologies) [1], opérant à déformation imposée, en mode dynamique ou en relaxation. Le second est un rhéomètre à cylindre coulissant (RCC) prototype, développé au laboratoire. permettant la caractérisation de matériaux de très forte viscosité en mode fluage dans une géométrie de type cylindres coaxiaux (cylindre intérieur actionné dans la direction axiale) [2].

L'objectif de ce travail est de montrer l'originalité de certains résultats obtenus avec le RCC, de recenser les paramètres ou fonctions matérielles qu'il permet de déterminer, puis d'effectuer des recoupements avec d'autres méthodes de mesure afin d'en vérifier la cohérence et la complémentarité.

Nous testons avec le RCC et le RPA des matériaux à base de copolymère styrène-butadiène (SBR) et de noir de carbone renforçant à différents taux de charge, à l'état non vulcanisé. Les essais de fluage révèlent un seuil d'écoulement pour les mélanges les plus chargés en noir de carbone. Nous nous concentrons donc dans la suite sur les mélanges les moins chargés, pour lesquels les deux techniques employées permettent de mettre en évidence un domaine de viscoélasticité linéaire. L'analyse des courbes de fluage dans ce domaine donne accès principalement à la valeur de la viscosité limite newtonienne des ces matériaux et à la fonction complaisance $J_0(t)$. Cette dernière permet de calculer la fonction module $G_0(t)$ et donc d'effectuer une confrontation avec les mesures de relaxation.

Les résultats de fluage dans le domaine non linéaire sont exploités tout d'abord en termes de viscosité en cisaillement. Puis la fonction $G_0(t)$ calculée à partir de $J_0(t)$ est introduite dans le modèle K-BKZ pour le calcul de la complaisance sous contrainte élevée, et comparée avec les mesures effectuées au moyen du rhéomètre à cylindre coulissant.

2. Procédures expérimentales

2.1. Matériaux employés.

Tous les essais ont été réalisés avec des mélanges à base de SBR polymérisé en émulsion (SBR 1500 à 23,5% de styrène) et de noir de carbone N330 (dimension caractéristique des particules élémentaires : 30 nm). Ce dernier a été incorporé, ainsi que les principaux ingrédients d'une formule industrielle (à l'exclusion du soufre et des accélérateurs nécessaires à la vulcanisation), en mélangeur interne à iso-énergie. Les échantillons employés pour les essais comportent des taux de charge de 0 (élastomère non chargé) à 80 pce (parts pondérales pour 100 parts d'élastomère). La fraction volumique de charge, Φ , varie donc entre 0 et 0,273.

La procédure complète de préparation des échantillons est décrite dans [2] et [3].

2.2. Protocole de mesure avec le RCC.

Le rhéomètre à cylindre coulissant est un rhéomètre de fluage, donc travaillant sous contrainte constante. Une fois l'échantillon de matière placé dans l'entrefer annulaire du rhéomètre, le cylindre intérieur est mû longitudinalement sous l'action d'une masse constante qui lui est suspendue. Le déplacement p(t) est enregistré au cours du temps avec un intervalle d'acquisition variant de 0,1 à 20 s. De la valeur de la masse m, on tire celle de la contrainte σ , et de l'enregistrement de p(t) on déduit l'évolution de la déformation $[3]: \gamma(t) = \frac{2}{a \cdot \ln \frac{b}{a}} \cdot p(t)$, où a et b sont les

diamètres intérieur et extérieur de l'entrefer annulaire, respectivement.

On peut ainsi tracer l'évolution de la complaisance de fluage $J(t,\sigma) = \frac{\gamma(t)}{\sigma}$. Les essais durent selon les

cas de 800 s à plus de 16 heures. L'ensemble des mesures présentées ici ont été réalisées à 100°C.

3. Résultats des mesures

3.1. Courbes de fluage et mise en évidence d'un seuil d'écoulement

La figure 1 présente les courbes de fluage pour un mélange très chargé (40 pce de noir, $\Phi = 0,158$).

Dans la plage de temps représentée, il est notable que la courbe à σ = 723 Pa se distingue des autres par une pente quasi-nulle dès t ≈ 100 s. On observe une transition entre cette courbe, offrant un profil de déformation de solide à faible contrainte (et donc pas d'écoulement) et les autres, aux contraintes plus élevées, révélant un comportement de liquide.



Fig 1: courbes de fluage pour le mélange à 40pce de N330

La pente locale de la courbe de fluage est la valeur de la vitesse de cisaillement à l'instant considéré. Pour la courbe à σ = 723 Pa, on évalue cette vitesse de déformation à $1.9 \ 10^{-6} \ s^{-1}$ entre 200 et 400 s. Elle se situe très en-dessous de celles des autres essais $(3,8.10^{-5} \text{ et } 7,4.10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ pour } 1084 \text{ et } 1454 \text{ Pa},$ respectivement) et correspond à des déplacements entre deux points d'acquisition de l'ordre de la sensibilité du capteur (1 µm). Ce type de graphe peut être rapproché de celui observé par d'autres auteurs [4] avec un SBR chargé à 82 pce de noir, pour lequel la transition d'un comportement de solide vers celui de liquide, à 90°C, s'accompagnait d'une variation de la vitesse de cisaillement de 10⁻⁷ s⁻¹ environ à quelques 10^{-6} s⁻¹. Cette remarque souligne le fait que le seuil d'écoulement ne peut être apprécié que de façon relative, en observant le profil des courbes pour un même matériau et un même instrument de mesure, et non pas de façon absolue en fixant une valeur de vitesse de déformation arbitraire audessous de laquelle on considère qu'elle n'est plus significative. En effet, ce critère est particulier à chaque dispositif expérimental.

Dans le cas présent, on peut donc conclure à la présence d'un seuil d'écoulement pour le mélange à 40 pce. La détermination précise de la contrainte seuil n'a pas été entreprise dans le cadre de ce travail.

Notons que ce phénomène de seuil a été observé avec tous les mélanges chargés à plus de 40 pce de noir, mais pas avec ceux contenant 30 pce $(\Phi = 0,123)$ et moins. Ce résultat est tout à fait cohérent avec la notion de seuil de percolation associée aux élastomères fortement chargés. On sait, pour ces systèmes, qu'il existe une concentration critique en noir de carbone conduisant à la formation d'un réseau continu de particules au sein de la matrice, et donc à une structure de "gel" physique (mise en évidence par exemple au travers d'une évolution notable des propriétés de conductivité électrique du matériau). Dans le cas du système étudié ici (SBR1500+noir N330), cette valeur critique correspond à une fraction volumique de noir de 0,15. Le mélange à 40 pce (Φ =0,158) se situe audelà du seuil de percolation.

3.2. Caractérisation du domaine de viscoélasticité linéaire

L'analyse des propriétés viscoélastiques de nos matériaux commence par la détermination de leur domaine de viscoélasticité linéaire : domaine de déformation dans lequel les modules sont indépendants de cette dernière et ne varient qu'avec le temps ou la fréquence (on notera alors le module de relaxation $G_0(t)$), mais également domaine de contrainte dans lequel la complaisance de fluage J ne dépend que du temps (on notera $J_0(t)$).

3.2.1. Essais à contrainte imposée

Le tracé des complaisances de fluage obtenues à l'aide du rhéomètre à cylindre coulissant illustre la notion de domaine linéaire par rapport au niveau de contrainte imposé (cf figures 2a et b).

On observe, pour un mélange donné, des courbes superposées pour les plus faibles valeurs de contrainte (ou considérées comme superposées, compte tenu de l'erreur expérimentale évaluée à $\pm 5\%$ dans la plupart des cas, $\pm 10\%$ dans les cas les plus défavorables). Cette observation semble s'appliquer aussi au mélange à 40 parts de noir, mais seulement dans la plage des temps inférieurs à 50 s. Au-delà d'un niveau de contrainte qui varie selon le taux de charge du matériau, les courbes ne se superposent plus (une seule de ces courbes a été représentée pour plus de clarté). Ceci traduit bien l'existence de deux régimes : l'un où J ne dépend que de t (linéaire) et l'autre où J dépend de t et σ (non linéaire).

On remarque que les graphes à 30 pce présentent aux temps supérieurs à 10000 s environ une sorte d'inflexion qui pourrait faire croire à un phénomène de seuil d'écoulement. Cependant, les vitesses de déformation restent tout à fait significatives à ces temps longs. Nous reviendrons ultérieurement sur la forme de ces graphes.

Nous pouvons conclure que tous ces mélanges, y compris celui dont le taux de charge dépasse le seuil de percolation, présentent un domaine de viscoélasticité linéaire. Cependant, pour le mélange à 40 parts de noir, il s'agit a priori d'un comportement de solide viscoélastique linéaire aux plus faibles contraintes.



Fig. 2 : évolution de la complaisance de fluage mesurée sur RCC à 100°C. (a) élastomère non chargé (symboles ouverts) et mélange 30 pce (symboles pleins). (b) mélanges 10 pce (symboles ouverts) et 40 pce (symboles pleins).

3.2.2. Essais à déformation imposée

Deux types d'essais ont été réalisés avec le RPA2000 pour la caractérisation du domaine de viscoélasticité linéaire: des mesures de relaxation après échelon de déformation ou des mesures de G' et G" par balayage en déformation à fréquence constante.



Fig. 3 : évolution du module élastique G' des mélanges lors de balayages en déformation sur RPA, à fréquence constante.

La figure 3 présente les résultats obtenus dans cette dernière configuration et illustre l'existence d'un domaine de viscoélasticité linéaire, matérialisé par un plateau aux petites déformations. On constate que, pour l'élastomère non chargé et les mélanges à 10 et 30 pce, le plateau du module élastique s'étend jusqu'à une amplitude de déformation maximale d'environ 0,15, 0,07 ou 0,02 respectivement.

Pour les mélanges chargés à plus de 40 parts de noir, il n'est pas possible de visualiser un domaine de viscoélasticité linéaire dans la plage de déformation accessible avec le RPA. L'investigation rhéologique en mode dynamique n'a donc pas été poursuivie pour ces matériaux. Par ailleurs, nous avons vu que les mélanges fortement chargés présentaient un comportement à seuil, donc de solide dans certaines conditions. Dans la suite de ce travail, nous nous intéressons aux propriétés d'écoulement et ne retenons donc que les mélanges à 30 pce maximum.

3.3. Fonctions et grandeurs viscoélastiques linéaires déterminées à l'aide du RCC

D'après la figure 2, les courbes de complaisance obtenues pour chaque matériau aux plus faibles valeurs de contrainte sont celles du domaine linéaire, $J_0(t)$. Nous pourrons donc dans la suite nous référer aux courbes à 506 Pa, par exemple, pour le matériau non chargé et le mélange à 10 parts, et à celle à 1446 Pa pour le mélange à 30 parts. Dans cette étude, nous n'avons pas évalué de façon précise pour chaque matériau le niveau de contrainte auquel s'effectue la transition entre régimes linéaire et non linéaire.

Les courbes correspondant aux contraintes ci-dessus, représentatives de la viscoélasticité linéaire, sont donc celles qui vont en principe nous donner la valeur de η_0 , la viscosité limite newtonienne. Il nous suffit pour cela de calculer la pente de la courbe de déformation en fonction du temps, qui n'est autre que la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$, en prenant soin de considérer la partie stationnaire de l'écoulement. Pour les échantillons à 30 pce, nous prendrons les valeurs de $\dot{\gamma}$ dans la plage de temps précédant l'inflexion des graphes de complaisance. Nous obtenons les ordres de grandeur suivants pour les viscosités : $\eta_0 \approx 2,3 \ 10^6$ Pa.s pour l'élastomère non chargé, $\eta_0 \approx 4 \ 10^6$ Pa.s et 1,6 10⁷ Pa.s pour les mélanges à 10 et 30 pce, respectivement. On observe bien une progression logique de η_0 en fonction du taux de charge.

L'intégralité des résultats de viscosité, en particulier dans le domaine non linéaire i.e. pour les essais aux contraintes élevées, est présentée au 4.2.1.

Enfin, nous avons extrait la grandeur $J_e^{(0)}$, complaisance en régime stationnaire, pour chacun de nos matériaux. Sa valeur est toutefois très sensible à de faibles variations de la pente calculée d'après la courbe de déformation, compte tenu de la durée des essais. Aussi avons-nous obtenu des valeurs de $J_e^{(0)}$ dans l'ensemble peu exploitables.

4. Confrontation et validation des résultats (RCC/RPA)

Nous nous appuyons ici sur des résultats obtenus en mode oscillatoire et en relaxation avec le RPA 2000

[3] pour effectuer des recoupements avec les données du RCC, soit directement, soit par le biais de modèles viscoélastiques.

4.1. Viscoélasticité linéaire

Bien que capable d'explorer le domaine de viscoélasticité linéaire des matériaux étudiés, le RPA ne permet pas d'atteindre des fréquences suffisamment basses pour en observer la zone terminale. Aussi les grandeurs $J_e^{(0)}$ et η_0 obtenues à l'aide du RCC ne peuvent-elles être comparées directement avec leurs homologues provenant du RPA. La confrontation ne porte donc que sur la fonction complaisance $J_0(t)$.

Les données de $J_0(t)$ permettent de calculer la fonction $G_0(t)$ [5]. Les résultats qui suivent ont été obtenus à l'aide d'une méthode de régularisation non linéaire ([6], logiciel NLREG [7]).

Ce même logiciel a été employé pour traiter des données de G' et G" provenant de mesures sur RPA afin d'en déduire également la fonction module de relaxation $G_0(t)$. Cette fonction calculée a révélé un excellent accord avec les données expérimentales de relaxation dans la plage de fiabilité de celles-ci (de 0,01 à 100 s environ), sans présenter de dispersion, contrairement à ces dernières qui sont assez bruitées aux petites déformations. Aussi, pour la clarté de la comparaison avec $G_0(t)$ calculée à partir de $J_0(t)$, nous reportons préférentiellement dans la figure 4 la fonction obtenue à partir de G' et G", représentant fidèlement la fonction $G_0(t)$ expérimentale.

La première remarque que l'on peut formuler au sujet de la figure 4 concerne les domaines de temps, dont on voit bien qu'ils sont très différents (0,001-20 s pour le RPA et de 1 à plus de 1000 s pour le RCC) mais également tout à fait complémentaires. La concordance des séries de données des deux instruments dans l'intervalle de recouvrement de leurs gammes de temps est très bonne pour le matériau non chargé et satisfaisante pour le mélange à 30 pce. Cette confrontation atteste de la cohérence des fonctions matérielles viscoélastiques linéaires extraites de ces deux techniques de mesure et permet en outre d'étendre le domaine de temps accessible à chacune.



Fig. 4 : fonction module de relaxation $G_0(t)$ calculée par NLREG à partir de G' et G" (symboles pleins) et de J_0 (symboles ouverts). o : élastomère non chargé, Δ : mélange à 30 pce de noir.

4.2. Viscoélasticité non linéaire

4.2.1. Viscosité de cisaillement

La figure 5 reprend toutes les mesures du rhéomètre à cylindre coulissant, pour lesquelles la viscosité a été évaluée dans le régime stationnaire. Nous faisons apparaître également dans ce graphe l'évolution de $|\eta^*|$, la viscosité complexe mesurée en mode oscillatoire sur RPA 2000, en fonction de la pulsation ω .



fig. 5 : viscosité de cisaillement η et viscosité complexe $|\eta^*|$ mesurées à 100°C pour les différents mélanges. o : non chargé, x : 10 pce et Δ : 30 pce. Les mesures de RCC correspondent aux vitesses de cisaillement inférieures à 10⁻² s⁻¹.

Nous pouvons formuler plusieurs remarques :

- les gammes de vitesses de cisaillement des deux appareils sont disjointes. Les vitesses de déformation accessibles avec le RCC se situent globalement une à trois décades en-dessous de la plus basse valeur de pulsation du RPA.
- les mesures de RCC font bien apparaître un plateau newtonien (et a priori pas de seuil d'écoulement pour le mélange à 30 parts). Les points du plateau sont ceux issus des essais de fluage aux plus basses contraintes, ayant défini le domaine linéaire.

 l'alignement entre les données du RCC et du RPA est tout à fait remarquable dans la présentation choisie (axes des vitesses de cisaillement et des pulsations confondus), et pour chaque matériau. Nous discuterons de cet aspect dans la partie 5.

4.2.2. Modélisation du fluage sous grandes contraintes

Dans le cadre d'autres travaux [8], on évalue l'applicabilité du modèle K-BKZ aux élastomères chargés dans différentes situations d'écoulement. L'utilisation de ce modèle repose sur une propriété de factorisation [9] qui se révèle bien vérifiée dans le cas des matériaux que nous employons. La fonction d'amortissement intervenant dans l'expression de factorisation du module est déterminée pour chaque mélange par des essais de relaxation aux grandes déformations.

Le calcul de la complaisance de fluage sous contrainte élevée, correspondant au régime non linéaire, est effectué pour le polymère non chargé et le mélange à 30 parts de noir ([3], [8]). L'accord entre modèle et expérience est excellent pour le matériau non chargé. Avec le mélange chargé, le modèle surestime quelque peu les complaisances aux temps longs.

Les expériences de fluage menées avec le RCC constituent ici un élément de validation du modèle K-BKZ et de ses paramètres, lesquels sont déterminés à partir d'autres techniques expérimentales.

5. Discussion

A notre connaissance, l'emploi du rhéomètre à cylindre coulissant dans le domaine des élastomères est original. De par sa capacité à effectuer des mesures sous basse contrainte, et par suite à très faible vitesse de cisaillement, cet instrument fournit des résultats auxquels seuls des systèmes de même type, développés spécifiquement pour ces matériaux (cf rhéomètre sandwich utilisé par exemple dans [4]), donnent accès.

Cela lui confère en particulier la possibilité de détecter et caractériser un seuil d'écoulement avec les élastomères fortement chargés non vulcanisés. L'existence de ce seuil est associée à certains phénomènes structuraux, propres à ces matériaux, qui sont pris en compte dans les modèles les plus élaborés dédiés aux élastomères ([4], [10]). Notons toutefois que la notion de seuil d'écoulement dépend des échelles de temps et de vitesse de déformation dans lesquelles on estime que la déformation reste significative.

L'inflexion des courbes de complaisance aux temps longs pour le mélange à 30 pce de noir fait suspecter un problème de maturation (phénomène bien connu d'évolution de la structure et des propriétés des élastomères chargés au cours d'une exposition prolongée à la chaleur), plutôt qu'un phénomène de seuil. Ceci est corroboré par l'absence d'inflexion dans les courbes des deux autres matériaux, peu ou pas chargés, dans lesquels la maturation est forcément moins sensible.

Le rhéomètre à cylindre coulissant offre une bonne complémentarité par rapport aux rhéomètres courants, aux performances souvent limitées avec les matériaux à base d'élastomère. Par exemple, dans le régime stationnaire, nous montrons l'existence d'un plateau newtonien pour nos mélanges d'élastomère chargé. Ce plateau apparaît ici à des vitesses de cisaillement inférieures à 10^{-3} s⁻¹, difficilement accessibles avec certains appareils commerciaux.

La cohérence des courbes de viscosité obtenues par RCC en régime stationnaire avec celles issues de la mesure en mode oscillatoire sur RPA est tout à fait remarquable, dans une présentation où nous superposons les échelles de $\dot{\gamma}$ et de ω . Le non-recouvrement des gammes de vitesse des deux instruments ne permet pas de conclure formellement sur l'applicabilité de la règle de Cox-Merz [11], cependant nos résultats suggèrent sa validité, y compris pour des matériaux chargés. Ceci soulève des questions relatives en particulier à l'incidence des particules sur la dynamique moléculaire dans ces mélanges.

La qualité des mesures de RCC dans le régime transitoire est également très bonne, comme en témoigne la figure 4 pour ce qui concerne les matérielles du domaine fonctions linéaire. Cependant, cette confrontation fait apparaître l'intérêt d'étendre nos mesures de fluage aux temps courts, via quelques développements techniques notamment dans le domaine de l'acquisition. On pourrait ainsi entre autres renforcer la corrélation avec le RPA, en étendant l'intervalle de recouvrement des temps.

D'une façon plus générale, quelques adaptations en vue d'élargir la gamme des modes d'essai accessibles avec le RCC sont envisagées. Elles devraient permettre d'en faire un outil de caractérisation viscoélastique plus flexible et plus polyvalent, et ce pour différents types de systèmes polymères.

Notre intérêt particulier pour les matériaux élastomères chargés tient à la grande complexité de

leur comportement rhéologique, résultant d'effets structuraux spécifiques dûs aux interactions entre polymère et particules ou entre particules ellesmêmes. Relativement peu d'approches théoriques d'ensemble sont consacrées à ces matériaux et l'investigation rhéologique approfondie est l'une des composantes nécessaires à la compréhension et à la modélisation de leurs propriétés particulières. De ce point de vue, le rhéomètre à cylindre coulissant offre des perspectives intéressantes.

Références bibliographiques

[1] Pawlowski H., Dick J. Viscoelastic characterization of rubber with a new dynamic mechanical tester. Rubber World, 206/3, 35-40 (1992).

[2] Barrès C., Leblanc J.L. Recent developments in shear rheometry of uncured rubber compounds. I: Design, construction and validation of a sliding cylinder rheometer. Polymer Testing, 19, 177-191 (2000) et II: Use of the sliding cylinder rheometer to probe sample anisotropy. Polymer Testing, 20, 329-338 (2001)

[3] Barrès C., Mongruel A., Cartault M., Leblanc J.L. Linear and non linear viscoelasticity of carbon blackfilled elastomers : use of comple-mentary rheological characterisations. Accepté pour publication dans J. Appl. Polym. Sci. (2002)

[4] Ding R., Leonov A.I. An approach to chemorheology of a filled SBR compound. Rubber Chem. Technol., 72, 361-383 (1999)

[5] Ferry J.D. Viscoelastic properties of polymers. Chap.3. (Wiley, New York, 1980)

[6] Honerkamp J., Weese J. A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra . Rheol. Acta, 32, 65-73 (1993)

[7] NLREG, logiciel développé par l'Université de Fribourg, Allemagne

[8] Cartault M., Mongruel A. Modélisation d'écoulements d'élastomères chargés par une loi de comportement viscoélastique intégrale. 37ème colloque du GFR, Saint Etienne, 9-11 Octobre 2002.

[9] Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O. Dynamics of polymeric liquids. (Wiley, New York, 1987)

[10] Joshi P.G., Leonov A.I. Modeling of steady and time-dependent responses in filled, uncured and crosslinked rubbers. Rheol. Acta, 40, 350-365 (2001)

[11] Cox W.P., Merz E.H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. J. Polym. Sci. 28 (118), 619-622 (1958)

Mesure des modules viscoélastiques d'un polypropylène lors d'un refroidissement et d'un changement de phase

C. Peiti , C. Desrennes , T. Giroud , M. Vincent

CEMEF, Ecole des Mines de Paris

UMR CNRS 7635

BP 207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex – France

Résumé : La rhéologie d'un polypropylène de grade injection a été mesurée sur un rhéomètre plan - plan lors d'un refroidissement depuis l'état fondu jusqu'au début de la solidification. Ce type de donnée est important en particulier lorsque l'on s'intéresse aux contraintes résiduelles prenant naissance à la solidification.

Un outillage plan – plan rainuré a été monté sur un rhéomètre asservi en contrainte. Le rainurage limite le phénomène de glissement qui interviendrait sur un matériau solidifié. On a ainsi pu mesurer les températures de transition lors de la cristallisation. Un point de gel a pu être mis en évidence au début de la cristallisation pour des vitesses de refroidissement de 2°C par minute. Le dispositif a également pu être évalué dans le sens de la fusion du matériau solidifié. Des expériences complémentaires ont été conduites en calorimétrie pour valider les températures de transitions obtenues.Des vitesses de refroidissement plus élevées ont permis de mesurer l'évolution des modules en fonction des conditions de refroidissement.

Mots Clé : Polypropylène, injection, modules viscoélastiques

Abstract: The rheology of an injection grade polypropylene was measured in a plate plate rheometer during cooling from the melt to the beginning of solidification. These results are particularly important when we are interested by the construction of residual stresses during solidification. A grooved tool was mounted on a stress-controlled rheometer. The grooves limit the slippage which happened on a solid. We measured the transition temperature during crystallisation. A gel point is observed for a cooling rate of 2°C by minute. The fixture is also evaluated for melting. Differential Scanning Calorimetry was also used for validation of the transition temperatures. Higher cooling rates permitted the measurement of modulus versus cooling conditions.

1. Introduction

La connaissance de la valeur des modules viscoélastiques tant dans la phase fondue que dans la phase solide est primordiale pour calculer les contraintes résiduelles lors du procédé d'injection. La détermination de ces modules se fait dans la phase fondue en rhéometrie plan plan et dans la phase solide en utilisant des systèmes DMA. Les modules du matériau doivent être supérieurs à 10⁵ Pa. Pour mesurer les modules pendant la cristallisation du matériau, il faut raccorder les courbes obtenues en plan plan avec celles déterminées en phase solide, car la mesure pendant la cristallisation est délicate avec des outils plan plan à cause de la valeur élevée

des modules et de la perte d'adhérence entre les outils et le matériau lorsque celui ci est solidifié.

Ce dispositif a été utilisé par plusieurs auteurs pour étudier les cinétiques de cristallisation de différents matériaux et les mécanismes de gélifications. Teh et al. [1] ont mesuré dans un rhéomètre plan plan les modules viscoélastiques lors du refroidissement d'un polypropylène pour des vitesses de refroidissement de 1 à 5 °C par minute. En comparant avec des mesures calorimétriques, ils mettent en évidence la distinction entre le phénomène de germination qui apparaît dès 150°C et le phénomène de croissance qui se manifeste par une augmentation rapide des modules entre 10^3 et 10^6 Pa. Pour la vitesse de refroidissement la plus rapide (5 °C par minute), les modules n'augmentent qu'à partir de 125 °C. Ils soulignent que le gradient thermique existant dans l'échantillon ne permet pas de connaître la température réelle du matériau. Boutahar et al. [2] ont mesuré en rhéométrie dynamique la cristallisation isotherme d'un polypropylène et d'un polyéthylène. Ces auteurs ont modélisé la cristallisation du polypropylène par la formation d'un solide viscoélastique constitué de particules sphériques de module élevé dans une matrice fluide viscoélastique. Plus récemment, Nagatake et al. [3] ont modifié un rhéomètre plan plan en lui intégrant un système de mesure DTA de façon à connaître le gradient thermique dans l'échantillon. Les phénomènes de gélification ont été étudiés par Winter et Chambon [4] en utilisant un rhéomètre plan plan.

Nous nous sommes intéressés à la mesure du module élastique d'un échantillon de polypropylène lors du passage de l'état fluide à l'état solide pour des vitesses de refroidissement comprises entre 2 et 35°C par minute. Le dispositif utilisé est un outil plan plan de 25 mm de diamètre dont la surface a été rainurée par des stries perpendiculaires espacées de 2 mm, d'une profondeur de 0,4 mm monté sur un rhéomètre asservi en contrainte (Stresstech de Rheologica). Des mesures complémentaires sur les évolutions de modules pendant la fusion ont été menées en DMA.

2. Protocole expérimental

Le matériau est un polypropylène de grade injection Solvay HV 252. Les échantillons ont été moulés par compression à 220 °C sous 200 bar. L'échantillon d'épaisseur initiale 1 mm est refroidi par le plan inférieur du rhéomètre. Pour la vitesse de refroidissement de 2 °C par minute nous avons découpé l'expérience en 6 zones de température en appliquant différentes contraintes et efforts axiaux.

Cristallisation			Fusion			
Température	Contrainte	Force	Température	Contrainte	Force	
°C	Pa	Ν	°C	Pa	Ν	
220/140	250	0	50/120	5000Pa	1	
140/80	2500	1	120/160	2500Pa	1	
80/50	5000	1	160/220	250 Pa	0	

Tableau 1: Conditions expérimentales pour le cycle cristallisation fusion à 2°C par minute

Pour les vitesses de refroidissement de 10 °C ,18°C et 35 °C par minute, on effectue un refroidissement du plan inférieur par utilisation d'air comprimé. On mesure la vitesse moyenne de refroidissement entre 220°C et 100°C. Une contrainte constante de 2500 Pa est appliquée de 220°C à 50°C sans effort axial.

Selon les vitesses de refroidissement utilisées, on effectue des mesures pour des fréquences comprises entre 4 et 250 rd/s. Les déformations mesurées sont comprises entre 10 % et 0,1 % dans la zone fondue, 0,1 et 0, 01 % dans la zone transitoire et inférieures à 0,01 % dans la zone solide. La machine permet de récupérer les courbes brutes de Lissajous (contraintes, déformations) et d'observer la linéarité des signaux.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Mesures à 2°C par minute

Pour le protocole décrit, on trace la courbe tangente de l'angle de déphasage delta et module élastique G' en fonction de la température (Figures 1 et 2).



Figure 1 : Tangente delta fonction de la température à 2°C par minute et 4rd/s.

On observe pour la courbe de refroidissement un changement rapide de la tangente à 122°C et pour la courbe de chauffage une évolution entre 130 °C et 177 °C. Des mesures calorimétriques en DSC effectuées pour les mêmes vitesses de refroidissement et chauffage fournissent les valeurs suivantes.

Fusion

Cristallisation	
-----------------	--

Vitesse	début	maxi	fin	début	maxi	fin
2°C/mn	124	120	117	134,5	162	172
10°C/mn	117,3	112,3	106,7	110	158,9	170
40°C/mn	101	104,5	98,6	108	160,3	171

Tableau 2 : résultats de mesure en DSC pour des cycles cristallisation fusion

En terme de température de transition, le dispositif fournit des valeurs correspondantes à celles obtenues en DSC pour le cycle de refroidissement chauffage à 2°C par minute.



Fig 2 : module élastique en fonction de la température



Figure 3 : Evolution des modules pour un cycle cristallisation fusion $2^{\circ}C/mn$

La figure 3 représente le module de torsion mesuré en DMA (RMS 800) que nous superposons sur les valeurs obtenues sur la figure 2. Nous constatons que les valeurs obtenues pour le module élastique dans la partie solidifiée ne correspondent pas à celles obtenues en DMA solide sur échantillon refroidi à 2 °C par minute.

Nous en concluons que notre dispositif est capable de mesurer les modules dans le domaine fondu et pendant la cristallisation ou la fusion jusqu'à l'obtention de modules de l'ordre de $5 \cdot 10^5$ Pa. Par contre il n'est pas utilisable dans le domaine solide où les modules dépassent 10^6 Pa.

3.2 Mise en évidence d'un point de gel

L'évolution de tangente delta en fonction de la température pour différentes fréquences montre un point de croisement pour les fréquences de 4, 10, 16 rd/s correspondant à un point de gel à une

température de 121°C (Figure 4). Le coefficient n de l'équation proposée par Winter et Chambon [5] vaut 0,43 pour les fréquences comprises entre 4 et 16 rd/s. Par contre pour des fréquences plus élevées, il n'y a plus croisement. D'autres essais ont confirmé cette tendance .

$$\frac{G''}{G'} = tg(n\frac{\pi}{2})$$
$$G' \sim G'' \sim o^n$$



Figure 4 : Evolution de tangente delta en fonction de la température pour une vitesse de refroidissement de 2°C par minute

La courbe des modules élastiques montre un changement brusque à cette température de 121°C : le module varie selon la fréquence selon l'équation de Winter et Chambon avec un coefficient n de 0,37 pour les fréquences de 4 et 16 rd/s.



Figure 5: Evolution des modules pour un refroidissement à 2°C/mn

4. Influence de la vitesse de refroidissement sur l'évolution des modules

Nous avons mesuré pour différentes fréquences comprises entre 4 et 250 rd/s l'évolution des modules pendant le refroidissement.

Pour des vitesses de refroidissement plus élevées de 10, 18 et 35 °C par minute, l'utilisation de fréquences plus élevées n'a pas permis de mesurer un point de gel. Le tableau 3 montre la valeur de la température de paroi pour laquelle le module élastique vaut 10⁵ Pa. En comparant sur le tableau 3 cette température avec les valeurs de DSC, on constate un écart qui avec la augmente vitesse de refroidissement : l'échantillon d'épaisseur 1 mm refroidi présente probablement un gradient thermique dans l'épaisseur.

2°C/mn	122°C	120°C
10°C/mn	103°C	112°C
18°C/mn	93°C	
35°C/mn	77°C	104°C

Température

Vitesse refroidissement

Cristallisation DSC

Tableau 3 : Température de paroi pour différentes vitesses de refroidissement

Les courbes de la figure 6 montrent l'évolution du module élastique pour différentes conditions de refroidissement pour la fréquence de 25 rd/s.



Figure 6 : Evolution des modules pour différentes vitesses de refroidissement

Cette courbe montre que le module élastique d'un échantillon soumis à un gradient thermique dépend fortement de ce gradient : l'échantillon d'épaisseur 1 mm est non homogène en température. Par ailleurs, doit intervenir l'incidence de la vitesse de refroidissement sur les cinétiques de cristallisation. Dans le cas de l'injection, les vitesses atteignent plusieurs centaines de °C par seconde.

5. Conclusions et discussions

Notre dispositif a permis de reconstruire la courbe du module élastique lors d'un refroidissement à 2°C par minute. Les températures de transition observées sont corrélées avec celles obtenues en calorimétrie par DSC. En utilisant les mesures en DMA pour des échantillons solides, nous obtenons la courbe complète de l'évolution des modules lors d'un refroidissement suivi d'un chauffage. Ce dispositif ne permet pas de mesurer des modules supérieurs à 10⁶ Pa.

Un point de gel est mis en évidence pour les fréquences comprises entre 4 et 16 rd/s. Des fréquences plus basses permettraient de confirmer ce résultat : il est toutefois difficile de les effectuer en dessous de 0,1 rd/s compte tenu du gradient thermique qui existerait dans l'échantillon. Les fréquences plus élevées ne permettent pas de mesurer un point de gel.

Dans le cas du procédé d'injection, l'hétérogénéité du gradient de température met en évidence la formation d'une peau subissant un fort refroidissement et d'une zone de cœur pouvant subir des refroidissements plus modérés de l'ordre de grandeur de ceux mesurés dans le rhéomètre. La réponse viscoélastique de l'échantillon de matériau représente la contribution de ces différents effets.

Remerciements :

Les auteurs remercient Mme E. Pelous et Mrs N. Devaut et B. Monasse pour leurs aides dans les mesures calorimétriques.

Reférences bibliographiques : [1] Teh, J. W., Blom, H. P. et Rudin, A., *Polymer*, 35, 1680 (1994).

- [2] Boutahar, K., Carrot, C., Guillet, J. *Macromolecules*, 31, 1921-1929 (1998).
- [3] Nagatake, W., Takahashi, T., Masubuchi, Y., Takimoto, J. I., Koyama, K. *Polymer*, 41, 523-531 (2000).
- [4] Lin, Y.G., Mallin, D.T., G., Chien, J.C.W., Winter, H. H. *Macromolecules*, 24, 850-854 (1991).
- [5] Winter, H. H., Chambon, F. J. Rheol., 30, 367-382 (1986).