44ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie

Strasbourg 4,5 et 6 novembre 2009

Rhéologie
à toutes
les échelles

ACTES DU COLLOQUE

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

GFR

ecpm

44ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie

Strasbourg 4,5 et 6 novembre 2009

ACTES DU COLLOQUE

Le 44ème Colloque annuel du **Groupe Français de Rhéologie** qui se tiendra ***à Strasbourg du 4 au 6 novembre 2009*** sera l'occasion de faire le point sur les avancées spectaculaires qui ont été réalisées au cours des dernières années tant dans le domaine de la méthodologie expérimentale que dans la compréhension des relations entre structures et propriétés rhéologiques à différentes échelles spatiales et temporelles.

Les progrès dans le domaine de l'instrumentation permettent aujourd'hui de sonder la matière à des échelles encore inaccessibles récemment. Comme de nombreuses autres disciplines scientifiques, la rhéologie a pu bénéficier à plein de ces développements technologiques et on entend maintenant parler couramment de micro- voire de nano-rhéologie.

Pour ne citer que quelques exemples, les machines à force de type AFM permettent d'étudier les propriétés des polymères confinés au voisinage d'une surface, ou même de mesurer la force de rappel élastique d'une chaîne unique.

A une échelle différente, la réponse viscoélastique d'un globule rouge unique a pu être caractérisée et reliée à la structure cellulaire. D'autres méthodes comme la diffusion multiple de la lumière permettent d'obtenir des informations rhéologiques locales à hautes fréquences et sans perturber le système.

Dans le domaine des suspensions ou des milieux granulaires, le développement de techniques d'imagerie (ultrasonores, diffusion, RMN, etc ..) permettent de suivre la structure locale de l'écoulement.

Le 44ème colloque annuel du GFR mettra l'accent sur les progrès dans la caractérisation de la réponse rhéologique d'un système et ce à toutes les échelles. Il sera l'occasion de faire le point sur les derniers progrès réalisés grâce à la rhéologie dans notre compréhension des relations structure –propriétés dans les matériaux complexes tels que les émulsions, mousses, suspensions, gels, polymères, milieux granulaires, …

René MULLER

Comité scientifique

Michel BOUQUEY – ECPM, Strasbourg
Jean CANDAU – ISIS, Strasbourg
Philippe CASSAGNAU – ISTIL, Lyon 1
Philippe COUSSOT – LCPC, Marne la Vallée
Guy DELLA VALLE – INRA, Nantes
Nour Eddine EL BOUNIA - ARKEMA/Université Pau
Pierre FRANCOIS – IMFS, Strasbourg
Christian FRIEDRICH – FMF, Freiburg
Christian GAUTHIER – ICS, Strasbourg
Pascal HEBRAUD – IPCMS, Strasbourg
François LEQUEUX – ESPCI, Paris
Carlos MARQUES – ICS, Strasbourg
René MULLER – ECPM, Strasbourg
Rémi PERRIN – Soprema, Strasbourg
Alain PONTON – Université Diderot, Paris
Chau VO VAN – DOW, Rheinmünster

Comité d'organisation

Christine GUIBERT – UDS Congrès
Elodie BUCH - UDS Congrès
Pascal HEBRAUD – IPCMS
Karim BEKKOUR - IMFS
Pierre FRANCOIS – IMFS
Cyril LOUX - ECPM
Inès SOUILEM - ECPM
Jérôme RONDIN - ECPM
Michel BOUQUEY – ECPM

Coordination: René MULLER

PARTENAIRES DU COLLOQUE

TOTAL

EXPOSANTS

Conférences invitées

CONFERENCES INVITEES

	Pages
Structure et propriétés rhéologiques de suspensions de particules anisotropes. *Christophe BARAVIAN, LEMTA INPL Nancy*	**15 - 17**
Quelques expériences de rhéologie à une échelle submicrométrique *Christian FRETIGNY, ESPCI, Paris*	**19 - 21**
La vie secrète des fluides à seuil *P. Coussot, LCPC Marne la Vallée*	**23 - 26**
Cytoskeletal prestress controls the linear and non-linear rheology of living cells *Ben FABRY, Université d'Erlangen, Allemagne*	**27 - 30**

Structure et propriétés des suspensions de particules anisotropes

C. Baravian

LEMTA, Nancy Université, UMR CNRS 7563

Résumé : Nous discutons ici de l'organisation de suspensions de particules anisotropes très allongées (de type cylindre ou fibre) et très plates (de type disque). Nous montrons que des considérations géométriques assez simples permettent de prendre en compte l'organisation de ces particules dans l'espace, et en particulier de leur distance interparticulaire moyenne.

Mots-clé : suspensions concentrées, particules anisotropes.

1. Introduction

Lorsque l'on cherche à placer aléatoirement et en nombre croissant des particules anisotropes dans l'espace, nous sommes, dès des concentrations assez faibles, très limités sur les possibilités positionnelles et orientationnelles de celles-ci. Cette double contrainte sur la position et l'orientation est liée aux effets de volume exclu, initialement introduits par Onsager [1]. Nous pouvons distinguer essentiellement trois régimes de concentration dans ce type de milieu dépendant de l'espace disponible autour de la particule pour se mouvoir dans l'espace. Nous désignons par L le coté le plus grand de la particule (longueur de la fibre ou diamètre du disque) et par t sont plus petit coté (diamètre du cylindre ou épaisseur du disque. Nous calculons une fraction volumique ϕ_{sphere} de sphères entourant les particules. Elle est reliée à la fraction volumique $\phi_{particle}$ en particules par $\phi_{sphere} = \phi_{particle} \frac{\pi/6\,L^3}{particle\ volume}$, soit $\phi_{sphere} = \phi_{particle} \frac{\pi/6\,L^3}{\pi/4\,t^2 L} = \phi_{particle} \frac{2}{3}(L/t)^2$ pour des cylindres et $\phi_{sphere} = \phi_{particle} \frac{\pi/6\,L^3}{\pi/4\,tL^2} = \phi_{particle} \frac{2}{3} L/t$ pour des disques. Si ϕ_{sphere} est très petit devant l'unité, les particules s'orientent aléatoirement, c'est le régime dilué. Le régime semi-dilué concerne des domaines de concentration où ϕ_{sphere} est inférieur ou de l'ordre de l'unité. Le régime concentré est atteint lorsque $\phi_{sphere} > 1$.

Nous nous proposons de montrer ici comment l'on peut calculer la distance moyenne entre les particules par une approche géométrique simple, et ce depuis le régime très dilué jusqu'au régime très concentré.

L'hypothèse principale de notre approche est la considération que le système est à l'équilibre au sens thermodynamique du terme. Nous considérons en particulier que les principales forces mises en jeux dans ces suspensions, de nature électrostatique, hydrodynamique ou brownienne ont relaxé. Nous nous intéressons ainsi à des systèmes browniens, pour lesquels l'équilibre est atteint en un temps fini (mais qui peut être assez long dans le régime concentré). Pour un système composé de particules de tailles plus importantes, l'hypothèse sous-jacente d'ergoticité du milieu à l'échelle de mesure doit être vérifiée. Nous considérerons également que les particules sont en répulsion (éventuellement de cœur dur). Il est à noter que la nature ou l'intensité de cette répulsion importe peu sur l'organisation moyenne du milieu à l'équilibre tel que décrit ci-dessus.

2. Distances interparticulaires

Dans la limite du régime dilué, la distance moyenne entre les particules $\langle D \rangle_{iso}$ est calculée comme pour des particules sphériques $\langle D \rangle_{iso} / L = (\phi^* / \phi_{sphere})^{1/3}$ où ϕ^* désigne la fraction d'empilement maximum (de l'ordre de 0.74 pour des sphères). Lorsque les régimes semi-dilués, puis concentrés sont atteints, les orientations des particules ne sont plus aléatoires. La transformation géométrique proposée consiste alors à réduire la taille des sphères construites autours des particules dans la direction de l'anisotropie de l'objet. Nous obtenons alors un empilement d'ellipsoïdes allongés (prolate) pour des cylindres et d'ellipsoïdes aplatis (oblate) pour des disques (figure 1).

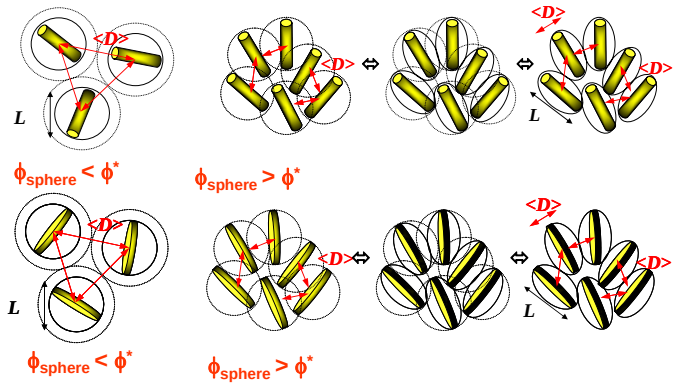


Figure 1 : Transformation géométrique des sphères construites autours des particules depuis le régime dilué jusqu'au régime concentré.

Dans la limite du régime très concentré, les particules sont très fortement alignées les unes par rapport aux autres, et la distance moyenne entre les particules devient de l'ordre du plus petit coté de l'ellipsoïde considéré autour des particules (figure 1). Nous avons alors dans cette limite $\langle D \rangle_{order}^{prolate} / L = (\phi^*/\phi_{sphere})^{1/2}$ pour des cylindres et $\langle D \rangle_{order}^{oblate} / L = \phi^*/\phi_{sphere}$ pour des disques.

Afin de décrire l'ensemble des distances interparticulaires depuis le régime dilué jusqu'au régime concentré, nous réalisons une moyenne harmonique entre ces deux limites : $1/\langle D \rangle = 1/\langle D \rangle_{iso} + 1/\langle D \rangle_{order}$. Ceci nous donne la relation 1a pour des cylindres et 1b pour des disques.

$$\frac{\langle D \rangle_{cylinder}}{L} = \frac{1}{\left(\frac{\phi_{sphere}}{\phi^*}\right)^{1/3} + \left(\frac{\phi_{sphere}}{\phi^*}\right)^{1/2}} \quad (1a)$$

$$\frac{\langle D \rangle_{disk}}{L} = \frac{1}{\left(\frac{\phi_{sphere}}{\phi^*}\right)^{1/3} + \left(\frac{\phi_{sphere}}{\phi^*}\right)} \quad (1b)$$

3. Confrontations expérimentales

Pour les particules allongées, nous considérons les Fd-virus (L=880nm, t=6nm) d'après Shultz et al [2], l'Imogolite (L=130nm, t=1.6nm) d'après Levitz et al. [3] et la Chitine (L=260nm, t=23nm) d'après Belamie et al [4]. Les particules 2D sont des particules d'argile (Beidelite et Nontronite) de longueur variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres de diamètre et de l'ordre du nanomètre d'épaisseur [5,6]. Les distances interparticulaires moyennes sont mesurées à partir des du facteur de structure obtenu par rayonnement synchrotron et dispersion de rayons X aux petits angles, exceptés les expériences sur les Fd-virus, réalisées par diffusion centrale de la lumière.

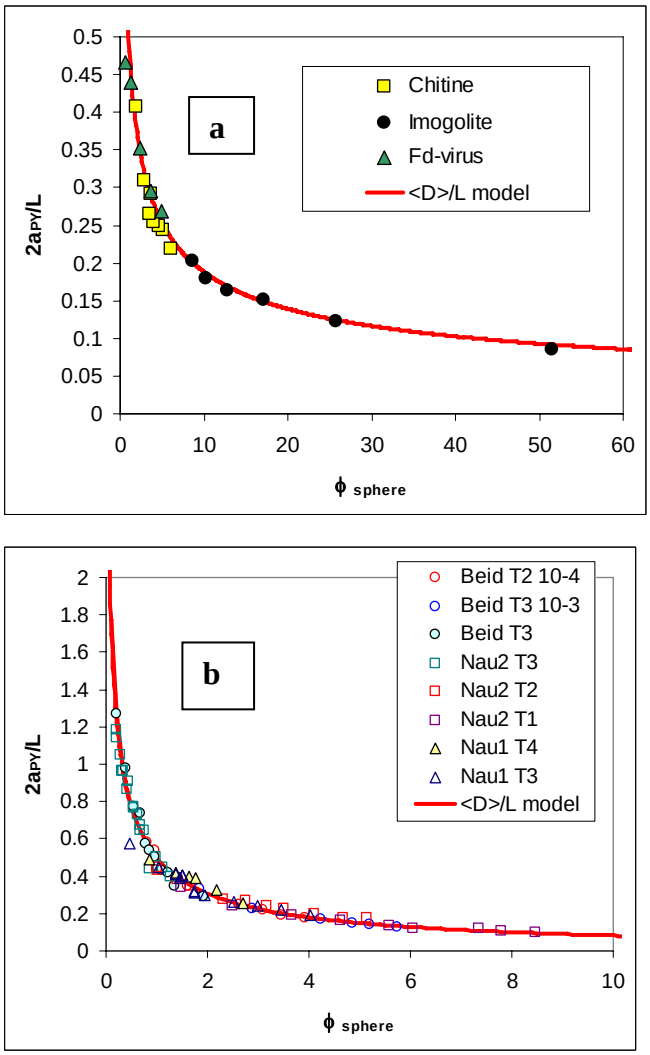


Figure 2 : Distances interpaticulaires en fonction de la fraction volumique sphérique pour différentes particules de type fibre (a) et disques (b). Les courbes continues correspondent à l'équation 1a pour la figure a) et à l'equation 1b pour la figure b) avec $\phi^* = 1$.

La figure 2 montre les résultats obtenus pour les particules de type fibre (2a) et de type disque (2b) où l'ordonnée représente la distance interparticulaire divisée par le plus grand coté de l'objet et l'abscisse la fraction volumique sphérique décrite dans l'introduction. Nous observons que l'ensemble des données expérimentales s'aligne sur deux courbes maîtresses.

La confrontation entre les équations (1) et les données expérimentales est tout à fait remarquable et montrent qu'en dehors des effets de volume exclu, il existe une réelle contrainte de nature purement géométrique influant

sur l'organisation de ces suspensions de particules anisotropes.

3. Remerciements

Cette étude a été financée par l'ANR Blanche ANISO.

4. Références

[1] Onsager L. (1949) The effect of shape on the interaction of colloidal particles. Am. NY Acad. Sci. 51, 627-659.

[2]Schultz S.Z., Maier E.E. and Weber R. Light scattering studies on solutions of charged rod-like fd-virus at very low ionic strength J. Chem. Phys 90 (1) 7-10 (1989)

[3] Levitz P., Zinsmeister M., Davidson P., Constantin D., and Poncelet O. Intermittent Brownian dynamics over a rigid strand: Heavily tailed relocation statistics in a simple geometry pre E 78, 030102 (2008)

[4] Belamie E., Davidson P., and Giraud-Guille M. M. Structure and Chirality of the Nematic Phase in r-Chitin Suspensions. J. Phys. Chem. B 108, 14991-15000 (2004).

[5] Michot L. J., Baravian C., Bihannic I., Maddi S., Moyne C., Duval J. F., Levitz P., Davidson P. (2009a) Sol-gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 2. Gel structure and mechanical properties. Langmuir. 25 127-139.

[6] Michot L. J., Paineau E., Bihannic I., Maddi S., Duval J. F., Baravian C., Davidson P., Levitz P. (2009b) Phase transitions in aqueous suspensions of size selected Nontronite NAu1. A structural and rheological study. Submitted to Clay Minerals.

Quelques expériences de rhéologie à une échelle submicrométrique

C. Fretigny

Physicochimie des Polymères et des Milieux Dispersés, CNRS UMR 7615, ESPCI,
10 rue Vauquelin 75231 Paris cedex 05

Résumé : La mesure des propriétés rhéologiques sur des dimensions submicrométriques demande la mise au point de méthodes non-conventionnelles. Dans cet exposé, plusieurs techniques développées au laboratoire seront présentées. Fondées sur l'utilisation d'un microscope à force atomique, sur la mécanique du démouillage d'un film ou sur l'analyse des fluctuations thermiques d'une interface, elles renseignent dans chaque cas sur les propriétés rhéologiques de la matière à petite échelle.

Mots-clé : Rhéologie, microscopie à force atomique, fluctuations thermiques, démouillage

1. Introduction

Dans de nombreux domaines techniques, on utilise des objets dont une taille caractéristique, au moins, est submicrométrique (NEMS, nanocharges renforçantes, films minces…). On se fonde aussi sur les propriétés d'interfaces dans les assemblages ou les revêtements par exemple. Dès lors, il est important de savoir si les propriétés mécaniques des matériaux confinés dans des régions de l'espace submicrométrique sont comparables à celles des mêmes matériaux massifs. Dès que la taille des domaines mis en jeu devient comparable à une taille intrinsèque de la matière, on peut en effet supposer qu'existeront des différences. Pour mesurer certains de ces effets, typiques en physique de la matière molle, nous avons mis au point quelques techniques de rhéologie non-conventionnelles qui seront décrits au cours de l'exposé.

2. Détermination du module viscoélastique en surface d'un élastomère

Les qualités d'adhésion ou de frottement des polymères dépendent fortement de leurs propriétés mécaniques au voisinage de la surface. Nous avons mis au point une technique de mesure du module viscoélastique d'élastomères dont la résolution spatiale est d'environ 1 μm^3 au voisinage de leur surface libre [1]. La méthode proposée est fondée sur la mesure de la *raideur latérale d'un contact* entre la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) et la surface de l'échantillon. Les résultats obtenus permettent de déduire le module complexe de matériaux sur un peu plus de 3 ordres de grandeur en fréquence (Figure 1). Ils ont aussi permis une description des mécanismes d'adhésion à une échelle suffisamment petite pour que la rugosité des surfaces n'intervienne pas.

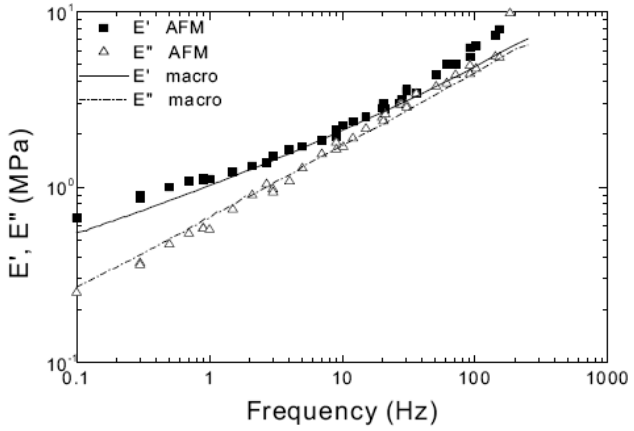


Figure 1 : Comparaison entre les modules de conservation et de perte d'un échantillon de polymère styrène-butadiène mesurés par AFM et par analyse mécanique sur un échantillon de taille centimétrique.

3. Module élastique de nanotubes (et nanofils) : rôle de la tension de surface

Pour mesurer les propriétés mécaniques de tubes ou de fils de diamètre submicrométrique, nous avons développé une technique utilisant la *résonance d'un cantilever AFM* dont la pointe est appuyée sur une portion suspendue de ces nanostructures [2]. Les résultats obtenus montrent, dans tous les cas étudiés, une augmentation très importante du module élastique apparent quand le diamètre des fils ou des tubes diminue (Figure 2). Nous avons attribué cet effet à la contribution de la tension de surface solide à la réponse mécanique qui devient

prépondérante sur la réponse volumique à petite échelle. Les dépendances observées sont en accord quantitatif avec cette interprétation.

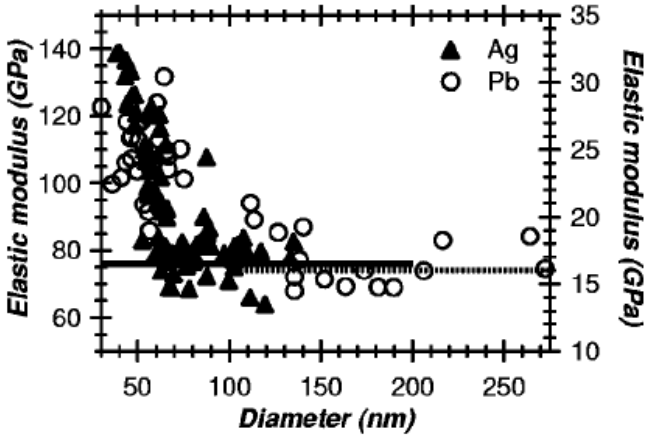


Figure 2 : Variations du module élastique de nanofils d'argent (à gauche) et de plomb (à doite) en fonction de leur diamètre. Les lignes horizontales représentent les valeurs de cette grandeur pour des échantillons massifs.

4. Effets coopératifs entre charges dans un élastomère renforcé étiré

La déformation des élastomères chargés constitue un problème mécanique dont la grande complexité est liée, entre autres, à la dispersion des charges, à la non linéarité de la réponse caoutchoutique et aux effets de confinement. Nous avons étudié le *champ de déplacement des charges* d'un élastomère renforcé modèle, chargé de sphères monodisperses de silice, étiré en géométrie uniaxiale par simple imagerie AFM [3]. Les résultats permettent de mesurer les hétérogénéités des champs élastiques dans l'échantillon. Ils montrent aussi un comportement collectif des charges qui s'organisent grossièrement perpendiculairement à la direction de traction (Figure 3). Cet effet, qui paraît général pour tous les systèmes dur/mous, devrait être pris en compte dans les modèles décrivant les grandes déformations de ce type de matériaux.

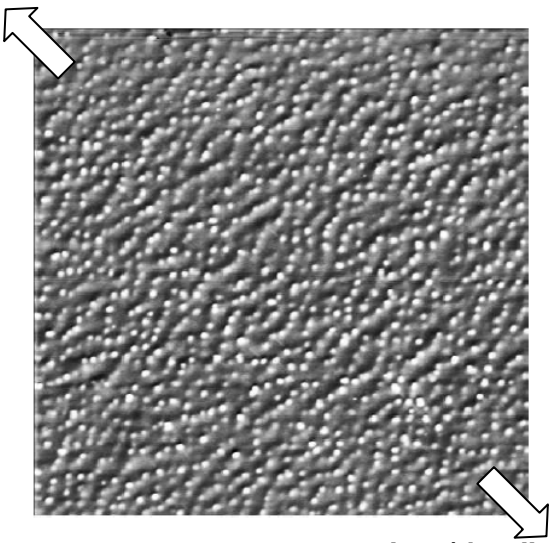


Figure 3 : Image AFM 7µm X 7µm d'un échantillon de polyethylacrylate chargé par des particules de silice sphérique de 85 nm de diamètre. L'échantillon est étiré suivant la diagonale descendante de l'image, des alignements sont visible suivant l'autre diagonale.

5. Viscoélastité des films de polymère d'épaisseur nanométrique : effet du confinement

Depuis quelques années, un débat sur l'effet du confinement sur la dynamique des macromolécules a focalisé le travail de nombreuses équipes sur la caractérisation d'éventuels décalages de la température de transition vitreuse de films ultra-minces. Nous avons souhaité sonder les propriétés des films sur un grand domaine de temps, en mesurant leur réponse viscoélastique en développant une *expérience de démouillage sur un substrat liquide* [4]. Les résultats montrent que, si le module au plateau n'est pas affecté par le confinement, la viscosité est fortement diminuée aux faibles épaisseurs, dès qu'elles deviennent comparables au rayon de giration des macromolécules (Figure 4). Nous interprétons ce phénomène en supposant que la densité d'enchevêtrements reste constante, mais que le taux d'enchevêtrements intermoléculaires diminue lorsque l'épaisseur devient comparable au rayon de giration des macromolécules.

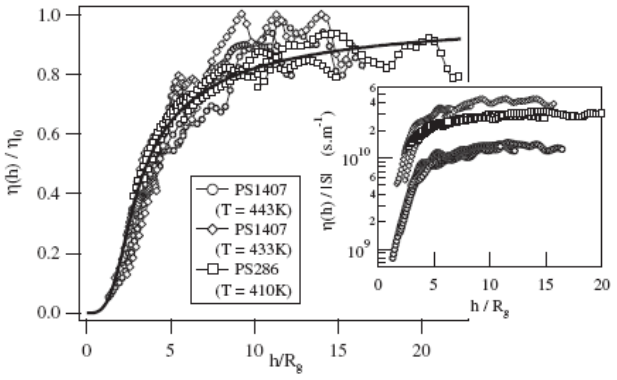


Figure 4 : Viscosité de films de polystyrène de différentes épaisseurs et de différentes masse, mesurées à deux températures. On obtient une courbe maîtresse quand les épaisseurs sont ramenées aux rayons de giration des molécules et quand la viscosité est rapportée à celle du polymère massif à la même température. L'insert montre l'importance de cette dernière loi d'échelle.

6. Fluctuations thermiques des surfaces : sollicitations faibles, hautes fréquences…

Grâce au théorème fluctuation-dissipation, les fluctuations thermiques des surfaces sont reliées à la susceptibilité mécanique locale. De nombreux travaux ont utilisé la diffusion de lumière pour mettre en évidence ces ondes thermiques. Malheureusement les petits signaux recueillis ne permettent pas l'étude de systèmes viscoélastiques ou peu complaisants sans l'ajout d'une excitation extérieure. Nous avons développé une technique permettant de mesurer les ondes excitées thermiquement sur de tels matériaux. La méthode est fondée sur l'analyse des *fluctuations de la déviation de la réflexion* d'un laser sur la surface de l'échantillon [5]. Nous avons ainsi mesuré la propagation d'ondes de surface sur des matériaux très divers, allant de fluides visqueux à des solides viscoélastiques. Dans chaque cas, les densités spectrales peuvent être reliées aux propriétés rhéologiques des matériaux dans une très large gamme de fréquences (0,1 à 10^5 Hz) (Figure 5). Par ailleurs, la technique nous a également permis de sonder la dynamique de vieillissement d'un système colloïdal vitreux. Nous avons ainsi pu mettre en évidence des hétérogénéités dynamiques se caractérisant par des évènements intermittents dans la zone sondée.

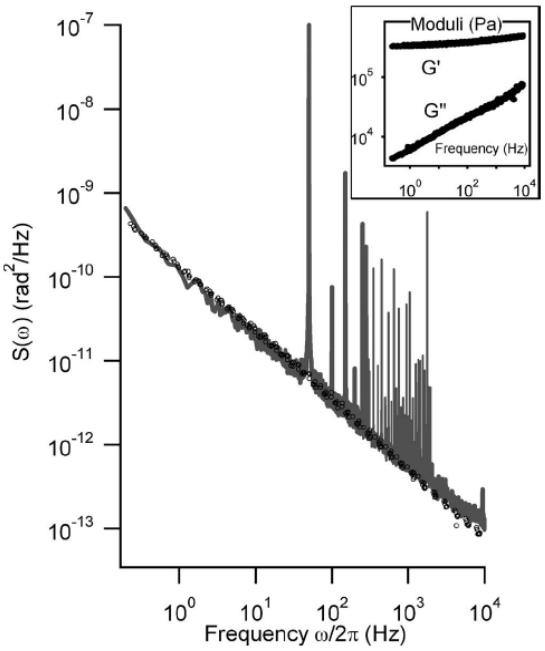


Figure 5 : Densité spectrale de fluctuation du signal de déflexion mesuré sur un échantillon de caoutchouc naturel. La ligne en pointillés représente le spectre calculé à partir du module viscoélastique mesuré sur un échantillon massif (montré en insert).

6. Remerciements

Je tiens à remercier les très nombreuses personnes qui ont fortement contribué au développement de ces travaux, et, en particulier, Charlotte Basire, Hugues Bodiguel, Stéphane Cuénot, Yann Le Diagon, François Lequeux et Laurence Talini

[1] Fretigny, C., Basire, C., Granier, V., *J. Appl. Phys.*, 82, 43-48 (1997). Basire, C., Fretigny, C., *Eur. Phys. J. AP*, 6, 323-329 (1999). *Tribology Lett*., 10, 189-193 (2001).

[2] Cuenot, S., Fretigny, C., Dumoustier-Champagne, S., Nysten, B., *J. Appl. Phys.* 95 5650-5655 (2003). *Phys. Rev. B*69, 165410 (2004).

[3] Le Diagon, Y., Mallarino, S., Fretigny, C., *Eur. Phys. J. E*, 22 77-83 (2007).

[4] Bodiguel, H., Fretigny, C., *Eur. Phys. J. E* 19 185–193 (2006). *Phys. Rev. Lett.* 97 266105-1 (2006). *Macromolecules* 40 7291-7298 (2007).

[5] Tay, A., Thibierge, C., Fournier, D., Fretigny, C., Lequeux, F., Monteux, C., Roger, J.-P., Talini, L., *Rev. Sci. Instr.* 79 103107 1-7 (2008). A. Mamane, Fretigny, C., Lequeux, F., Talini, L., *Eur. Phys. Lett.* (*soumis*)

La vie secrète des fluides à seuil

P. Coussot

LMSGC, Institut Navier, Université Paris-Est

Résumé : Le domaine des fluides à seuil, qui sont l'archétype du fluide non-newtonien, a fait l'objet de nombreux travaux en physique et en mécanique durant les quinze dernières années, qui permettent de se faire une idée un peu plus précise des difficultés et des nombreux challenges restants.

Mots-clé : Fluide à seuil, observations internes, effets locaux

1. Introduction

En rhéologie on s'est longtemps essentiellement intéressé au comportement des polymères, notamment leurs propriétés viscoélastiques, qui apparaissaient comme le symbole du caractère non-newtonien [1-2]. En parallèle un ensemble d'outils très puissants ont été mis en place [3-6] permettant de prédire correctement un certain nombre de propriétés mécaniques des polymères en fonction de leur structure et de ses évolutions en cours d'écoulement. Pourtant à l'origine de la création de la première société de rhéologie (Society of Rheology) aux Etats-Unis il y a l'observation de E.C. Bingham que certains matériaux ne s'écoulent qu'au-delà d'un seuil de contrainte [7]. Ainsi, dans ses fondations la rhéologie distinguait à juste titre le véritable archétype du fluide non-newtonien, le fluide à seuil, qui emprunte son comportement à celui d'un solide et celui d'un liquide. Les développements scientifiques dans ce domaine ont ensuite été très parcellaires pendant très longtemps, les travaux dans le domaine des polymères restant la base de la rhéologie. Depuis une dizaine d'années cependant un mouvement de plus grande ampleur semble s'être amorcé concernant la physique et la mécanique des « systèmes coincés », de la « matière solide molle », des suspensions concentrées, des mousses, des émulsions, des liens entre verres et pâtes, etc. Ce mouvement, est par exemple visible lorsqu'on regarde les évolutions des thématiques des mini-symposium des congrès internationaux de rhéologie (hors Royaume-Uni…), s'appuie en particulier sur l'utilisation de diverses techniques d'observation de la structure interne en cours d'écoulement (microscopie confocale, PIV, diffusion de neutrons aux petits angles, IRM, etc) qui renouvellent les approches jusque là essentiellement mécaniques. La France y joue un rôle particulièrement actif grâce à son « école de la matière molle », dont l'inspirateur (par son style et les domaines qu'il a abordés) est et restera probablement encore longtemps P. de Gennes, en dépit du fait que dans ce domaine sa contribution scientifique directe est relativement modeste. La thématique et les communications du congrès du Groupe Français de Rhéologie de cette année à Strasbourg constituent une illustration supplémentaire de ces propos.

Il reste que ce vaste domaine, encore assez mal cerné d'ailleurs, est a priori beaucoup plus complexe que celui des polymères et ne connaîtra pas aussi rapidement une issue favorable. En effet il est d'abord protéiforme : des matériaux de toutes sortes et de structures locales a priori très différentes sont concernés, qu'il ne sera pas facile d'unifier ou de classer. Ensuite il pose des problèmes significatifs du point de vue de la modélisation mécanique qui doit emprunter des outils à deux domaines (solides, fluides) qui n'utilisent naturellement pas les mêmes approches. Enfin les observations de la structure interne sont souvent beaucoup plus délicates qu'avec des polymères du fait de distributions granulométriques étendues, de matériaux non-transparents, ou de l'absence d'outils mathématiques ou physiques pour décrire les évolutions de structures aussi désordonnées en cours d'écoulement. Grâce à ces informations locales on découvre pourtant progressivement de nouvelles facettes de ces matériaux, que je me propose ici d'illustrer partiellement, et qui montrent à quel point ce champ scientifique reste ouvert.

2. Généralités

Les fluides à seuil apparaissent naturellement au premier abord comme intermédiaires entre des solides et des liquides. Du point de vue la physique ceci est troublant. En effet les solides sont composés d'éléments placés selon un arrangement donné, qui ne bougent que très légèrement autour de leur position d'équilibre. Lorsqu'on brise cet arrangement le matériau perd ses propriétés. Dans un liquide au contraire le désordre règne, les éléments peuvent sortir de leur position d'équilibre et

leurs propriétés ne sont pas modifiées par un réarrangement. Or avec les fluides à seuil nous avons affaire à des matériaux qui peuvent être solides sous un certain niveau de contrainte, et donc avoir un certain arrangement au sein duquel les éléments sont bloqués, et liquides au-delà d'une certaine contrainte, et donc avoir un arrangement indifférent et des éléments mobiles. Comment est-il possible de conjuguer, avec un seul matériau à température et pression constantes, l'ensemble de ces propriétés, que l'on suppose implicitement incompatibles en physique ? Comment est-il possible d'assurer une transition douce et réversible entre un régime liquide et un régime solide ?

En fait il faut se rendre à l'évidence, il s'agit là d'un état de la matière original, constitué d'éléments susceptibles de former un arrangement désordonné bloqué et donc d'apparence solide dans certaines conditions, et de se trouver dans un état liquide toujours désordonné lorsque l'on a fourni au système suffisamment d'énergie pour le débloquer. Cette approche a le mérite de rassembler dans un même champ scientifique une vaste classe de matériaux pour lesquels il est même possible de proposer l'équivalent d'un diagramme de phase [8], mais la très grande variété des systèmes concernés du point de vue de leur microstructure rend la généralisation de résultats quelconques encore délicates. Dans ce contexte la mécanique a un grand rôle à jouer car elle fournit les propriétés qui sont au cœur de la qualification et de la caractérisation des systèmes coincés en tant que tels.

Du point de vue de leurs propriétés mécaniques les fluides à seuil offrent cependant aussi beaucoup de challenges. Considérons par exemple le problème de la détermination du seuil de contrainte. Si, comme on le suppose en général, le fluide à seuil subit une transition douce du régime solide au régime liquide autour d'une contrainte donnée, cela signifie que sa courbe d'écoulement (τ vs $\dot{\gamma}$) présente, dans une représentation logarithmique, un plateau aux faibles gradients de vitesse. Sa viscosité apparente tend donc vers l'infini lorsque $\dot{\gamma} \to 0$. Pour détecter l'écoulement correspondant au premier état liquide juste au-delà de la contrainte seuil il faut donc pouvoir identifier l'écoulement d'un fluide de viscosité infinie, ce qui n'a évidemment pas de sens puisque le temps nécessaire au moindre mouvement tend aussi vers l'infini. En pratique on va donc naturellement se contenter d'essayer de détecter un écoulement sur un temps d'observation fini, ce qui implique que le seuil effectivement déterminé dépendra en partie de la procédure expérimentale. En outre le fait que la courbe d'écoulement ait la forme d'un plateau aux faibles gradients de vitesse implique qu'une faible erreur de mesure sur la contrainte effectivement appliquée au matériau peut conduire à une erreur de mesure importante sur le gradient de vitesse correspondant à cette contrainte. Cet effet est d'autant plus critique lorsque la distribution de contrainte n'est pas parfaitement homogène dans l'entrefer, ce qui est évidemment toujours le cas. Lorsque la contrainte apparente est proche du seuil le matériau peut alors s'écouler à des vitesses très différentes en différents endroits, voire être dans le régime solide dans certaines zones pour lesquelles la contrainte est juste en dessous du seuil et dans le régime liquide dans les autres zones. Ceci suggère que la détermination de la courbe d'écoulement est extrêmement incertaine à l'approche du plateau.

Tout ceci explique en particulier les doutes émis par certains [9] sur l'existence du seuil car les mesures à faible vitesse sur des temps longs sont facilement affectés par des artefacts de mesure tels que le séchage, le glissement aux parois, ou d'autres effets évoqués plus loin. En outre le critère de décision sur l'occurrence d'un écoulement reste une notion délicate, on peut facilement confondre un phénomène de fluage dans le régime solide avec un écoulement dans le régime liquide à faible vitesse.

3. Observations internes

En fait ces effets de localisation éventuelle du cisaillement sont inhérents au comportement d'un fluide à seuil mais du point de vue de la mécanique des solides ils ne sont absolument pas inattendus. Bien au contraire pour des matériaux plastiques on s'attend au-delà de la contrainte critique à obtenir un cisaillement localisé autour d'une surface particulière au sein du matériau. Or les matériaux plastiques semblent les matériaux solides les plus proches des fluides à seuil. Ceci incite à étudier plus précisément le champ de vitesse au sein des fluides à seuil en cours d'écoulement et notamment à l'approche du seuil d'écoulement pour mieux apprécier l'importance des effets de localisation.

Les premières observations de ce type ont été réalisées au Laboratoire de Rhéologie dans les années 1990. A. Magnin et J.M. Piau [10] ont suivi des marques tracées sur le bord d'échantillons de gels de Carbopol. Ils ont pu observer des effets de glissement mais aussi ont détecté, au sein de ces fluides à seuil apparemment simples, d'étranges phénomènes de fracturation à de très faibles gradients de vitesse apparents. Les observations suivantes sont issues des travaux de F. Pignon [11] : à l'aide d'un marquage à l'intérieur même du matériau transparent il a clairement montré qu'une suspension de Laponite ne s'écoule de manière homogène dans une géométrie cône-plan qu'au-delà d'un gradient de vitesse apparent.

De telles observations ont pu ensuite être menées de manière plus systématique à l'aide de dispositifs insérés dans des IRM [12]. D'après les travaux réalisés au LMSGC-Navier, qui s'est tout particulièrement concentré sur des fluides à seuil, il apparaît que certains matériaux (gels de Carbopol, mousses, émulsions simples) ont un comportement à seuil très proche de celui supposé habituellement en théorie, et notamment bien représenté par le modèle de Herschel-Bulkley. Il subsiste seulement une région incertaine, le « Triangle des Bermudes » des fluides à seuil, située en dessous d'un gradient de vitesse relativement faible (de l'ordre de $0.01\,s^{-1}$ ou $0.1\,s^{-1}$) dans laquelle il semble se produire des phénomènes plus complexes [13], que les appareils de mesure actuels ne permettent pas de préciser, mais qui tend à confirmer les effets observés par Magnin et Piau [10]. Le point commun de ces fluides à seuil « simples » semble être que ce sont des systèmes coincés « répulsifs », dans lesquels le coincement provient essentiellement de la gêne spatiale des différents éléments les uns avec les autres.

En revanche pour les suspensions colloïdales attractives (ciment, argile, gel de silice, émulsion chargée, etc) on n'observe aucun écoulement stable en dessous d'un gradient de vitesse critique : en régime permanent le matériau passe donc du régime solide à un régime liquide à un gradient relativement élevé (typiquement supérieur à $1\,s^{-1}$ ou $10\,s^{-1}$) [14]. Cela implique en particulier que si l'on impose un gradient apparent inférieur à cette valeur critique le système développe des bandes de cisaillement alternant régime solide et régime liquide à fort gradient [15]. On a aussi montré que cet effet était intimement lié à des évolutions temporelles du comportement du matériau, autrement dit sa thixotropie [16-17]. Le point commun des matériaux qui donnent lieu à ces comportements semble être que leur structure coincée tire son origine de liens attractifs entre les éléments, donnant ainsi lieu à une structure susceptible de se briser et de se reformer, plus ou moins rapidement.

En dépit de quelques tentatives anciennes et plus récentes la modélisation rhéophysique de ces effets (sur un mode analogue à celle des polymères) reste un domaine très ouvert. Différents modèles dits « structurels » car ils impliquent au moins une nouvelle variable qui décrit l'état instantanée de la structure, ont été proposés mais l'incertitude majeure reste le lien entre cette variable et une mesure physique sur le matériau.

4. Ecoulements complexes

La modélisation des écoulements complexes de fluides à seuil (on suppose ici un comportement de fluide à seuil simple) constitue aussi un champ de recherche à part entière, notamment du fait des difficultés liées à la coexistence d'un régime solide et d'un régime liquide. Cependant on peut très souvent prédire le seuil des dépôts de pâtes formés après l'arrêt d'un écoulement à partir d'approches simplifiées (voir [18]).

En ce qui concerne les écoulements complexes il est remarquable de constater que quel que soit la géométrie (extrusion, écrassement, déplacement d'une bille, écoulement à travers un milieu poreux) la force ou le gradient de pression à fournir en fonction de la vitesse moyenne d'écoulement suit une loi formellement analogue au modèle de Herschel-Bulkley, i.e. un terme seuil auquel s'ajoute un terme augmentant avec la vitesse. Il y a donc, pour un fluide à seuil, une certaine universalité du comportement apparent à seuil quelles que soient les conditions aux limites de l'écoulement. Reste que les paramètres de chacune des lois correspondantes sont pour l'instant essentiellement déterminés de manière empirique…

5. Fluide à seuil et interface solide

Un dernier domaine quasiment inexploré jusqu'ici est celui des fluides à seuil aux interfaces. Pourtant de nombreuses applications pratiques mettent en jeu l'étalement en fine couche d'une pâte (cosmétiques), l'adhésion d'une pâte entre deux surfaces solides (collage, céramiques, mortiers), l'évolution d'une pâte en cours de séchage (boues), le nettoyage de pâtes sur des outils (agro-alimentaire), etc. On peut facilement décrire l'écoulement d'un fluide à seuil simple sur une surface solide mais on montrera que différents effets doivent alors être pris en compte, qui perturbent sérieusement la simple analyse par la mécanique des milieux continus et ont des conséquences inattendues : le glissement aux parois, les effets « non-locaux » et la variation de la surface de contact. On montrera quelques résultats de travaux préliminaires dans le domaine de l'adhésion de fluides à seuil sur des surfaces solides.

Références

[1] B.D. Coleman, H. Markowitz, and W. Noll, *Viscometric flows of non-Newtonian Fluids* (Springer Verlag, Berlin, 1966)

[2] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, An introduction to rheology (Elsevier, 1989)

[3] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry* (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953)

[4] P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics* (Cornel Univ. Press, Ithaca, 1979)

[5] M. Doi, and S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics* (Oxford Science Publ., 1988)

[6] R.B. Bird, R.C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids* (John Wiley & Sons, New York, 1977)

[7] E.C. Bingham, *Fluidity and plasticity* (McGrawHill, 1922)

[8] A.J. Liu, and S.R. Nagel, *Jamming and Rheology* (Taylor and Francis, New York, 2001)

[9] H.A. Barnes and K. Walters, The yield stress myth, *Rheologica Acta*, 24, 323 (1985)

[10] Magnin, A., and J.M. Piau, "Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel", *J. Non-Newtonian Fluid. Mech.*, 36, 85-108 (1990).

[11] Pignon, F., A. Magnin, and J.M. Piau, "Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: identification of flow regimes and rheometric consequences", *J. Rheol.*, 40, 573-587 (1996).

[12] P.T. Callaghan, Rheo-NMR and velocity imaging, *Current Opinion in Colloid Interface*, 11, 13 (2006)

[13] P. Coussot, L. Tocquer, C. Lanos, G. Ovarlez, Macroscopic vs local rheology of yield stress fluids; à paraître dans *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* (2009)

[14] Coussot, P., Raynaud, J.S., Bertrand, F., Moucheront, P., Guilbaud, J.P., Huynh, H.T., Jarny, S., and Lesueur, D. 2002. Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials. *Physical Review Letters*, 88, 218301.

[15] G. Ovarlez, S. Rodts, X. Chateau, P. Coussot, Phenomenology and physical origin of shear-localization and shear-banding in complex fluids, à paraître dans *Rheologica Acta* (2009)

[16] Coussot, P., Nguyen, Q.D., Huynh, H.T., and Bonn, D., 2002. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology*, 46, 573-589.

[17] Roussel, N., R. Le Roy, and P. Coussot, 2004. Test of a thixotropy model by comparison with local and macroscopic flow properties, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 117, 85-95.

[18] P. Coussot, *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials* (Wiley, 2005)

Cytoskeletal prestress controls the linear and non-linear rheology of living cells

P. Kollmannsberger, C. Mierke and B. Fabry

Department of Physics, University of Erlangen, D-91052 Erlangen, Germany

Abstract : The linear rheology of adherent cells is characterized by a power-law creep or stress relaxation response, and proportionality between stiffness and internal prestress. It is unknown whether these observations hold in the physiologically relevant nonlinear regime. We used magnetic tweezers microrheology to measure the time- and force-dependent nonlinear creep response of adherent cells. Cell deformations in response to a stepwise increasing force applied to cytoskeletally bound magnetic beads were analyzed with a nonlinear superposition approach. The creep response followed a weak power law regardless of force. Stiffness and power law exponent both increased with force, indicating stress stiffening as well as fluidization of the cytoskeleton. Softer cells showed a more pronounced stress stiffening, which is quantitatively explained by their smaller internal prestress. Stiffer and more elastic cells showed a more pronounced force-induced fluidization, consistent with predictions from soft glassy rheology. These results demonstrate that cells control both their linear and nonlinear mechanical properties by modulating their internal mechanical tension.

Keywords: Microrheology, cell mechanics, cytoskeleton, magnetic tweezers, creep

1. Introduction

Experimental advances in microrheology during the past years revealed that the rheology of living cells can be summarized by a few simple empirical relationships [1–5]. Accordingly, the linear creep response $J(t)$ and dynamic shear modulus $G(\omega)$ under small deformations follow a weak power law over several orders of magnitude in time or frequency [6]. This timescale-invariance has inspired the notion of cells as soft glassy matter close to a glass transition, much like other soft disordered materials with power law moduli, such as foams, slurries or colloids [3]. The rheology of these materials can be described with a model that links the macroscopic flow of the system to microscopic rearrangements of its elements [7]. The Soft Glassy Rheology (SGR) framework captures not only the linear power law rheology of cells, but qualitatively predicts other observations like the fluidization and recovery of the shear modulus following a transient stretch [8]. SGR does not, however, account for another important empirical law of cell mechanics: stiffness increases linearly with mechanical stress in the cell, as observed under pharmacological modulation of cytoskeletal prestress and simultaneous measurement of the linear shear modulus [9].

The increase of stiffness with contractile prestress as well as the power-law viscoelastic moduli have been characterized using linear microrheology. However, the large forces and deformations that cells experience under physiological conditions in the living organism often exceed the linear regime [10]. Simultaneous measurements of time- and force-dependent nonlinear properties would be necessary to understand how soft glassy properties on the one hand and stress stiffening on the other contribute to the nonlinear rheology of cells. In this letter, we report direct measurements of the microrheological creep response of living cells in the nonlinear regime.

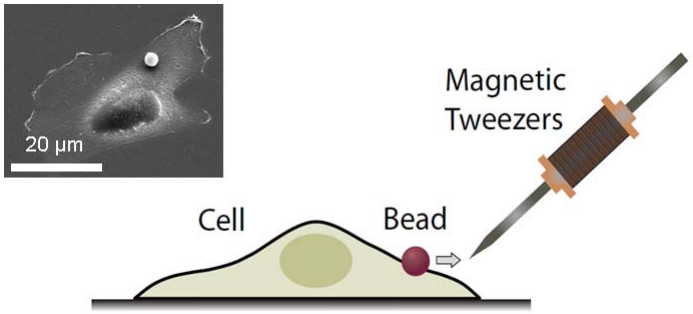


Figure 1 : The gradient force generated by Magnetic Tweezers acts on superparamagnetic beads coated with fibronectin which are bound to the cytoskeleton of adherent cells via integrin receptors. Inset: SEM image of a fibroblast with a 4.5 µm bead (arrow) bound to its surface.

2. Materials and Methods

To measure the creep response, we used a magnetic tweezers setup as described in [11] that was optimized for applying high forces in the nN-range to magnetic beads bound to living cells (Fig. 1). Superparamagnetic 4.5 µm beads (Dynal, Invitrogen) were coated with fibronectin (FN) (100 µg/ml, Roche Diagnostics). Prior to measurements, the FN-coated beads were sonicated, added to the cells and incubated for 30 min. Seven different cell lines were measured (mouse embryonal fibroblasts, NIH 3T3 mouse fibroblasts, F9 mouse embryonic carcinoma cells, MeWo human fibroblast-like cells, and MDA-MB231, 786-O and A125 human epithelial cancer cells). A single force step or a staircase-like increasing force was applied for 10 seconds. The resulting bead displacement d(t) was determined from images recorded with a CCD-camera (Orca-ER, Hamamatsu) at a rate of 40 frames/s. Bead displacements during 10 seconds prior to force application were also measured to correct for stage drift, cell migration and directed bead motion during measurements.

3. Results

3.1 Power law creep response

Bead displacement $d(t)$ during a constant force pulse f_0 followed a weak power law, $d(t) \propto t^{\beta}$. This power-law time dependence was independent of the applied force magnitude. We estimate the typical strain $\gamma(t)$ as the displacement $d(t)$ divided by the bead radius r, and the typical stress σ as the applied force divided by the bead cross-sectional area, r^2. The creep compliance $J(t)$ in units Pa^{-1} is then given by $d(t)/f$ times a constant geometric factor $r_0 \approx 7.1$ µm and is fit to the equation

$$J(t) = J_0 \, (t/t_0)^{\beta} \qquad (1)$$

with time normalized to $t_0 = 1$ s. The power-law exponent β characterizes the time-dependent viscoelastic properties and was between 0.1 and 0.5, where $\beta = 0$ corresponds to an elastic solid and $\beta = 1$ to a viscous fluid. The inverse of the prefactor, $1/J_0$, is equivalent to a differential shear modulus K_0 at time $t = 1$ s. The creep response to force steps of different magnitude always followed a power law. J_0 decreased with force, indicating stress stiffening and the breakdown of linear superposition.

3.2 Stress stiffening

In order to quantify the force dependence of the creep response, a staircase-like sequence of increasing force steps was applied. The displacement after the n-th force step at time t_n was fit to a superposition of creep processes,

$$\gamma(t \geq t_n) = \gamma(t_n) + \sum_{i=0}^{n} \left[J_\sigma(t - t_i) - J_\sigma(t_n - t_i) \right] \sigma_i, \quad (2)$$

with a response function $J(t)$ that depends not only on time but also on the currently applied total force:

$$J_\sigma(t) = J_0(\sigma) \, (t/t_0)^{\beta(\sigma)} \, . \qquad (3)$$

Stress stiffening (increase of $1/J_0$ with force) as well as fluidization (increase of β with force) were observed in all cell types. Fibroblasts were on average stiffer but showed less stress stiffening compared to epithelial cells.
To quantify the relationship between stiffness and stress stiffening, data from all experiments were pooled and binned by stiffness. The stiffest and most elastic cells showed the smallest amount of stress stiffening (Fig. 2).

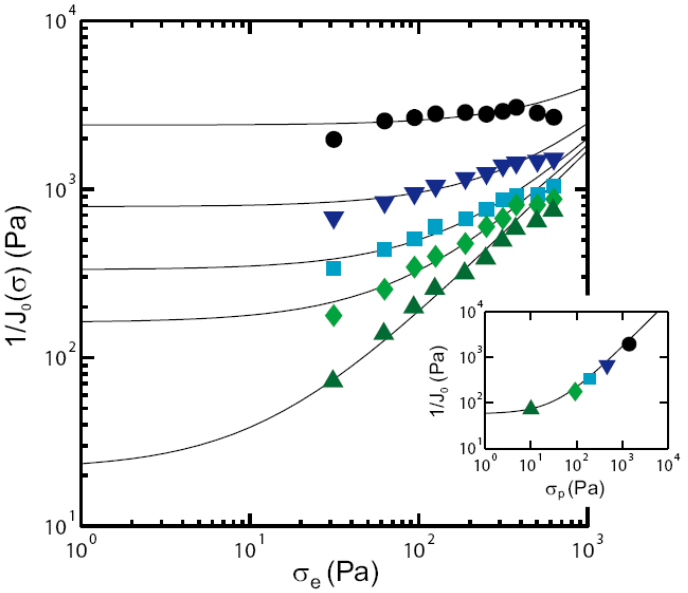


Figure 2 : Stiffness versus applied stress, binned by the stiffness at the smallest force (n = 395). Stiff cells show less stress stiffening compared to soft cells. Black lines: fit to eq. (4) with parameters $a = 1.68$ and $K_0' = 5$ Pa, and prestress as free parameter. Inset: Measured initial stiffness vs. prestress for the same data. Solid line: rediction by eq. (4).

In the following, we argue that different degrees of stiffening are caused by different levels of prestress in the cell. We assume that the total mechanical stress in the cytoskeleton is the sum of active (myosin-generated) internal prestress and passive external stress. Furthermore, we assume that the linear relationship between the differential stiffness K_0 and cytoskeletal stress, which has been previously reported for smooth muscle cells [9] and reconstituted actin networks [12], is a universal property and also holds in the cell lines tested here. K_0 can then be expressed as

$$K'(\sigma) = \frac{d\sigma}{d\gamma} = K_0' + a(\sigma_p + \sigma_e), \qquad (4)$$

where the unitless constant a characterizes the dependence of stiffness on stress, and K_0' denotes the linear stiffness around the force-free state. Integration yields an exponential stress-strain relationship, as known for whole cells, reconstituted cytoskeletal networks and many other biological tissues [10, 12, 13].

We fitted the force-stiffness curves in Fig. 2(a) to eq. (4) and found that the different degrees of stiffening are explained solely by prestress. Accordingly, stiff cells have a more prestressed cytoskeleton, therefore the relative increase of mechanical tension and resulting stress stiffening due to external forcing is smaller than for soft cells. The values of prestress obtained from the fit are proportional to the average measured stiffness at the smallest force (Fig. 2, inset). The fit yields prestress values of up to 1500 Pa, which is in agreement with the maximum traction stress cells exert onto their substrate [9]. K_0' corresponds to the stiffness of the unstressed and prestress-free cell. Interestingly, the value of 5 Pa for K_0' obtained from the fit is similar to the linear shear modulus of crosslinked actin networks [12].

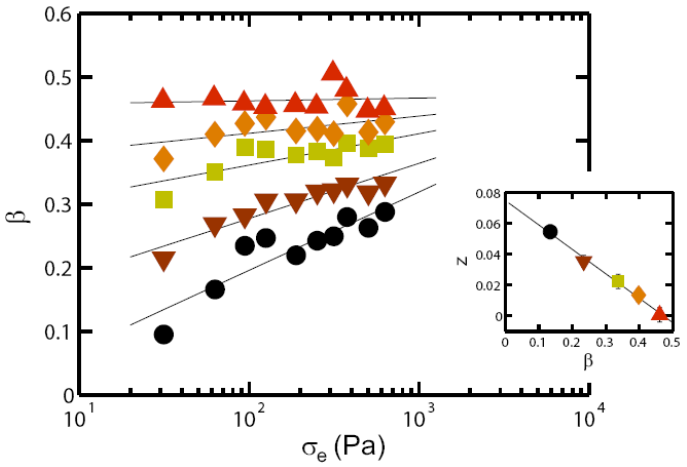


Figure 3 : Power law exponent vs. applied stress. Data for all cell lines are binned by the exponent at the smallest force (n = 395). Elastic cells (small β) show a higher amount of fluidization in response to force application compared to fluid cells (large β). Inset: The amount of fluidization, or slope of the solid black lines, z, decreases linearly with the initial exponent.

3.2 Fluidization

The power law exponent β increased during force application, indicating force-induced fluidization and rupture events (Fig. 3). Cells with more solid-like behaviour (small β) showed the most pronounced fluidization, whereas cells that were initially more fluid-like (large β) showed no further increase of during creep.

Stiffness and β are not independent, but are related via a master equation [3]. This means that more contractile cells (higher prestress) are not only stiffer, they also display a smaller power law exponent and hence more solid-like properties compared to less contractile cells. Cellular prestress plays again a central role as it determines the sensitivity of the cytoskeletal structure to external stress.

These data suggest that the force dependence of stiffness and power law exponent is coupled to the level of internal stress in the cell. Furthermore, the amount of actomyosin-generated prestress sets the position of the cell on the exponential stress-strain curve and thereby determines the differential stiffness.

4. Discussion

Various mechanisms have been proposed as the structural origin of the stress-strain relationship. The most generic explanation for nonlinear elasticity in filamentous materials such as cytoskeletal networks is the geometrical recruitment of initially sloppy fibers which leads to an increase in stiffness with increasing strain [10, 15]. In addition, prestressed fibers resist bending with a force proportional to their prestress, giving rise to a tension-dependent stiffness – a concept known as "tensegrity" [16]. On the molecular scale, the entropic elasticity of individual semiflexible filaments leads to a nonlinear force-extension curve and a stiffness that scales with tension as $\omega^{3/2}$ [17]. Additional contributions by enthalpic stretching account for linear stress stiffening observed in semiflexible filament networks [18].

Time-dependent or dissipative properties of such networks can be accounted for by a combination of entropic elasticity with dynamic unbinding or unfolding of crosslinks [19–21]. Power-law viscoelasticity indicates, however, that elastic and dissipative properties share a common underlying mechanism [3]. The SGR framework [7] suggests a structural origin in soft glassy materials: macroscopic viscous properties arise from microscopic yielding of elastic elements, and the power law exponent is a measure for the rate of energy dissipation due to yield events. Since β is also coupled to the internal prestress in cells, the interaction of actin and myosin as the origin of cellular prestress lends itself as a plausible candidate for the microscopic dynamics in the SGR framework.

In smooth muscle cells, the more solid-like behavior under high prestress arises from reduced actomyosin cycling and energy dissipation due to a strongly bound latch state of actin and myosin [22]. This may apply to other contractile cells as well since they use the same mechanism of force generation. Under external force application, these actin-myosin bonds store elastic

energy, which increases their yielding probability. Force-induced rupture then leads to fluidization and increased dissipation, as seen by an increase of β. In cells with small prestress, on the contrary, the cytoskeleton flows in response to externally imposed stress, manifest in a large but force-independent β. A similar dependence of fluidization on the power-law exponent was found by measuring the reponse of cells to a transient mechanical stretch [8]: solid-like cells are fluidized more than fluid-like cells.

5. Conclusion

In summary, we show that the elastic and dissipative mechanical properties of living cells in the physiologically relevant nonlinear regime of large forces and deformations are coupled to the active cytoskeletal prestress. The interaction of actin and myosin as the origin of active prestress plays a central role in regulating cell mechanical properties. By adjusting the myosin motor activity, the cell is not only able to modulate its stiffness and fluidity, it also controls the degree of stress stiffening and fluidization in response to large external forces. Based on these results, we conclude that SGR [7] together with the sliding filament model of acto-myosin interaction [23] and the nonlinear elasticity of semiflexible filament networks builds a comprehensive foundation for a quantitative model of cell mechanics.

Literature

[1] A. R. Bausch, F. Ziemann, A. A. Boulbitch, K. Jacobson, and E. Sackmann, Biophys J 75, 2038 (1998).

[2] S. Yamada, D. Wirtz, and S. C. Kuo, Biophys J 78, 1736 (2000).

[3] B. Fabry, G. N. Maksym, J. P. Butler, M. Glogauer, D. Navajas, and J. J. Fredberg, Phys Rev Lett 87, 148102 (2001).

[4] J. Alcaraz, L. Buscemi, M. Grabulosa, X. Trepat, B. Fabry, R. Farr, and D. Navajas, Biophys J 84, 2071 (2003).

[5] X. Trepat, G. Lenormand, and J. J. Fredberg, Soft Matter 4, 1750 (2008).

[6] B. D. Hoffman, G. Massiera, K. M. V. Citters, and J. C. Crocker, Proc Natl Acad Sci U S A 103, 10259 (2006).

[7] P. Sollich, F. Lequeux, P. H´ebraud, and M. E. Cates, Phys. Rev. Lett. 78, 2020 (1997).

[8] X. Trepat, L. Deng, S. S. An, D. Navajas, D. J. Tschumperlin, W. T. Gerthoffer, J. P. Butler, and J. J. Fredberg, Nature 447, 592 (2007).

[9] N.Wang, K. Naruse, D. Stamenovi´c, J. J. Fredberg, S. M. Mijailovich, I. M. Toli´c-Norrelykke, T. Polte, R. Mannix, and D. E. Ingber, Proc Natl Acad Sci U S A 98, 7765 (2001).

[10] Y. C. Fung, Mechanical Properties of Living Tissues (Springer-Verlag New York, Inc., 1993).

[11] P. Kollmannsberger and B. Fabry, Rev Sci Instrum 78, 114301 (2007).

[12] M. L. Gardel, F. Nakamura, J. Hartwig, J. C. Crocker, T. P. Stossel, and D. A. Weitz, Phys Rev Lett 96, 088102 (2006).

[13] P. Fern`andez and A. Ott, Phys Rev Lett 100, 238102 (2008).

[14] D. Stamenovi´c, B. Suki, B. Fabry, N. Wang, and J. J. Fredberg, J Appl Physiol 96, 1600 (2004).

[15] P. R. Onck, T. Koeman, T. van Dillen, and E. van der Giessen, Phys Rev Lett 95, 178102 (2005).

[16] N. Wang, J. P. Butler, and D. E. Ingber, Science 260, 1124 (1993).

[17] F.C. MacKintosh, J. Kas, and P.A. Janmey, Phys Rev Lett 75, 4425 (1995).

[18] C. Storm, J. J. Pastore, F. C. MacKintosh, T. C. Lubensky, and P. A. Janmey, Nature 435, 191 (2005).

[19] B. A. DiDonna and A. J. Levine, Phys Rev Lett 97, 068104 (2006).

[20] C. Semmrich, T. Storz, J. Glaser, R. Merkel, A. R. Bausch, and K. Kroy, Proc Natl Acad Sci U S A 104, 20199 (2007).

[21] O. Lieleg, M. M. A. E. Claessens, Y. Luan, and A. R. Bausch, Phys Rev Lett 101, 108101 (2008).

[22] J. J. Fredberg, K. A. Jones, M. Nathan, S. Raboudi, Y. S. Prakash, S. A. Shore, J. P. Butler, and G. C. Sieck, J Appl Physiol 81, 2703 (1996).

[23] A. F. Huxley and R. M. Simmons, Nature 233, 533 (1971).

Communications orales

COMMUNICATIONS ORALES

N°	Titre - Auteurs	Pages
1	*Caractérisation rhéologique de bitumes 70/100 utilisé comme matrice de confinement de déchets radioactifs. M. Mouazen, A. Poulesquen et B. Vergnes*	**37- 40**
2	*Ecoulement de suspensions granulaires sur un plan incliné. C.Bonnoit, E. Clément, A. Lindner*	**41- 44**
3	*Lubrication du mouvement de matériaux à base cimentaire en contact avec une paroi métallique au moyen d'une technique de polarisation électrique. V. H. Hoang, Y. Melinge et C. Lanos*	**45 - 48**
4	*Rhéologie(plasticité) et blocage (« jamming ») des granulaires secs. N.Rivier*	**49 - 54**
5	*Rheoology of Sand and Sound Emission: to boom or not to boom. P. Mills et F. Chevoir*	**55 - 58**
6	*Propriétés rhéologiques de « polymères supramoléculaires » : mise en évidence de bandes de cisaillement et fluidisation sous contrainte. G.Ducouret, L. Bouteiller, L. Talini et F. Lequeux*	**59 - 62**
7	*(Dé)structuration sous écoulement d'un cristal liquide lamellaire. Y. Auffret, D.C.D. Roux, N. El Kissi, F. Caton, D.E. Dunstan, Pignot-Paintrand, Y. Nishiyama, C. Rochas*	**63 - 66**
8	*Structuration de gels de noir de carbone confinés sous cisaillement.. V.Grenard, N. Taberlet et S. Manneville*	**67 - 70**
9	*Essais d'extraction et microtomographie X pour analyser les contacts fibre-fibre et leur micromécanique dans les suspensions concentrées de fibres. O.Guiraud, L. Orgéas, P.J.J. Dumont et D. Favier*	**71 - 74**
10	*Viscoélasticité des polymères linéaires enchevêtrés polymoléculaires : étude de lois de comportement par mesures de champs d'écoulement. R.Valette, G. Boukellal, A. Durin et J.F. Agassant*	**75 - 78**
11	*Morphologie et rhéologie de mélanges de polymères immiscibles compatibilisés par ajout d'un copolymère ou chargés de nanoparticules. I. Labaume, P. Médéric, J. Huitric et T. Aubry*	**79 - 82**

12 *Les simulations de dynamique moléculaire comme outil pour une meilleure compréhension de la physique locale du contact normal et tangentiel. M.Solar, C. Gauthier, H. Meyer, C. Fond, O.Benzerara, H. Pelletier, J. Baschnagel et R.Schirrer* **83 - 86**

13 *Counterion Effect on Wormlike Micellar Solutions: A Rheometry and Diffusing Wave Spectroscopy Study. C.Oelschlaeger, F. Scheffold et N. Willenbacher* **87 - 90**

14 *Vers une description microstructurale du mélange. G.Maîtrejean, A. Ammar et F. Chinesta* **91 - 94**

15 *Modélisation d'un nouveau type de mélangeur. C. Loux, R. Muller, M. Bouquey et G. Bouchet* **95 - 98**

16 *Détermination de la viscosité par mesure de force de traction. M.H. Noël, H. Auradou, B. Semin et J.P. Hulin* **99 - 102**

17 *Viscoélasticité linéaire de nanotubes de carbone dispersés dans une matrice PDMS. S. Marceau, P. Dubois, R. Fulchiron et P. Cassagnau* **103**

18 *Analyse rhéologique et morphologique de la dispersion de nanocharges dans les plastisols de PVC. A. Gueye, C. Barrès et J. Duchet-Rumeau* **105**

19 *Mécanismes élémentaires de dispersion de la silice dans une matrice élastomère en cisaillement simple. I. Boudimbou, C. Roux, P. Navard et E . Peuvrel-Disdier* **107 - 110**

20 *Comportement rhéologique de suspensions bidisperses de particules dans un fluide à seuil. Thai Son Vu, Guillaume Ovarlez et Xavier Château* **111 - 114**

21 *Quantifications de tests industriels : de la queue du chien à la pénétration. D. Lootens, P. Jousset, R. Flatt et P. Hébraud* **115 - 118**

22 *Transition solide-liquide d'un matériau thixotrope en écoulement d'extrusion et de compression. J. Boujlel, B. Rabideau, S. Rodts, G. Ovarlez, N. Roussel, P. Moucheront, C. Lanos, F. Bertrand, P. Coussot* **119 - 122**

23 *Rhéologie de suspensions de fibres magnétiques. P. Kuzhir, M.T. Lopez-Lopez, G. Bossis et A.M. Gomez-Ramirez* **123**

24 *Rhéophysique de nanocomposites à base de biopolymères magnéto-stimulables. Y. Yip Cheung Sang, A. Ponton et J.M. Di Meglio* **125 - 128**

25 *Propiétés mécaniques de gels magnétiques uniaxes. D. Collin, G.K. Auernhammer, H.R. Brand, H. Pleiner et P. Martinoty* **129 - 132**

26 *Qu'est-ce qui nous empêche de tester les polymères fondus en cisaillement hogomogène ? T. Schweizer* **133 - 137**

27 *Mesure de la force d'adhésion de particules biologiques par détachement induit par écoulement cisaillé: approche locale à l'échelle micronique. S. Mbaye, F. Pignon, P. Séchet, et J. Martins* **139 - 142**

28 *Agrégation et déformation sous écoulement de suspensions concentrées d'érythrocytes. F. Caton, C. Baravian, J. Dillet, G. Toussaint et P. Flaud* **143 - 146**

29 *Expérience et modélisation de la déformation d'une gouttelette sous cisaillement sinusoïdal à fortes amplitudes. L. Benyahia et S. Assighaou* **147 - 150**

30 *Evolution des propriétés rhéologiques des médiums et liants pour la peinture à l'huile à partir de la Renaissance. L . de Viguerie, G. Ducouret, F. Lequeux, T. Moutard-Martin et P. Walte* **151 - 154**

31 *Rôle du pétrissage sur les propriétés rhéologiques des pâtes de farines de blé et leur comportement en panification. A.Shehzad, L. Chaunier, H. Chiron, G. Della Valle et D. Lourdin.* **155 - 158**

32 *Transition sol/gel, structure et propriétés d'écoulement de suspensions de micelles de caséines. F. Pignon, C. David, M. Abyan, J. Perez, A. Magnin et G. Gésan-Guiziou* **159 - 162**

Caractérisation rhéologique de bitume 70/100 utilisé comme matrice de confinement de déchets radioactifs

M. Mouazen[1], A. Poulesquen[1], B. Vergnes[2]

[1] *CEA Marcoule, Direction de l'Energie Nucléaire, DTCD/SPDE/L2ED, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze*
[2] *Mines ParisTech, CEMEF, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex*

Résumé: l'objectif de cet article est une étude rhéologique approfondie du bitume pur 70/100. Le bitume étant constitué de deux composants majeurs, les asphaltènes dispersés dans une matrice maltène, l'évolution de la microstructure du bitume en fonction de la température rend l'applicabilité du Principe d'Equivalence Temps-température (PETT) incertaine. Deux formes de représentation du PETT seront présentées et l'applicabilité du principe discutée. Le profil d'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et un test de créneaux de contraintes confirment la présence d'un seuil d'écoulement, inférieur à 1 Pa, qui semble thermodépendant en dessous de 50°C. En appliquant la règle de Cox-Merz, une courbe maîtresse de viscosité peut être obtenue sur une très large gamme de taux de cisaillement pour les températures supérieures à 50°C. Elle est modélisée avec précision par une loi de Carreau-Yasuda à seuil.

Mots clés : Bitume, confinement, suspension, fluide à seuil, superposition temps-température, DSC.

1. Introduction

Le bitume est un matériau complexe, extrait du pétrole par distillation fractionnée. Son pouvoir de confinement et son insolubilité dans l'eau ont permis son utilisation dans l'enrobage de déchets nucléaires de faible et moyenne activité. Cependant, comme le bitume est un continuum de composés organiques, de masses molaires variant entre 400 et 4000 g/mol, majoritairement insaturés et polycycliques, celui-ci est sensible à l'auto-irradiation : la production de gaz de radiolyse, très majoritairement de l'hydrogène, est issue de la rupture des liaisons C-H disponibles [1]. Pour étudier la possibilité qu'ont ces gaz de s'échapper ou non des enrobés de bitume, il est nécessaire de caractériser très précisément le comportement rhéologique de la matrice.

Grâce à des techniques chromatographiques, il est courant de séparer les molécules constituant le bitume en différentes familles chimiques, selon leur solubilité dans des solvants polaires, aromatiques ou non polaires [2]. Le bitume est formé de deux composantes majeures : les maltènes et les asphaltènes. Il peut être considéré comme une suspension, colloïdale à haute température, de particules d'asphaltènes agrégées, dispersées dans une matrice maltène qui vitrifie à basses températures [2].

Pour des températures supérieures à 50-60°C, le bitume est un liquide considéré comme essentiellement newtonien. A l'autre extrémité, pour des températures inférieures à 10°C, le bitume est fragile, il est dans le domaine vitreux. Entre ces deux extrêmes, il a un comportement viscoélastique.

2. Influence de la température sur le comportement rhéologique du bitume 70/100

La plupart des caractérisations rhéologiques ont été effectuées, en mode dynamique ou continu, sur des rhéomètres ARG2 et AR1000 (TA Instruments) à contrainte imposée et également sur un rhéomètre Ares (Rheometrics Scientific) à déformation imposée. Dans un premier temps, nous avons effectué, dans le domaine linéaire, des balayages en fréquence à des températures allant de 40 à 80°C.

Il est possible de constituer une courbe maîtresse à $T_{réf}$ par simple glissement des courbes de balayage en fréquence à ces différentes températures. Le coefficient de glissement peut être introduit de la façon suivante [3] :

$$a_T = \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_{réf})} \qquad (1)$$

où λ est un temps caractéristique. Dans le domaine Tg – Tg + 100°C, la dépendance en température de a_T est usuellement décrite par la relation WLF [4] :

$$\log a_T = \frac{-C_1^0 (T - T_{réf})}{C_2^0 + (T - T_{réf})} \qquad (2)$$

Les coefficients C^0_1 et C^0_2 dépendent du matériau et aussi du choix de la température $T_{réf}$, et le produit $C^0_1 C^0_2$ est de l'ordre de 900 ± 100 pour les bitumes, selon Jongepier et Kuilman [5, 6].

Le principe d'équivalence temps-température (PETT) semble s'appliquer parfaitement dans le cas du bitume pur (Fig. 1).

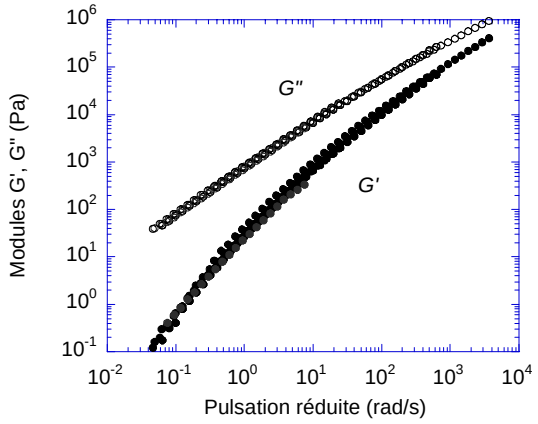


Figure 1. Superposition des modules élastiques G' et visqueux G'' en fonction de la pulsation réduite $T_{réf} = 60°C$.

Les valeurs des coefficients C^0_1 et C^0_2 de l'équation WLF sont respectivement 8,16 et 121,2, alors que leur produit $C^0_1 C^0_2$ vaut 989. Ces valeurs montrent une grande cohérence avec la littérature et surtout avec la gamme de valeurs proposée par Jongepier et Kuilman [5, 6].

Un moyen simple de vérification du PETT dans le cas du bitume a été préconisé par certains auteurs : il consiste à tracer un diagramme de Black, c'est à dire l'angle de phase en fonction du module complexe G^* [2, 4, 7]. Sur la Figure 2, on voit que la superposition est beaucoup moins bonne, ce qui pose la question de l'applicabilité réelle du PETT.

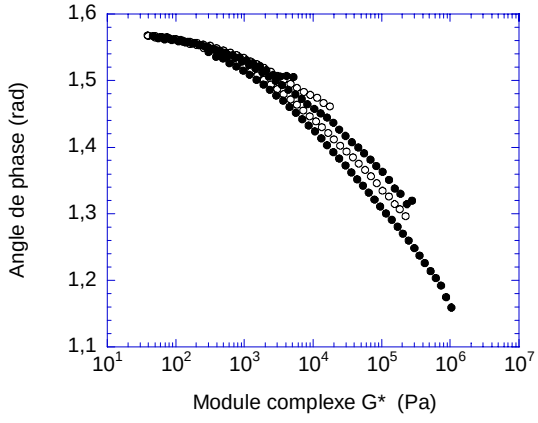


Figure 2. Superposition des angles de perte en fonction du module complexe G^* pour le bitume pur. $T_{réf} = 60°$.

Si l'on considère maintenant la viscosité complexe, on voit sur la Figure 3 que la superposition n'est pas non plus très bonne, sauf à faible pulsation.

Ces résultats sont éventuellement explicables par une évolution de la microstructure du bitume en fonction de la température (relaxation α aux alentours de 50°C et β à des températures plus faibles) [2, 4].

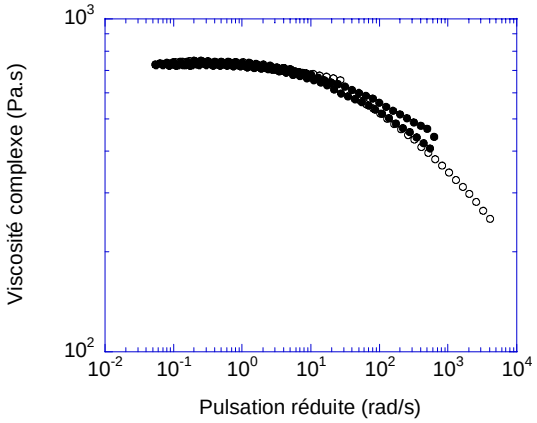


Figure 3. Superposition des viscosités complexes en fonction de la pulsation réduite. $T_{réf} = 60°$.

Néanmoins, ces résultats permettent d'avoir une première idée du comportement du bitume, qui apparaît plutôt ici comme un fluide viscoélastique, avec une viscosité de type Carreau très thermodépendante. En effet, en considérant l'évolution des facteurs de glissement suivant une loi d'Arrhénius, on trouve une énergie d'activation de 144 000 J/mol.

3. Caractérisation du bitume comme un fluide à seuil

Pour détecter un éventuel seuil d'écoulement, nous allons maintenant effectuer des essais d'écoulement, d'abord en fluage, puis en mode continu sur le rhéomètre plan-plan. Pour estimer rapidement la borne basse de la contrainte à partir de laquelle le bitume s'écoule, des créneaux de contraintes successifs ont été menés (Fig. 4).

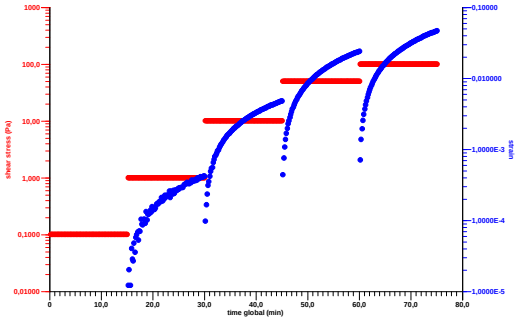


Figure 4. Détection de la zone seuil par un test de fluage (créneaux de contraintes à $T = 22°C$).

Nous constatons que, pour une contrainte de 0,1 Pa, le matériau ne se déforme pas, alors qu'à 1 Pa et au delà le matériau s'écoule. D'après ce test, on suppose donc que l'on a affaire à un fluide à seuil,

dont la valeur du seuil à 22°C est comprise entre 0,1 et 1 Pa.

Pour valider le comportement à seuil du bitume, un test d'écoulement est nécessaire. Il permet de mesurer l'évolution de la viscosité du matériau en fonction de la vitesse de cisaillement. A très faible taux de cisaillement, inférieur à 10^{-2} s^{-1}, un comportement à seuil apparait (Fig. 5). Pour ces essais, on est par contre limité à des cisaillements inférieurs à 10 s^{-1} car, au-delà, le bitume se déchire.

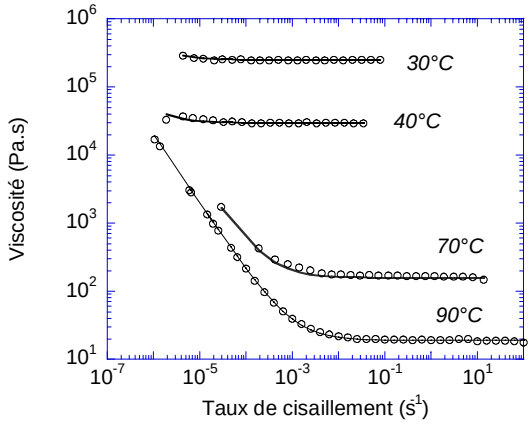


Figure 5. Comportement à seuil du bitume à différentes températures et ajustement avec une loi de Bingham.

Dans cette gamme de taux de cisaillement, le bitume peut donc être décrit par un modèle de Bingham :

$$\eta = \eta_0 + \frac{\sigma_y}{\dot{\gamma}} \text{ pour } \sigma > \sigma_y \qquad (3)$$

où η_0 est la viscosité newtonienne et σ_y la contrainte seuil.

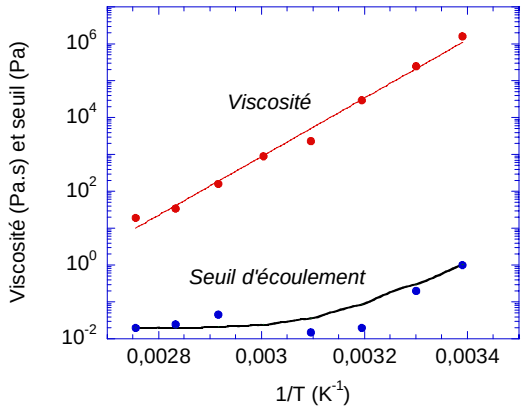


Figure 6. Evolutions de la viscosité et du seuil avec la température.

La viscosité newtonienne varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius (Fig. 6), avec une énergie d'activation très proche de celle trouvée précédemment lors des mesures en dynamique : E = 153 000 J/mol. Comme prévu lors des mesures de fluage (Fig. 4), le seuil est inférieur à 1 Pa. Par contre, sa thermodépendance semble plus complexe que celle de la viscosité (Fig. 6). Deux domaines semblent se dessiner : une partie à $T < 50$°C, où le seuil est très thermodépendant, et une seconde partie, à $T \geq 50$°C, où le seuil est peu dépendant de la température. L'obtention de ces deux domaines pourrait être expliquée par une évolution structurale du bitume. Une étude par DSC a été effectuée pour valider cette hypothèse : nous avons trouvé deux T_g, une aux alentours de 10°C, caractérisant les maltènes, et une autre à 50°C, pour les asphaltènes. En dessous de 50°C, la présence d'asphaltènes en partie cristallisés pourrait donc expliquer les observations effectuées.

4. Loi de comportement rhéologique et modèle

Comme la thermodépendance du seuil et celle de la viscosité limite ne sont pas les mêmes, le PETT ne peut pas s'appliquer strictement aux courbes de la Figure 5. Cependant, pour les températures supérieures à 50°C, dans la zone où le seuil est constant, ce principe fonctionne très correctement (Fig. 7).

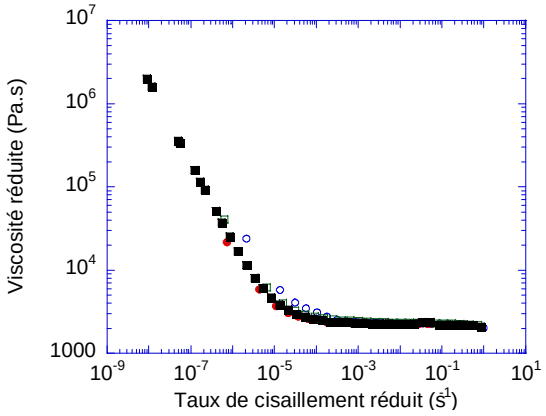


Figure 7. Superposition des viscosités réduites en fonction des taux de cisaillement réduits. $T_{réf}$ = 50°C, courbes à 50, 70, 80 et 90°C.

Comme expliqué plus haut, nous n'avons toutefois pas accès aux forts cisaillements et à la partie pseudoplastique des courbes que l'on voit sur la Figure 3. Pour cela, nous allons vérifier si le principe de Cox-Merz est applicable. On peut voir sur la Figure 8 que c'est globalement le cas : malgré quelques petites différences, les mesures en continu et en dynamique sont très cohérentes. Nous pouvons donc compléter les données de la Figure 7 par la courbe en fréquence à 30°C, recalée à 50°C en appliquant le PETT. Nous obtenons alors une courbe

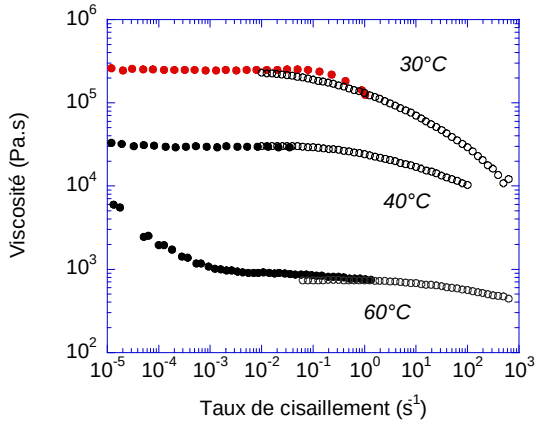


Figure 8. Superposition des viscosités en cisaillement continu (●) et dynamique (○) en fonction du taux de cisaillement ou de la fréquence, à trois températures.

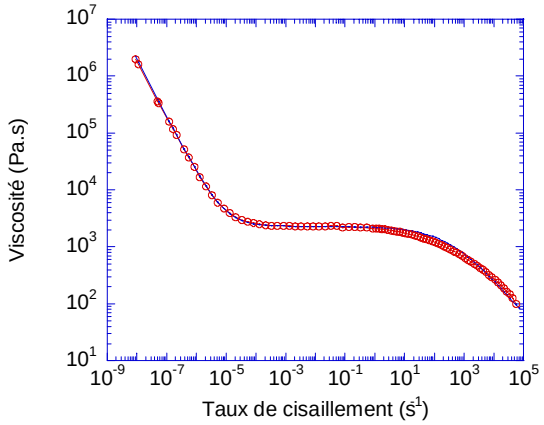


Figure 9. Courbe maîtresse de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à $T_{réf}$ = 50°C et ajustement par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (trait plein).

de viscosité sur 13 décades, de 10^{-8} à 10^{5} s^{-1} (Fig. 9). Cette courbe peut être ajustée très précisément par une loi de Carreau-Yasuda à seuil :

$$\eta^*(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_y}{\dot{\gamma}} + \eta_0\, a_T \left[1 + (\lambda\, a_T\, \dot{\gamma})^a\right]^{\frac{n-1}{a}} \qquad (4)$$

où λ est un temps caractéristique, a le paramètre de Yasuda et n l'indice de pseudoplasticité. Nous avons obtenu les valeurs suivantes (pour T_{ref} = 50°C) :

σ_y = 0,02 Pa, η_0 = 2300 Pa.s, λ = 2,5 10^{-3} s, n = 0,37 et a = 0,55

Le coefficient de thermodépendance a_T est exprimé ici par une loi d'Arrhénius, avec la valeur d'énergie d'activation obtenue précédemment pour les mesures en continu : E = 153 000 J/mol. Cette énergie d'activation est relativement élevée, ce qui est en accord avec les études antérieures, et montre la forte dépendance de la viscosité de la matrice avec la température. Les valeurs de seuil et de viscosité limite sont proches de celles obtenues par le modèle de Bingham (respectivement, 2260 Pa.s et 0,015 Pa). Le temps de relaxation λ est quant à lui très faible, ce qui reflète la faible élasticité du bitume.

5. Conclusions

Le bitume utilisé pour le conditionnement des déchets a été caractérisé rhéologiquement. L'applicabilité du PETT a été abordée. Deux représentations sont utilisées pour vérifier l'applicabilité de ce principe. La première montre une applicabilité très correcte, mais les résultats obtenus à partir de la deuxième représentation ne sont pas très convaincants. L'applicabilité du PETT dans le cas du bitume est toujours en débat dans la littérature et ce point reste à approfondir. A partir des tests en écoulement, le bitume étudié s'est avéré être un fluide à seuil. Le seuil d'écoulement est dépendant de la température pour des températures inférieure à 50°C et peu dépendant au-delà. La loi de Cox-Merz semble applicable et nous l'avons utilisée pour augmenter le domaine accessible de taux de cisaillements. Le PETT a été utilisé pour les températures élevées et une courbe maîtresse a ainsi pu être obtenue, couvrant 13 décades. Une loi rhéologique a été utilisée afin de déterminer tous les paramètres rhéologiques caractérisant le matériau, dans cette gamme de cisaillement et à des températures supérieures à 50°C.

6. Références

[1] D. Chartier, D. Lambertin, A. Ledieu, C. Joussot-Dubien, *Le conditionnement des déchets nucléaires - Chapitre 3, Les bitumes*, (Le Moniteur, Paris 2008)

[2] D. Lesueur, La rhéologie des bitumes : principes et modification, *Rhéologie*, 2, 1-30 (2002).

[3] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers* (John Wiley, New York, 1980)

[4] L.-I. Palade, P. Attané, S. Camaro, Linear viscoelastic behavior of asphalt and asphalt based mastic, *Rheol. Acta*, 39, 180-190 (2000).

[5] R. Jongepier, B. Kuilman, A widely applicable two-parameter viscosity-temperature equation for bitumens *Rheol. Acta*, 9, 460-466 (1970).

[6] R. Jongepier, B. Kuilman, The dynamic shear modulus of bitumens as a function of frequency and temperature, *Rheol. Acta*, 9, 102-111 (1970).

[7] D. Lesueur, The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 145, 42-82 (2009).

Ecoulement de suspensions granulaires sur un plan incliné

C. Bonnoit, E. Clément, A. Lindner

PMMH-ESPCI UMR 7636 –Universités Paris 6 et 7, 10 rue Vauquelin 75005 Paris, France

Résumé : Nous étudions expérimentalement les lois d'écoulement sur plan incliné, de suspensions granulaires modèles, isodenses, non-Browniennes et monodisperses, constituées de sphères immergées dans une huile de silicone. La fraction de grains ϕ varie entre 30 et 61%. Cette géométrie permet d'explorer le passage continu d'un régime de type fluide visqueux (couches épaisses) à un régime « granulaire » (couche fine). La migration de particules étant négligeable, il est possible, contrairement à un rhéomètre « classique », de mesurer la viscosité de la suspension jusqu'à des fractions de 61%.

Mots-clé : suspension, rhéologie, plan incliné.

1. Introduction

Les suspensions jouent le rôle de milieux modèles permettant de décrire divers écoulements plus complexes. Les pâtes granulaires au sens large sont omniprésentes dans notre quotidien et en particulier dans le monde industriel et les écoulements géophysiques [1]. Leur compréhension joue un rôle sociétal majeur en raison des dégâts humains et matériels qu'elles causent. Établir les lois d'écoulement des suspensions est donc aussi bien un moyen d'améliorer les conditions d'acheminement et de stockage dans le monde industriel que de prévoir les zones exposées aux catastrophes naturelles.

Par ailleurs, les lois d'écoulement des suspensions sont difficiles à établir et des problèmes de blocage ou de structuration [2,3] mettent en défaut un modèle de type fluide visqueux simple. Les rhéomètres "classiques" présentent des limitations dans le cas des suspensions denses.

De plus, dans le cas des granulaires secs, le plan incliné s'est révélé particulièrement adapté à l'établissement de lois rhéologiques [4], nous souhaitons donc étendre son utilisation au cas des suspensions. En effet, ce dispositif fixe l'angle et donc le coefficient de friction, soit le rapport entre contrainte tangentielle et contrainte normale partout dans l'écoulement si les conditions d'opération sont homogènes et stationnaires. L'écoulement ajuste lui même sa vitesse et sa hauteur pour que la friction soit égale à tan θ. Des lois d'écoulement, il est possible de déduire un coefficient de friction effectif ne dépendant que d'un seul paramètre sans dimension.

Nous présentons une étude des lois d'écoulement des suspensions à l'aide d'un rhéomètre original, le plan incliné.

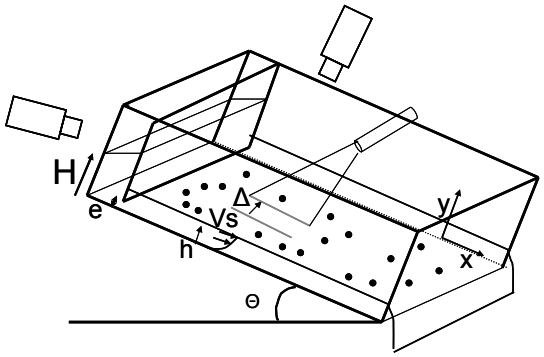


Figure 1 Représentation schématique de l'écoulement de la suspension sur le plan incliné

2. Quelques propriétés des suspensions

Quand la concentration en grains croit, le comportement de la suspension évolue d'un comportement de type fluide visqueux vers des situations de blocage. Pour caractériser les suspensions, ainsi que comprendre leurs propriétés, il est donc nécessaire d'introduire une quantité qui définisse la proportion de grains dans le fluide. C'est la fraction volumique ϕ qui correspond au rapport entre le volume des grains et le volume total de la suspension :

$$\phi = \frac{V_g}{V_t}$$

La présence de grains immergés dans le fluide conduit à des interactions hydrodynamiques entre grains. Lorsque la concentration en grains augmente, les particules se gênent et leurs mouvements relatifs deviennent alors de plus en plus difficiles, le comportement des suspensions

est alors plutôt de type « granulaire ». Dans le cas des plus denses, des chaînes de contact peuvent même se former au sein de la suspension [1].

L'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction de ϕ rend compte de ces comportements. La viscosité est associée à la contrainte qu'il faut exercer pour déplacer le fluide et les particules entre elles. Plus on ajoute des particules au milieu, plus il y a d'interaction entre les particules et de dissipation visqueuse et donc plus la viscosité augmente jusqu'à diverger pour la fraction maximum ϕ_m. Plusieurs modèles théoriques ou empiriques rendent compte de cette augmentation [5,6,7].

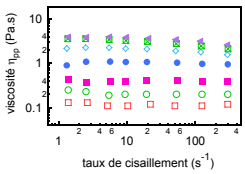


Figure 2 Viscosité de cisaillement obtenue avec un rhéomètre plan plan strié pour différentes fractions.

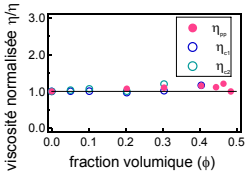


Figure 3 Viscosité mesurée avec différentes géométries normalisée par celle prédite par le modèle de Zarraga.

Toutefois, selon les conditions opératoires et les systèmes rhéologiques utilisés, une suspension ne peut pas toujours être décrite simplement comme un fluide effectif homogène. On observe notamment des effets de migration de particule sous cisaillement : les particules migrent des régions de fort taux de cisaillement vers celles de faible cisaillement [8]. Cette migration entraîne alors une inhomogénéité du profil de fraction volumique au sein de l'écoulement et donc une modification du profil de vitesse. Typiquement, lors de l'écoulement dans un tube, le profil évolue d'un profil parabolique à un profil bouchon [9]. Au sein d'un rhéomètre, on peut alors observer une localisation de l'écoulement, c'est-à-dire des zones cisaillées et immobiles, et donc l'existence d'un seuil [2,3].

3. Dispositif expérimental

3.1 Suspensions utilisées

Nous utilisons une suspension constituée de billes de polystyrène (dynoseeds ©) de diamètre d=40±5µm, de densité ρ *=1.05-1.06* g.cm^{-3}. Ces sphères sont immergées dans une huile de silicone modifiée (shin Etsu KF-6011) de viscosité η_0*=116* mPa.s à *T=20*°C et de masse volumique ρ *=1.07* g.cm^{-3}. La vitesse de Stokes d'une sphère dans l'huile est d'environ 0.6mm/h, ce qui nous permet d'affirmer que la sédimentation est négligeable pendant nos expériences qui durent une dizaine de minutes. Nous varions la fraction volumique de ϕ=35% à \=61%. Nous étudions donc des suspensions modèles, isodenses, monodisperses et non-Browniennes. Pour les suspensions préparées au-delà de la fraction de 58%, nous les dégazons avant chaque expérience pour éliminer les bulles d'air piégées dans la matrice. De plus, avant chaque utilisation, nous mélangeons la suspension. Cette opération joue le rôle de pré-cisaillement, mais aussi permet d'homogénéiser la suspension avant son utilisation. Notre protocole expérimental nous garantit une précision de 1% sur la valeur de la fraction volumique ϕ.

3.2 Rhéologie classique

Le rhéomètre utilisé lors de cette thèse est un rhéomètre plan-plan de type Haake RS100. La taille de l'entrefer a été fixée à *e=0.5*mm pour la caractérisation rhéologique des suspensions. La géométrie est striée, de rugosité *0.4*mm pour éviter le glissement aux parois et de rayon *R=35*mm. Afin d'assurer une reproductibilité des mesures, nous imposons pour chaque expérience le même protocole. En premier lieu, nous appliquons un pré-cisaillement à $\dot{\gamma}$ *=200* s^{-1} pendant Δt*=60s*. Ensuite, nous effectuons un aller-retour entre les valeurs $\dot{\gamma}$ =1 s^{-1} et $\dot{\gamma}$ =200 s^{-1} (voir figure 2). Entre ϕ*=0*% et ϕ=40% et dans la gamme de cisaillement testé, le comportement des suspensions est newtonien. Entre ϕ=40% et ϕ=48%, il y a un léger comportement rhéofluidifiant pour les taux de cisaillement les plus élevés, mais les mesures sont

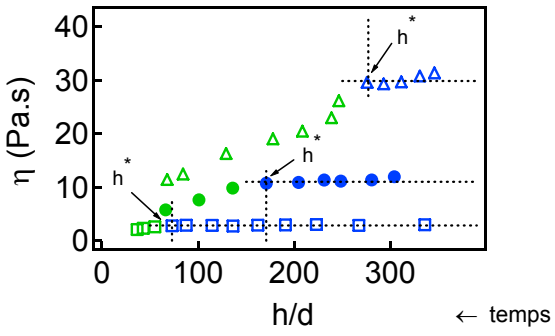


Figure 4 Viscosité η en fonction de la hauteur adimensionnée *h/d*. La valeur moyenne du plateau correspond à la valeur mesurée sur le plan incliné.

toujours reproductibles. En dessous de ϕ*=48*%, il est donc légitime de définir une viscosité indépendante de $\dot{\gamma}$ pour une large gamme de taux de cisaillement.

Christophe Chevalier [10] a testé les mêmes suspensions, avec deux tailles différentes de grains *d=40* µm et *d=80* µm, dans une géométrie Couette double gap. Le rhéomètre est commercial (Haake-RS600), d'entrefer *e=2×0.25* mm et de rayon moyen R=20 mm. Le rayon est

grand devant la taille de l'entrefer, on peut donc considérer que le profil de vitesse est linéaire dans l'entrefer, le taux de cisaillement y est donc constant.

Nous comparons entre ϕ=0% et ϕ=40%, les mesures obtenues avec un rhéomètre plan-plan η_{pp} et celles obtenues avec un rhéomètre de Couette η_c. Sur la figure 3, nous constatons que les différentes valeurs de viscosité trouvées sont en bon accord entre elles.

En revanche, au-delà de ϕ=48%, la rhéologie classique est mise en défaut, on observe des phénomènes de structuration et de migration au sein de l'échantillon. Nous proposons donc d'utiliser un rhéomètre originale, le plan incliné.

4. Mesure de viscosité sur plan incliné

4.1 Rhéométrie sur plan incliné

Dans le cas de l'écoulement d'un fluide visqueux newtonien, l'équation constitutive est : $\sigma_{xy} = \eta \frac{\partial V_x}{\partial y}$. Sur le plan incliné, un élément de particule fluide n'est soumis qu'à la gravité et au cisaillement. Par symétrie du problème, la vitesse est portée par l'axe (Ox) et ne dépend que de y. L'équation de Navier-Stokes, en régime stationnaire, s'écrit alors $\rho g \sin\theta + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} = 0$.

La vitesse à la surface $y=h$ et la vitesse moyenne $<V>$ pour l'écoulement d'un fluide newtonien sont alors données par :

$$V_S = V(h) = \frac{\rho g h^2 \sin\theta}{2\eta} \text{ et}$$

$$<V> = \frac{1}{h}\int_0^h V(y)dy = \frac{\rho g h^2 \sin\theta}{3\eta} = \frac{2}{3}V_S ,$$

où ρ est la masse volumique du fluide, η sa viscosité et h la hauteur de la couche. Cette formulation de la vitesse implique que le fluide est newtonien (il doit donc s'écouler quel que soit l'angle, ce qui est en accord avec nos observations expérimentales). A chaque instant, nous connaissons la hauteur h et la vitesse de surface V_S. Dans le cadre de ce modèle visqueux, la viscosité lors d'un écoulement sur plan incliné est définie par :

$$\eta = \frac{\rho g h^2 \sin\theta}{2V_S}$$

4.1 Comportement visqueux des suspensions

Au début de l'expérience, pour les grandes hauteurs, la valeur de η définie selon la relation précédente est une constante. Cela signifie que l'écoulement peut être décrit par un modèle de type fluide visqueux. Systématiquement, pour les couches les plus minces (donc à la fin de l'expérience) il y a une déviation du comportement visqueux.

On observe très nettement cette tendance sur la figure 4 où la viscosité mesurée η est représentée en fonction de h/d. Au début de l'expérience (pour les grandes hauteurs), les valeurs de η se situent sur un plateau. Cela prouve que dans ce régime, la viscosité est indépendante à la fois du taux de cisaillement et de la pression de confinement définie selon $\sigma_{yy} = \rho g \cos\theta (y-h)$.

Nous définissons la viscosité globale mesurée ηip sur le plan incliné, comme la valeur moyenne du plateau mesurée pour chaque expérience (Fig. 4).

Les résultats pour $\eta_r(\phi) = \eta_{ip}(\phi)/\eta_0$, déduits des mesures sur plan incliné, sont représentés sur la figure 5 pour différents angles θ =5° ou θ =15°. La viscosité mesurée est indépendante de l'angle d'inclinaison du plan incliné avec l'horizontal.

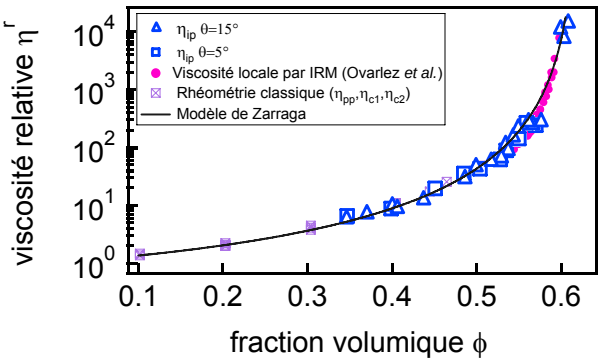


Figure 5 Viscosité relative de cisaillement en fonction de la fraction volumique φ : rhéomètrie sur plan incliné, classique ou mesure locale. La ligne représente la prédiction du modèle de Zarraga.

Sur cette figure 5, nous comparons aussi les résultats sur plan incliné avec les expériences de rhéologie classique décrites au paragraphe 3.2. Dans le domaine de fraction volumique accessible par la rhéologie classique, i.e. ϕ<48%, on note un très bon accord avec les mesures sur plan incliné. Pour les fractions volumiques ϕ>48%, nous ne pouvons comparer qu'à des mesures locales obtenues par Ovarlez *et al.* [3] utilisant un IRM (Imagerie par Résonance Nucléaire). Nos données sont en très bon accord avec des mesures locales qui donc s'affranchissent

des problèmes issus des structurations de l'écoulement. Le plan incliné permet donc, au niveau macroscopique, une mesure globale de la viscosité. Dans le futur, on pourrait donc généraliser cette technique simple à l'étude de suspensions plus complexes : rugosité des grains, polydispersité...Cette méthode pourrait aussi être développée lors d'expériences sur le terrain avec un plan incliné miniaturisé.

5. Discussion et limites d'un modèle visqueux

5.1 Migration de particules

Un très bon accord entre nos mesures globales et des mesures locales indique que la fraction volumique en grains reste homogène dans la couche et donc la migration de particules peut être négligée dans notre montage. De plus, nous avons mené des expériences complémentaires en faisant varier la taille des grains et la position de mesure sur le plan. Or, les phénomènes de migration dépendent de la déformation et de la taille des gains. Nous pouvons donc conclure qu'il est raisonnable de négliger l'influence de la migration de particules sur notre mesure de viscosité.

5.2 Limites d'un comportement visqueux

La valeur de h^* dépend très fortement de la valeur de la fraction volumique de la suspension ϕ, mais est indépendante de l'angle θ, (cf figure 6). Plus la fraction volumique est élevée, plus la déviation se produit tôt lors de l'expérience et donc plus h^* est élevée.

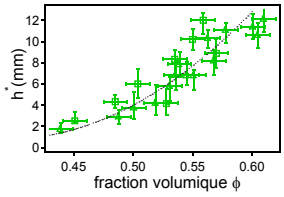


Figure 6 Limites du régime visqueux : hauteur de changement de régime

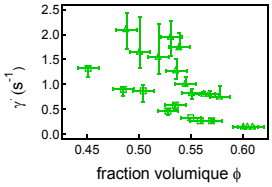


Figure 7 Taux de cisaillement moyen à la fin du régime visqueux.

La figure 7 montre le taux de cisaillement moyen $\dot{\gamma} = V_S / h$ dans la couche lors du changement de régime en fonction de la fraction volumique. Sa dépendance avec la fraction volumique ϕ est forte, et celle avec l'angle θ est moindre. Huang *et al.* [2] définissent le taux de cisaillement qui gère la transition entre le régime frictionnel et visqueux et donc la localisation, celui-ci est de l'ordre de *0.02* s^{-1}. Celle valeur est donc au moins un ordre de grandeur en dessous de celles que nous trouvons. Cela indique que le changement de régime ("cross-over") que nous observons n'est pas régi par le même mécanisme physique que celle décrite par Huang *et al*.[2]. Le fait que la déviation du régime visqueux se produise pour une hauteur de couche donnée peut être la signature d'effets non locaux décrits par Goyon [11].

6. Conclusion

Nous avons montré (voir aussi [12]) comment un plan incliné permet une mesure rhéologique simple de la viscosité des suspensions jusqu'à des fractions ϕ*=61*%. En traitant les données à l'aide d'un modèle purement visqueux, nous sommes en mesure d'obtenir une viscosité globale pour tout l'échantillon, sans avoir recourt à des mesures locales complexes et coûteuses (e.g. par des techniques d'IRM). Les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé nous permettent de négliger la migration de particules. La fraction volumique reste donc homogène dans l'échantillon. Un modèle rhéologique rendant compte de la globalité de l'écoulement reste à établir.

[1] Coussot, P. *Rheometry of Pastes Suspensions and Granular Materials*. Wiley, New-York, 2005.

[2] Huang, N. and Ovarlez, G. and Bertrand, F. and Rodts, S. and Coussot, P. and Bonn, D. *Flow of wet granular materials*, Phys.Rev.Lett., 05.

[3] Ovarlez, G. and Bertrand, F. and Rodts, S. *Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging*, J. Rheol., **50**, 259-292 (2006).

[4] MiDi GDR. *On dense granular flows*, Eur Phys JE Soft Matter, 14(4) :341-65, 2004.

[5] Einstein, A. *Zur Theorie der Brownschen Bewegung, Annalen der Physik*, **19**, 371-381, 1906.

[6] Zarraga, I. E. and Leighton, D. T. *Normal stress and diffusion in a dilute suspension of hard spheres undergoing simple shear* , Physics of Fluids, **13**, 3, 565-577.

[7] Krieger, I. M. and Dougherty, T. J. *A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres*, Transactions of the Society of Rheology**, 3**, 137-152, 1959.

[8] Leighton, D. and Acrivos, A. *The Shear-Induced Migration of Particles in Concentrated Suspensions*, J. Fluid Mechanics, **181**, 415-439, 1987.

[9] Lyon, M. K. and Leal, L. G. *An experimental study of the motion of concentrated suspensions in two-dimensional channel flow. Part 1. Monodisperse systems*, J. Fluid Mechanics, **363**, 25-56, 1998.

[10] Chevalier, C. and Lindner, A. and Clement, E. *Destabilization of a Saffman-Taylor fingerlike pattern in a granular suspension*, Phys.Rev.Lett., **99**, 2007.

[11] Goyon, J. and Colin, A. and Ovarlez, G. and Ajdari, A. and Bocquet, L. *Spatial cooperativity in soft glassy flows*, Nature, **454**, 7200, 84-87, 2008.

[12] Bonnoit C, Darnige, T. Clément E., and Lindner A., *Inclined Plane Rheometry of a Dense Granular Suspension* J.of Rheol*., to be published* (2009)

Lubrification du mouvement de matériaux à base cimentaire en contact avec une paroi métallique au moyen d'une technique de polarisation électrique

V.H. Hoang, Y. Mélinge, C. Lanos

LGCGM, Equipe Matériaux et Thermique de l'habitat – EA 3913 – INSA/IUT Rennes
20 Av des Buttes de coësmes, CS 14315, 35043 Rennes cedex

Résumé : Les propriétés rhéologiques d'une suspension granulaire à base cimentaire très concentrée sont modifiées en présence d'une polarisation électrique. Une utilisation judicieuse de la polarisation électrique peut conduire à la lubrification du contact matériau/paroi métallique en limitant les forces de frottement. Cette propriété lubrifiante est abordée dans cet article via l'étude des propriétés de l'écoulement du film fluide formé à l'interface d'échantillons placés sur un plan faiblement incliné et en mouvement spontané. L'épaisseur du film lubrifiant et sa composition sont étudiées en fonction des conditions de polarisation sur des pâtes et mortiers.

Mots-clé : polarisation électrique, matériaux cimentaires, rhéologie, tribologie, plan incliné

1. Introduction

Lors de la mise en forme par extrusion de matériaux à base cimentaire tels que les pâtes de ciment et les mortiers, nous sommes confrontés au caractère drainant et compactant de ces suspensions polydisperses très concentrées et réactives (phénomène de prise du ciment). Pour un tel procédé de mise en forme, les conditions de blocage de l'extrudeuse peuvent être très rapidement atteintes, Perrot et al [1], [2]. Il convient alors d'envisager des solutions techniques garantissant l'obtention de produits conformes au cahier des charges, relevant du domaine de la construction par exemple, tout en améliorant le rendement de production. Une première solution consiste à agir sur la formulation du produit (Toutou [3]) en ayant recours à une adjuvantation (tensio-actifs, dispersants…). Cette approche conduit généralement à un surcoût de formulation important. Une seconde solution est de modifier le process d'extrusion en extrudant sous vibration, Toutou [3], Perrot [4], ou en réduisant les efforts de frottement pariétaux par lubrification, Mélinge [5]. Cette dernière approche constitue l'objectif principal de cet article. La lubrification est induite par une technique de polarisation électrique. L'étude est réalisée à l'aide d'un plan incliné sur lequel un échantillon soumis à une polarisation est posé. Les conditions de mouvement, associés à la formation d'un film fluide lubrifiant à l'interface échantillon –plan incliné sont modélisées. Les propriétés rhéologiques des mélanges cimentaires sont identifiées et introduites dans les équations du mouvement supposé (mais vérifié) permanent. Apres avoir mis en évidence les équations principales pour l'identification de l'épaisseur du film lubrifiant et sa fraction volumique solide, nous examinons l'influence du champ électrique sur ces propriétés. Finalement, le concept de suspensions multi-échelles [6] est abordé pour distinguer les différences de comportement du problème tribologique à l'échelle du mortier et de sa pâte.

2. Moyens expérimentaux

2.1 Tribométrie électrique

Le tribomètre utilisé est composé d'un plan incliné sur lequel un échantillon de forme parallélépipédique est déposé sans application d'effort, figure 1. La surface de ce tribomètre est supposée lisse. La planéité de la plaque est contrôlée avant la réalisation d'une série d'essais. L'échantillon est moulé dans un porte échantillon doté d'une rehausse amovible pour permettre le seul contact de l'échantillon au moment de l'essai. Le fond du porte échantillon est réalisé avec une plaque d'inox qui constitue l'anode. Ce choix permet d'appréhender l'étude des propriétés de l'écoulement d'un hypothétique film fluide dans un plan de coordonnées cartésiennes. Le protocole de préparation des échantillons est rigoureusement le même que celui utilisé dans [3]. L'échantillon est pesé et déposé sur le plan incliné qui tient lieu de cathode. Pour les différentes formulations testées, aucun ressuage n'est constaté sur l'échantillon. En l'absence de polarisation, aucune valeur de la pente du plan incliné du tribomètre ne permet d'observer un mouvement de l'échantillon. Après la mise sous tension (courant continu), le mouvement de l'échantillon débute.

Selon le réglage de la différence de potentiel et de la pente, le mouvement est conservé ou non. Dans le cas ou les réglages sont compatibles avec un fonctionnement de longue durée, on note qu'une vitesse moyenne constante de l'échantillon est atteinte. Au cours d'un essai, nous enregistrons la différence de potentiel imposée aux bornes du générateur de courant, l'intensité du courant, le déplacement de l'échantillon (seulement dans le sens de la pente et au moyen d'un capteur magnétostrictif). Au terme de l'essai, i.e. après rupture de la condition de mouvement permanent, l'échantillon est de nouveau pesé. Le plan d'expérience intègre l'analyse de l'influence de la pente, de la différence de potentiel pour une formulation d'un mortier et de sa pâte.

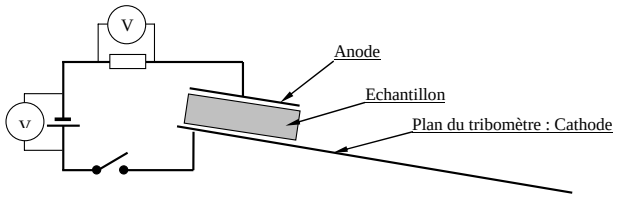


Figure 1. Schématisation du tribomètre.

2.2 Rhéométrie appliqués aux mélanges fluides

L'identification du comportement rhéologique des pâtes de ciment et des mortiers est réalisée aux moyens d'une approche similaire à celle proposée par Toutou [3], Toutou et al [6]. Nous utilisons un rhéomètre Malvern Gemini 150 en condition de vitesse imposée équipé d'une cellule plan-plan de 40mm de diamètre. Les faces de chaque plan sont rugueuses pour éviter le glissement à la paroi. La loi de comportement des mélanges est recherchée dans un repère $(\tau, \dot{\gamma}, \phi)$ (fluide = eau+plastifiant). Compte tenu du diamètre de grain maximum, les essais sont menés avec une épaisseur de film de 2mm d'épaisseur pour les pâtes de ciment et de 4mm pour les mortiers. Les bases de formulation correspondent à celles validées par [3] dans le cadre d'une recherche de formulation extrudable.

Les échantillons sont préparés en suivant un protocole similaire à la préparation des pâtes pour les tests de frottement. Avant de réaliser l'essai de caractérisation rhéologique, l'âge du mélange est noté et reste identique quel que soit le test effectué afin de s'affranchir du caractère évolutif de tels mélanges (Perrot et al [2]). Le mélange est ensuite placé sur la cellule et l'essai débute par une phase de pré-cisaillement à $\dot{\gamma}$ = 100 s^{-1} pendant 60 s ce qui permet d'assurer l'homogénéisation du mélange. Ensuite, la caractérisation débute avec une phase de restructuration linéaire jusqu'à $\dot{\gamma}$ = 0,1 s^{-1} pendant 100 s et une phase de déstructuration linéaire de 100 s jusqu'à $\dot{\gamma}$ = 100 s^{-1}. Au cours de l'essai, la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement sont enregistrées. Dans ces travaux, le caractère thixotrope des mélanges est négligé. Le caractère visco-plastique rhéoépaississant est patent en présence des mortiers et de leur pâte et les courbes d'écoulement sont bien représentées par le modèle de Herschell-Bulkley (1).

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

Avec, τ_0, la contrainte limite de cisaillement, k, l'index d'écoulement et n l'index de structuration. Chacun de ces paramètres est potentiellement conditionnés par la fraction volumique solide.

3. Etude du phénomène de lubrification

3.1 Hypothèses

Dans l'approche, nous excluons tout phénomène chimique qui pourrait agir sur les propriétés de l'écoulement. Nous supposons que le champ électrique induit un phénomène d'électro-osmose. Dans tous les cas, nous supposons qu'un film fluide d'épaisseur constante existe et que celui ci est très petit en épaisseur devant les dimensions caractéristiques de l'échantillon. Les propriétés rhéologiques du fluide sont conditionnées au sens ou il est possible d'être renseigné sur ce que serait ces propriétés lorsque la fraction volumique solide évolue. Le comportement rhéologique est identifié de façon indépendante et les lois sont implantées dans les équations de bilans. Par ailleurs, nous supposons que l'échantillon est seulement mû par l'accélération de la pesanteur et nous excluons toute forme de rotation de l'échantillon au cours de la caractérisation du phénomène (ce que nous n'observons que très rarement). Enfin, nous acceptons que dans la zone cisaillée il existe une valeur moyenne représentative de la fraction volumique solide.

3.2 Propriétés rhéologiques des mélanges fluides

L'influence de ϕ sur le seuil limite de cisaillement est présentée sur la figure 2. Ce champ de données, obtenu par une méthode dynamique, confond les résultats des phases de structuration et de déstructuration sans que nous décelions d'écarts significatifs. Ce champ de données est correctement modélisé à l'aide du modèle de Legrand (2) pour les deux classes granulaires retenues dans le cadre de cette étude.

$$\tau_0 = \tau^*_0.Exp(B(\phi - 0{,}5)) \quad (2)$$

Nous ne notons pas d'influence significative de la fraction volumique solide sur l'index de structuration que nous considérons pour la modélisation de l'écoulement dans le film fluide constant et égal en moyenne à n = 1,28 (σ = 0,18) pour les pates de ciment. Dans le cas des mortiers, la valeur moyenne de n est de 1,26 (σ = 0,054). La phase sableuse n'affecte donc pas la structuration dans

le domaine de ϕ prospecté. En confondant les phases de restructuration et de déstructuration, on démontre le caractère rhéo-épaississant des mélanges. Compte tenu de ce résultat, le facteur k du modèle d'Herschell-Bulkley est analysé comme représentatif d'un indice visqueux et l'influence de la fraction volumique solide est présentée sur la figure 3. On remarque qu'à faible valeur de ϕ, k tend vers une asymptote horizontale qui du point de vue viscosité est représentative de la viscosité du fluide porteur, tandis que k tend à décrire une asymptote verticale lorsque ϕ se rapproche d'une fraction volumique solide limite que nous acceptons être la fraction de packing (ϕ_M). Une telle allure du couple des données nous incite à modéliser la tendance en recourant à un modèle modifié de Krieger-Dougherty (3).

$$k = k_0(1-\frac{\phi}{\phi_M})^{-\eta.\phi_M} \quad (3)$$

Dans cette étude, l'ensemble des calculs d'interpolation est réalisé par minimisation du χ^2 et un algorithme de Levenberg-Marquadt. La synthèse de la loi de comportement retenue pour cette étude est dressée dans le tableau 1.

Tableau 1. Synthèse des données de la loi de comportement rhéologique. (1) : Pâte de ciment ;(2) : Mortier

$$\tau = \tau^*_0.Exp(B(\phi-0{,}5)) + k_0(1-\frac{\phi}{\phi_M})^{-\eta.\phi_M}\dot{\gamma}^{n_{moy}}$$

	τ^*_0 (Pa)	B	k_0 ($Pa.s^{nmoy}$)	ϕ_M	η	n_{moy}
(1)	36,5	30,48	44.10^{-5}	0,46	5,48	1,28
(2)	5.19E-02	77.28	$338.\ 10^{-5}$	0,58	2.45	1.26

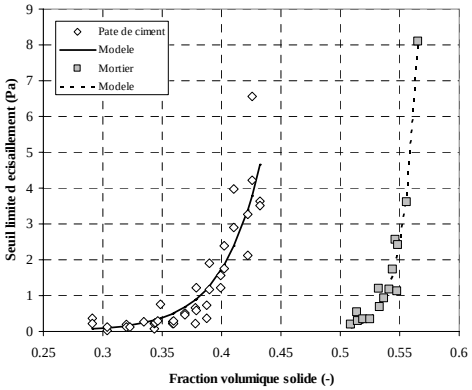


Figure 2. Evolution du seuil limite de cisaillement en fonction de la fraction volumique solide. Cas du mortier et de sa pâte.

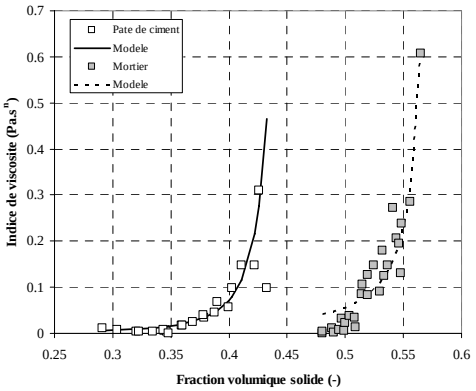


Figure 3. Evolution du paramètre k en fonction de la fraction volumique solide. Cas du mortier et de sa pâte.

Finalement, cette partie de l'étude montre que le comportement rhéologique des mélanges est gouverné par la pâte de ciment et la phase sableuse apparait comme étant des inclusions. Compte tenu des descriptions des paramètres de seuil, k et n en fonction de ϕ, il apparait que les interactions à l'échelle du sable restent faibles.

3.3 Mise en équations

Le schéma d'équations permettant de décrire les propriétés de l'écoulement à l'interface paroi/matériau est composé du bilan de masse et du bilan de conservation de la quantité de mouvement. Le mélange fluide est caractérisé par sa fraction volumique solide et reste constamment du domaine de la mécanique des milieux continus. La masse volumique moyenne est écrite selon l'équation (4). Dans ce modèle, on néglige le gradient de pression longitudinal.

$$\rho_{moy} = \phi.\rho_s + (1 - \phi)\rho_e \quad (4)$$

avec ρ_s, la masse volumique solide et ρ_e, la masse volumique du fluide (eau+ plastifiant).

Les conditions limites sont de deux types, en pression tout d'abord ou pour z = h (épaisseur du film), le film supporte une pression moyenne correspondant au poids projeté de l'échantillon. En vitesse, le modèle respecte la condition d'adhérence à la paroi et une condition de vitesse constante pour z = h. Enfin, le modèle doit respecter la contrainte de cisaillement pour z = h, correspondant au poids projeté de l'échantillon dans le repère d'étude. Finalement, compte tenu de la loi de comportement rhéologique, la concentration volumique solide moyenne supposée représentative quelle que soit h est donnée par (5):

$$V_0 = -\frac{n.k_0\left(1-\frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M}}{(1-\phi)\rho_e+\phi\rho_s).g.\sin(\alpha).(n+1)}.\left\{\left(\frac{Mg\sin\alpha}{S}-\tau_0^*.e^{A.(\phi-0.5)}\right)^{\frac{1}{n}+1}-(*)\right\}$$

$$avec.(*)=\left(\frac{\frac{Mg\sin\alpha}{S}-\tau_0^*.e^{A.(\phi-0.5)}+g.\frac{\Delta M}{l.L_T}.\sin(\alpha)}{k_0\left(1-\frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M}}\right)^{\frac{1}{n}+1} \quad (5)$$

Si on admet que le débit volumique du mélange est constant (ce qui est compatible avec une vitesse constante de l'échantillon), alors la hauteur moyenne du film est donnée par l'équation (6) :

$$h=\frac{\Delta M}{\rho.l.L_T} \quad (6)$$

M représente la masse de l'échantillon en début d'essai, ΔM, la variation de la masse, α, l'inclinaison de la paroi, V_0, la vitesse de l'échantillon, S, la surface de l'échantillon (de largeur l) en contact avec la paroi et L_T, la longueur totale de transport.

3.4 Résultats

Nous présentons sur la figure 4 le lien fonctionnel mis en évidence entre la différence de potentiel et la fraction volumique solide moyenne dans le cas des mortiers et de la pâte de ciment.

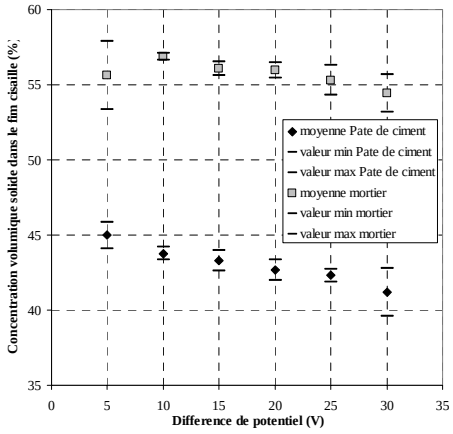


Figure 4. Evolution moyenne de $\phi = f(\Delta U)$.

Avec les hypothèses retenues et les données expérimentales obtenues, il est toujours possible de trouver une solution unique en deçà de la fraction volumique de packing. Ces résultats montrent que la différence de potentiel a un effet sur la modification de la texture du mélange en contact avec la paroi. On remarque que la concentration volumique solide est globalement plus importante dans le cas des mortiers, cependant les deux courbes sont seulement séparées d'un écart (suivant ϕ) constant de l'ordre de 13%. Ce résultat est conditionné par le comportement rhéologique évalué et montre que l'effet de la polarisation électrique est nullement affecté par le sable ajouté dans la pâte de ciment. Cette conclusion est renforcée par le fait que V_0 est en moyenne identique dans les deux cas en fonction de la variation de la différence de potentiel. Un cas limite est mis en évidence pour ΔV = 5V ou les conditions d'écoulement ne respectent plus les hypothèses. Par ailleurs, l'épaisseur du film cisaillé est constante quel que soit l'essai. Un examen complémentaire du comportement rhéologique des mélanges confirme un comportement de grain suffisamment enrobé de pâte pour que le passage de l'échelle de la pâte de ciment à l'échelle du mortier se fasse uniquement (avec le protocole expérimental retenu) en modifiant ϕ d'une valeur moyenne de 13%.

4. Conclusion

Nous avons montré que la polarisation électrique peut avoir des effets sur les propriétés rhéologiques d'une interface pâte de ciment (mortier)/paroi métallique lisse. Cette méthode permet, dans la configuration expérimentale retenue (plan incliné) de voir apparaitre le mouvement des échantillons et de réduire les forces de frottement. Même si dans l'approche proposée la polarisation n'est pas explicitement couplée au modèle de l'écoulement du film cisaillé, les résultats présentés pour les mortiers et leur pâte sont très encourageants. Il convient à présent de contrôler le phénomène, ce qui constitue un objectif à cours terme.

5. Bibliographie

[1] Perrot, A. Mélinge, Y. Estellé, P. Lanos, C. The multiphasic flow typology of a firm extrudible mortar during ram extrusion. *Rheologica Acta*, Vol. 46, N8, 1065-1073 (2007).

[2] Perrot, A. Lanos, C. Mélinge, Y. Estellé, P. predictive ram extrusion force of frictional plastic material : modeling and experimental validation. Application to adjuvanted cement paste. *Rheologica Acta*, Vol. 45, 457-467 (2006).

[3] Toutou, Z. Rhéologie et formulation des géosuspensions concentrées : évaluation des conditions d'extrudabilité. Thèse de l'INSA Rennes (2002)

[4] Perrot, A. Propriétés d'extrusion des pâtes de ciment et de mortiers. Thèse de l'INSA Rennes (2006).

[5] Mélinge, Y. Lanos, C. Mortreuil, F.X. Laquerbe M. Heterogeneity and electric properties of sheared mineral paste. XIIIth International Congress on Rheology, Cambridge, vol. 3, 95-97 (2000).

[6] Toutou, Z. Roussel, N. Lanos, C. Mélinge Y. Monnet P. Pantet, A. Le Roy, R. Rhéologie des suspensions à matrice cimentaire : approche expérimentale multi-échelle. *Revue Européenne de Génie Civil*, vol. 9, n°3, 309-320, (2005).

Rhéologie (plasticité) et blocage (« jamming ») des granulaires secs

Nicolas Rivier

IPCMS, Université de Strasbourg, 67084 Strasbourg Cedex, France

Résumé : Un matériau granulaire sec avec friction tangentielle infinie est représenté par un graphe connexe de grains reliés par des contacts purement répulsifs. Les degrés de liberté locaux sont soit une perte de contact entre deux grains, soit le roulement sans glisser d'un grain sur l'autre, ce qui n'est possible que pour des circuits pairs de grains en contact. La stabilité du matériau est garantie par les circuits impairs (les arches de l'effet Janssen) qui empêchent les grains de rouler les uns sur les autres et bloquent son écoulement (*jamming*). Un matériau granulaire dense et avec un rapport rigidité/contrainte élevé a deux états possibles, solide fragile et bloqué par les circuits impairs, et fluide sec, en leur absence. Le coeur de la vorticité impaire forme des boucles fermées, macroscopiques dans un matériau granulaire désordonné (alors qu'elles sont de la taille de quelques grains sous cristallisation ordonnée). L'aire de la surface minimale s'appuyant sur ces boucles (le nombre de circuits impairs irréductibles) constitue le paramètre d'ordre du solide fragile, et la transition de déblocage est du second ordre, avec des lois d'échelle. En l'absence de circuits impairs, on a un fluide sec qui flue sous cisaillement, par création d'une paire de dislocations et leur glissement, comme en plasticité des milieux continus.

Mots-clé : Matériaux granulaires, arches, effet Janssen, blocage (jamming), fluides secs, plasticité

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les matériaux granulaires secs avec friction tangentielle infinie se trouvent dans l'un de deux états: liquide (roulement à billes) [1], ou solide fragile [2], stabilisé par des arches, circuits impairs de grains en contact. Dans les matériaux désordonnés, ces arches ont une très longue portée, et l'écoulement du matériau sous cisaillement est une transition de phase (déblocage = "unjamming") soumise à des lois d'échelle. Nous avons donc ici de la rhéologie à plusieurs échelles, locale dans le liquide (plasticité) et grande pour la taille des arches du solide fragile qui s'écroulent. De plus, la transition de déblocage procède par intermittence entre les deux états [3], plutôt que par hystérèse comme dans la plupart des transitions de phase du second ordre.

2. Le granulaire comme un graphe

Un matériau granulaire sec a les aspects génériques suivants . Il est :

a) *discret* (grains individuels) (théorie des nombres : ici, pair ou impair),

b) *dur* (contacts purement répulsifs, scalaires si la friction tangentielle est infinie; répulsion entre deux grains plus forte que la contrainte externe qui les maintient en contact),

c) *désordonné* (l'absence d'ajustement impose des arches – circuits impairs de grains en contact – étendues).

Il peut donc être représenté par un graphe aléatoire (les sommets sont les grains et les arêtes, les contacts). Par b), deux grains en contact ne peuvent que se séparer ou rouler l'un sur l'autre sans glisser. Les excitations élémentaires sont la disconnection d'une arête et la flexibilité d'une charnière (deux arêtes incidentes sur le même

sommet avec les grains concernés roulant les uns sur les autres). L'empilement tient ensemble grâce à des contraintes externes (gravité, parois). Le graphe est connexe et n'existe que pour un domaine limité de nombres d'arêtes (Fig.1).

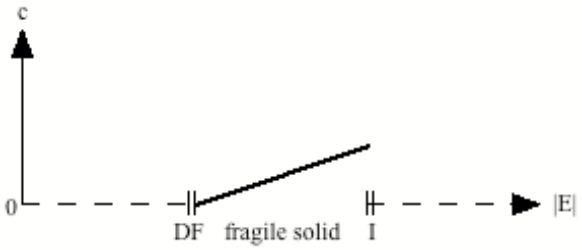


FIG. 1. Le nombre *c* de contacts critiques et de circuits impairs irréductibles (paramètre d'ordre de la phase bloquée), en fonction du nombre d'arêtes |E|. Un matériau granulaire dur, soumis à une contrainte extérieure faible (stiffness/load>>1) n'est stable que dans l'intervalle DF (dry fluid) et I (isostatic point). Le matériau est alors un solide fragile bloqué, stabilisé par les circuits impairs (« arches »). A DF, the matériau est un fluide sec [7]. Il est instable au-delà de I (sur-contraint) et en-deça de DF (lâche et libre de se réarranger en l'absence de circuits impairs)

Le comportement statique du graphe (stabilité) est celui d'un solide fragile, qui peut s'éc(r)ouler (comme le méchant du film "Witness" l'a appris à ses dépens sous un silo de grains de maïs)[1]. En fonction du nombre croissant de ses arêtes, un matériau granulaire dur et désordonné passe de fluide sec (réseau lâche sans circuits impairs) à la percolation de rigidité (réseau isostatique rigide) par la phase bloquée (réseau fragile, stabilisé par les circuits impairs, dont la grande taille dans les matériaux désordonnés permet une analyse « *scaling* », en variant les échelles) ([2,8] Fig. 1). Cette phase intermédiaire a une densité constante de modes normaux de basse énergie [2,8], donc une chaleur spécifique et une entropie élevées, où déverser lors du blocage l'énergie libre du fluide en l'absence d'échelle quantitative d'énergie dans un matériau dur: un contact existe ou non. Le rôle essentiel du désordre dans la transition de blocage est bien signalé par le titre de [2]. Le blocage est une transition à température nulle et cisaillement appliqué nul. La rhéologie est géométrique, à grandes échelles.

Les grains i=1...*n* sont représentés comme des spheres de rayon R_i, qui doivent rouler pour rester en contact. Les deux états possibles de la matière granulaire désordonnée résultent directement de la dynamique topologique du graphe (note 3), où les elements responsables du blocage sont les *circuits impairs*, circuits avec un nombre impair de grains en contact.

Un graphe a une dynamique topologique, les valeurs et vecteurs propres d'une matrice dynamique qui est la matrice d'adjacence **A** modifiée par une matrice diagonale. La plus petite valeur propre de la matrice dynamique est zéro en l'absence de circuits impairs et finie (> 1/L) en leur présence [8] (L est la taille du matériau). Elle mesure donc la frustration, qui a pour source un défaut topologique, la R-boucle (coeur de vorticité impaire). Ce rôle de la parité ("1≠0") explique l'impossibilité d'une description continue et sans défaut de la matière granulaire.

Le fluide sec est en fait un roulement à billes tri-dimensionel qui ne résiste pas au cisaillement,

[1] Les materiaux granulaires diffèrent sur trois points essentiels de la théorie classique de Maxwell sur la rigidité structurelle des réseaux élastiques (lâche/ isostatique au seuil de percolation de rigidité/sur-contraint, en fonction du nombre d'arêtes |E|) [4].
i) Les contraintes portées par les arêtes sont répulsives (≥0). Or de telles contraintes ne peuvent pas être maintenues dans un réseau surcontraint: les deux grains connectés par une arête redondante se séparent; par contre, un réseau lâche va s'arranger, *si possible*, et ajouter des arêtes pour devenir isostatique [5]. ii) Les charnières d'un réseau lâche ne sont flexibles que si les grains peuvent rouler les uns sur les autres, un mouvement bloqué par les circuits impairs. iii) Les circuits impairs ne sont pas isolés, mais entourent des boucles fermées (la vorticité impaire est un défaut de ligne) les R-boucles [6]. Si le granulaire est *désordonné*, la plus grande R-boucle sangle presque tout le materiau.

mais est compressible. Une propriété physique extraordinaire des matériaux granulaires est leur *dilatance* (sous cisaillement, le matériau se réarrange et occupe plus de volume pour éliminer les circuits impairs, et donc contiendra plus d'eau). L'écoulement granulaire stationnaire (Bernoulli) est l'écoulement quasistatique d'un fluide compressible, en fait une réalisation mécanique de la détente de Joule-Thomson [9].

3. Circuits impairs (arches), R-boucle et contacts critiques

À deux dimensions, un circuit d'un nombre pair de roues dentées fonctionne comme engrenage; un nombre impair est bloqué. A trois dimensions, des sphères peuvent rouler les unes sur les autres sans glisser, en l'absence de circuits impairs de sphères en contact (condition suffisante), quand bien même les axes de rotations ne sont plus colinéaires ni les centres co-planaires [7]. Ça reste vrai si les centres des spheres sont mobiles [8]: Un matériau granulaire dur sans circuits impairs est plastique, il se comporte comme un fluide, et pas seulement comme un roulement à billes (une succession de déconnections et de roulements crèe les dislocations et les fait glisser).

La rotation sans glisser d'une sphere sur une autre constitue une connection d'un grain à un autre le long d'un chemin de grains en contact. En l'absence de circuits impairs, cette connection est indépendante du chemin (pure jauge) [7,8].

La vorticité impaire forme des (R-)boucles fermées [6] qui sont grandes dans les granulaires désordonnés. Alors, la transition de déblocage est une transition de phase à lois d'échelles, et le nombre *c* de circuits impairs irréductibles (le nombre de contacts critiques) est un paramètre d'ordre de la phase bloquée qui mesure la frustration géométrique cause du blocage (le rapport *c/n* diminue comme 1/L avec la taille de la plus grande R-boucle à la transition). (En contraste avec la cristallisation des granulaires ordonnés où les R-boucles sont petites, *c/n* est fini, et la transition est du premier ordre). Notons the rôles essentiels du *désordre* et des grains (*nombres impairs*).

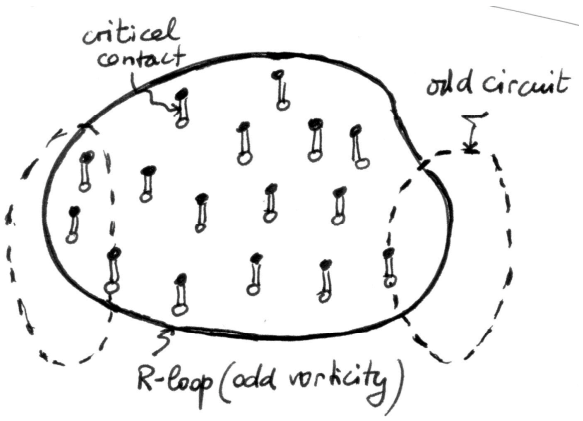


FIG. 2. Les contacts critiques traversent la surface minimale qui est bordée par la R-boucle (le coeur de la vorticité impaire). Deux circuits impairs sont indiqués en pointillé. Quand plusieurs circuits impairs se partagent le même contact critique, les plus grands sont reductibles au plus petit. Le circuit fermé constitué des arêtes non communes aux deux circuits – leur difference– est pair; il n'entoure pas la R-boucle. La R-boucle est donc le coeur de circuits impairs *irréductibles* avec un seul contact critique chacun. Le nombre de contacts critiques *c* est le paramètre d'ordre de la phase bloquée

Identifions maintenant les circuits impairs dans le graphe (dans sa matrice d'adjacence) [8].

Un graphe de *n* sommets et |E| arêtes est décrit par sa matrice *n*x*n* d'adjacence **A,** A_{ij} = 1 si i,j sont en contact, 0 sinon. Le degré $z_i = \sum_j A_{ij}$, du sommet i est le nombre de ses contacts, et la matrice $\mathbf{Q = \Delta - A}$, où $\mathbf{\Delta}$ est une matrice diagonale $\Delta_{ij} = z_i\delta_{ij}$, décrit la dynamique du graphe, si les arêtes sont des ressorts identiques.[2] Dans un

[2] Dynamique topologique d'un graphe dont les arêtes (ij) sont des ressorts: L'énergie potentielle est V =

matériau granulaire dur et sec, les arêtes sont des barres, l'interaction entre grains est purement répulsive et la dynamique est modifiée en $\mathbf{K} = \mathbf{\Delta}+\mathbf{A}$.[3] Ce qui nous permet d'identifier les circuits impairs par simple changement de variable (transformation de jauge).

On numérote les grains i de proche en proche, et leur attribue une couleur $(-1)^i$ qui est différente pour deux grains en contact en l'absence de circuits impairs. Pour chaque circuit impair, un seul contact critique relie deux grains de même couleur. L'angle de rotation du grain change de signe selon sa couleur $\theta'_i = (-1)^i \theta_i$ et les éléments non nuls de la matrice d'adjacence changent tous de signe (ce qui ramène la dynamique à $\mathbf{\Delta}-\mathbf{A}$), sauf les contacts critiques * qui restent =1. Tout sous-graphe sans circuit impair a un mode mou, vecteur propre uniformément alterné (1,–1,1,–1,...) de valeur propre nulle. Il s'agit d'un blob de liquide sec, un roulement à bille de grains roulant sans glisser les uns sur les autres.

Les circuits impairs sont les arches (étendues) qui retiennent le matériau et l'empèchent de s'écrouler. La valeur propre la plus basse de la matrice dynamique, $\lambda_1 \approx 4c/n$ ([8], obtenue par principe variationnel sur les quelques contacts critiques) mesure la frustration produite par les circuits impairs, et diluée dans tout le graphe. C'est le parameter d'ordre de la phase bloquée (Fig.1). Le matériau granulaire est rigide mais fragile (avec des forces concentrées sur des arches cassables par déconnection d'un seul contact critique par circuit impair irréductible.

4. Chaîne de "blobs" (regions fluides) connectés par des contacts critiques

Pour chaque R-boucle, on a une chaîne de blobs séparés par un contact critique. Les blobs interagissent aussi entre eux par des contacts non-critiques). Le matériau granulaire est donc représenté comme un ensemble de ces chaînes de blobs. Tous les blobs interagissent avec un blob de champ moyen (qui ferme les chaînes et les relie) [10].

Sous cisaillement, l'écoulement des blobs se fait par plasticité (création et glissement de dislocations); L'éc(r)oulement du matériau, par rupture de tous les contacts critiques.

Une R-boucle entourée de quelques circuits impairs et tous les contacts critiques, sont illustrés sur la figure 2. Une construction explicite de ces R-boucles et du réseau dual associé, a été realisée par F. Wooten [6] pour un modèle de Si amorphe.

5. Rhéologie à toutes les échelles

Pour le fluide sec: glissement d'une dislocation, une ligne de tension finie. L'écoulement est de la plasticité classique, avec hystérèse [11 (Preisach-Néel)]. Pour le solide fragile : déconnection de

---

(1/2) k $\sum_{(ij)}$ $(x_i - x_j)^2$. L'équation du mouvemnent (Euler-Lagrange) $[-\lambda\mathbf{1} + (\mathbf{\Delta}-\mathbf{A})]\ \mathbf{x} = \mathbf{0}$ est l'équation caractéristique de la matrice dynamique $\mathbf{Q}= \mathbf{\Delta}-\mathbf{A}$, avec valeurs propres $\lambda = m\omega^2/k$ (ω est la fréquence du mode normal). La valeur propre la plus basse est nulle, (mode mou) et le vecteur propre correspondant a toutes ses composantes identiques $x_i = 1$.

[3] Dynamique topologique d'un graphe dont les arêtes (ij) sont des barres identiques, représentant deux grains en contact tentant de rouler sans glisser l'un sur l'autre ($\theta_i = -\theta_j$): Energie potentielle V = (1/2) k $\sum_{(ij)}$ $(|\theta_i+\theta_j|)^2$. Équation du mouvemnent (Euler-Lagrange) $[-\lambda\mathbf{1} + (\mathbf{\Delta}+\mathbf{A})]\ \boldsymbol{\theta} = \mathbf{0}$, l'équation caractéristique de la matrice dynamique $\mathbf{K} = \mathbf{\Delta}+\mathbf{A}$, Le signe + est crucial, associé à des forces purement repulsives caractéristiques des milieux granulaires durs et secs. Cette dynamique topologique simplifiée donne l'état fondamental et les excitations élémentaires du matériau: les circuits pairs supportent des modes mous, chaque circuit impair est une contrainte étendue (une arche) avec valeur propre strictement positive, éliminée par rupture d'un seul contact critique. De plus, elle permet d'identifier les contacts critiques (ij)* et de les étiqueter (cf. Fig.2).

contact(s) critique(s) donc diminution de l'aire de la surface minimale bordée par une R-boucle dont la tension de ligne est nulle dans un matériau granulaire désordonné. La force d'entraînement est le cisaillement qui déconnecte des contacts critiques, mais il n'y a pas d'hystérèse puisque la R-boucle n'a aucune tension et une courbure locale aléatoire [7 (RW)]. De plus, la R-boucle (de grande taille L) a une courbure globale négligeable (1/L), donc aucune différence entre son intérieur (contacts critiques) et l'extérieur. La transition de phase procède par intermittence [3].

Le désordre, en imposant des R-boucles étendues avec une tension de ligne nulle, a donc des effets rhéologiques génériques : le déblocage est une transition de phase du second ordre, avec lois d'échelles, et procède par intermittence.

5. References

[1] Lohse, D., Rauhé, R., Bergmann, R., van der Meer, D. Creating a dry variety of quicksand. *Nature* 432, 689-90 (2004). Huerta, D.A., Sosa, V., Vargas, M.C., Ruiz-Suárez J.C. Archimedes' principle in fluidized granular systems. *Phys. Rev. E*. 72, 031307 (2005).

[2] O'Hern, C.S., Langer, S.A., Liu, A.J., Nagel, S.R. Jamming at zero temperature and zero applied stress: The epitome of disorder. *Phys. Rev. Letters*, 88, 075507-10 (2002). Wyart, M., Nagel, S.R., Witten, T.A. Geometric origin of excess low-frequency vibrational modes in amorphous solids. *Europhys. Lett.* 72, 486-92 (2005).

[3] Fischer, N., Gondret P., Perrin, B., Rabaud, M. Dynamics of dry granular avalanches. *Phys. Rev. E*, 78 021302-5 (2008). Fischer, N,, Gondret P., Rabaud, M. Transition by intermittency in granular matter: From discontinuous avalanches to continuous flow, *Phys. Rev. Letters* (2009).

[4] Boolchand, P., Lucovsky, G., Phillips, J.C., Thorpe, M.F. *Phil. Mag*. 85, 3823 (2005). Guyon, E., Roux, S., Hansen, A., Bideau, D., Troadec, J.P., Crapo, H., Non-local and non-linear problems in the mechanics of disordered systems: application to granular media and rigidity problems. *Rep. Progr. Phys.* 53, 373 (1990).

[5] Moukarzel, C.F. Isostatic phase transition and instability in stiff granular materials. *Phys. Rev. Letters* 81, 1634-7 (1998); - Granular matter instability: A structural rigidity point of view. *Rigidity Theory and Applications*, M.F. Thorpe, P. Duxbury, eds. (Plenum Press 1999).

[6] Rivier, N. Disclination lines in glasses. *Phil. Mag*. 40, 859-86 (1979). Wooten, F. Structure, odd lines and topological entropy of disorder of amorphous silicon. *Acta Cryst.* A58, 346-51 (2002). Rivier, N., Wooten, F. The importance of odd circuits in covalent glasses. *MATCH, Comm. Math. Computer Chem.* 48, 145-153 (2003).

[7] Baram, R.M., Herrmann, H.J., Rivier, N. Space-filling bearings in three dimensions. *Phys. Rev. Letters* 93, 044301-4 (2004).

[8] Rivier, N. Granular materials with even circuits : Ball bearings and dry quicksand. *Powder and Grains 2005*, R. García-Rojo, H.J. Herrmann, S. McNamara, eds. (Balkema, Leiden 2005), 29-32; - Extended constraints, arches and soft modes in granular materials. *J. Non-cryst. Solids* 352, 4505-8 (2006); - Dynamics of jammed granular matter, *Eur. Phys. J E* (Soft Matter), to appear.

[9] Rivier, N., Collé, E. Rhéologie des mousses ordonnées. *Rhéologie et Interfaces*, GFR 39, 22-26 (2004).

[10] Rivier N., Fortin J.Y, en préparation. Rivier N., Hemmerlé, A. Unjamming granular materials, « Such sweet jams meticulously jarred ». *Powder and Grains 2009*, M. Nagakawa, S. Luding, eds. (Amer. Phys. Soc. 2009), 523-6.

[11] Herpin, A, *Théorie du Magnétisme.* (PUF, Paris 1968).

Rheology of Sand and Sound Emission:

to boom or not to boom

Pierre Mills[1] and François Chevoir[2]

1. Université Paris Est, Laboratoire de Physique des Milieux Divisés et des Interfaces, UMR CNRS 8108, 77 454 Marne la Vallée Cédex 2, France
2. Université Paris-Est, Institut Navier, Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil, UMR LCPC-ENPC-CNRS 113 - 2 allée Kepler, 77 420 Champs sur Marne, France

Abstract. It is supposed that the shear stress of non cohesive granular material in the vicinity of the jamming transition is connected to the formation of transient rigid clusters of particles. Their characteristics are investigated as a function of the imposed pressure, the solid volume fraction and the shear rate. Those clusters are responsible for an increase of the shear stress for a vanishing shear rate, which leads to an instability close to the jamming transition. We debate the consequences for stick-slip motion and flows down an inclined plane, in agreement with the observations. The oscillation of the granular material between two flow states generates fast velocity fluctuations. We infer that under certain conditions regarding the particles and the average flow height, an intermittent regime near the jamming transition, at a well defined frequency, can be a source of sound emission. We discuss how this source can be related to booming sound in some sand dunes.

Keywords: Granular materials, Rheology, Jamming, Instability, Sound Emission
PACS: 45.70.Mg, 83.80.Fg

INTRODUCTION

When a dense assembly of macroscopic dry grains is sheared, strong correlations of motion and force are observed inside the material. The observation of these dynamic heterogeneities has motivated the development of various models. Moreover, if the force rather than the velocity is controlled, a hysteretic and abrupt jamming transition is observed. In this paper, we propose a model which relates the rheology of a dense granular material near the jamming transition to its mesoscopic structure. We then deduce an expression of the shear stress beyond the jamming transition, and show that it generates flow instabilities.

Emission of sound by a few sand dunes is a known fact since Marco Polo's time. Some flowing sand has the ability to emit a sound with a well defined frequency [1]. Several authors have assumed that this emission is due to the coupling of an excitation of a periodic motion in the flow with a resonance at the surface or in the bulk of the flow [1-2-3]. On the other hand, it seems that the temporal variation of the interface between the sand and air plays the role of the membrane of a loudspeaker [2]. In this paper, we introduce some new sights on the conditions of the emergence of a periodic variation of the height of a granular avalanche, with a well defined frequency, in the vicinity of the jamming transition. As a consequence of a model we developed in a previous paper [4], the main condition concern the high value of the difference between the internal static and dynamic friction coefficients. An intermittent flow regime then appears near the jamming transition. In a last section, we discuss how that source of sound in avalanches can be coupled with a natural wave guide existing in some sand dunes[21].

INSTABILITIES IN A SIMPLE SHEAR FLOW

We consider a simple shear flow under imposed pressure P. To evaluate the shear stress, our basic assumption is that the clusters are transient rigid structures through which the forces are transmitted. Beyond the jamming transition, the shear stress Σ is the sum of a frictional Σ_f and a dense collisional Σ_c contributions. To express the frictional contribution,

we distinguish the internal static friction $\tan\Phi_S \approx \Phi_S$ inside the rigid clusters from the internal dynamic friction $\tan\Phi_D \approx \Phi_D$ in the flowing regions. We assume that the Coulomb criterion is reached in both regions, so that $\Sigma_f = [f \tan\Phi_S + (1-f)\tan\Phi_D]\, P$. Φ_S is known to be larger than Φ_D, and we call $\Delta\Phi = \Phi_S - \Phi_D > 0$.

The collisional stress Σ_c couples the clusters and the free grains. The clusters are transient structures, created by the sudden "freezing" of a group of free particles. The lifetime of a cluster of size ζ is approximately the propagation time of a solidification wave, of velocity $c \approx \sqrt{P/\rho_p}$ along the cluster: $(\zeta/d)\tau_i$. Σ_c is then given by the typical momentum transmitted through the cluster during its lifetime and over the one-dimensional ($(\zeta/d)^{D-1}d$ in *2D*) or two-dimensional ($(\zeta/d)^{D-1}d^2$ in *3D*) cut of the cluster (with *D* the fractal dimension of clusters [4]). The transmitted momentum is the sum of suddenly frozen $(\zeta/d)^D$ grains' momentum $m\dot\gamma d$. Consequently the collisional coupling stress Σ_c can be evaluated as $\Sigma_c \propto \eta_c\dot\gamma$ where the viscosity η_c is proportional to m/τ_i in *2D* and $m/(\tau_i d)$ in *3D*. Because it does not depend on the cluster size, this should hold for a population of clusters of various sizes. The dependency of the effective friction coefficient $\mu^* = \Sigma/P$ on the inertial number I then writes:

$\mu^*(I) = f(I)\Delta\Phi + \Phi_D + AI$ (2), $f(I) = 1/(1+bI)$ [4]

This is consistent with the friction law measured in various *2D NS* [5-6]: $\mu^*(I) = \mu^*_{\min} + A\,I$, providing the values $\mu^{*2D}_{\min} \approx \Phi_D^{2D} \approx 0.25$, $\Phi_S^{2D} \approx 0.30$ and $A^{2D} \approx 1$ which will be used in the following.

For very small *I*, the effective friction writes $\mu^*(I) \approx \Phi_S + (A - b\,\Delta\Phi)I$. In *2D*, $A - b\Delta\Phi < 0$, and we shall assume this remains true in 3D. Consequently, for a fixed pressure, the shear stress decreases for an increasing shear rate. This is well known to lead to an instability [7-8]. If we submit a plane granular layer initially in a dense jammed state ($I = 0$), in which the internal friction angle has the static value Φ_S, to a controlled deformation, the material should jump to a finite value $I_{SF} = \Delta\Phi/A - 1/b$ (around 0.02), corresponding to $\mu^*(I_{SF}) = \Phi_S$. This means that the material suddenly slips and dilates, according to the equation of state *(1)*. This is exactly what is observed in stick-slip experiments [11]. Conversely, if we consider a flowing granular material and slowly decrease the shear stress (for a given pressure), the shape of the $\mu^*(I)$ curve leads to another instability for $I_{FS} = (\Delta\Phi/(Ab))^{1/2} - 1/b$ (around 0.0075 in 2D), in other words a transition from a flowing to a solid state. This is exactly what is observed in the experiments [9-10]. This hysteretic and abrupt jamming transition was observed in the previously quoted NS [6]. These behaviors are summarized on Fig.1.

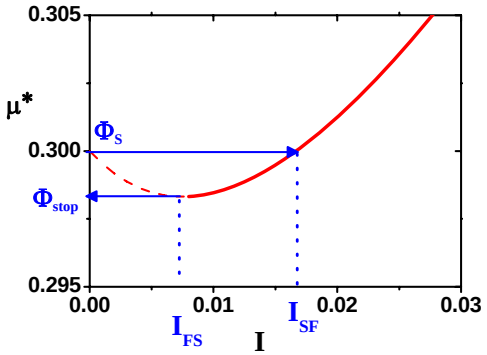


FIGURE 1. $\mu^*(I)$ and instabilities: Solid-Fluid and Fluid-Solid transitions ($A = 1$, $b = 30$, $\Phi_S = 0.30$ and $\Phi_D = 0.25$).

INTERMITTENCY AND SOUND EMISSION

In the following we are mainly concerned by the study of flows (as chute flows or avalanches) which volume fraction can vary freely as in a 3D NS of inclined plane flows [14] ; in this work oscillations of the flow were observed just beyond the flow threshold and we show in Fig. 2 a view of the flowing granular structures during a period $T \approx \sqrt{d/g}$ where g is the gravity.

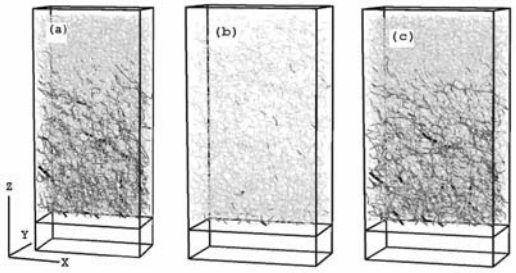


FIGURE 2. (from L.E.Silbert [14]) The contact force network at $\theta = 20°$ for three successive times: $t = t_0$, $t = t_0 + T/2$, $t = t_0 + T$).

During the period T the average coordination number z fluctuates between $z = 4$ and $z = 2$. These results raise a question: are they generic features or a peculiar case ? This question is dealt with in the next section.

We now consider the steady flow of a dense (solid fraction ϕ) layer of thickness H of dry grains down a heap with an angle θ. Let us call x the flow direction, y the direction perpendicular to the flow, z the third direction (which does not come into play), and t the time. From the conservation of momentum in the x direction, we get from (2): $\Sigma = P\mu^*(I) = \theta P$ (approximating $tg\theta \approx \theta$). In a following paragraph, it is demonstrated, through a simple model derived from that proposed by Fauve et al. [15-16] to describe avalanches in a rotating drum, that the flow is unstable in the vicinity of I_{FS} and with an amplified oscillation, between $I = 0$ and $I = I_{FS}$. **A minimum of $\mu^*(I)$ for $I_{FS} > 0$ is then a condition 'sine qua non' of existence of two possible shear rates for a given shear stress and accordingly the growth of relaxation oscillations in the granular flow.** This is expressed by the condition: $I_{FS} > 0$ or $\Delta\Phi > A/b$. $\Delta\Phi$ might well depend both on the surface state and on the shape of the grains. The presence of a silica gel layer on the grain surface [17] may increase Φ_S which is crucial to the ability of sand to sing.

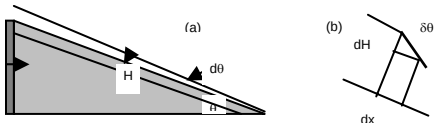


FIGURE 3. Oscillations of the surface slope .

We consider the flow of a layer of height H at the surface of a heap of inclination $\theta \approx \Phi_{stop}$. The flow is instable, and two transient networks exist alternatively (see Fig.2). During a fraction of the instability period, force chains form along a compression direction, invade the whole flow, and the system tends to jam. Consequently, the slope θ increases up to Φ_S. The force chains then disaggregate in extension, and the slope relaxes down to Φ_{stop}.

The velocity field is called $\vec{v}(x,y,t)$, the slope $\theta(x,t)$, the flow rate $Q(x,t) = \int_0^H v_x(x,y,t)dy$. The height $H(x,t)$ may depend on x and t (see Fig. 3). The momentum equation integrated over the flow height writes: $\dot{Q} = gH[\theta - \mu^*(I)]$. We call Q_0 the flow rate for $\theta = \Phi_{stop}$. Then the mass conservation writes $\int_0^H v_y(x,y,t)dy = Q_0 - Q$. The first member is also equal to $\alpha H(dH/dt)$ with $\alpha < 1$ depending on the shape of the $v_y(y)$ profile. The discrete nature of the granular material provides the limiting relation $\delta H = d\,\delta\theta$ between the variations of the slope ($\delta\theta = \theta - \Phi_{stop}$) and its height; from this relation $(\alpha H d)\,\dot{\theta} = Q_0 - Q$. By time derivation, we then deduce $\ddot{\theta} = -(g/\alpha d)[\theta - \mu^*(I)]$. Close to the minimum $\mu^*(I) \approx \Phi_{stop} + C(I - I_{FS})^2$. The prefactor B relating the inertial number and the flow rate $I = (Bd/(g^{1/2}H^{5/2}))Q$ depends on the shape of the $v_x(y)$ profile. Denoting $\omega_0 = (g/\alpha d)^{1/2}$, we conclude that $\delta\ddot{\theta} + \omega_0^2\delta\theta - (\alpha CB^2 d^3/H^3)\delta\dot{\theta}^2 = 0$. In the vicinity of $I = I_{FS,}$ an oscillation of the slope is amplified or damped if $d\mu^*(I)/dI$ < 0 or > 0 respectively. This oscillation of the slope may initiate surface waves with a frequency $f \sim (1/2\pi)(\frac{g}{\alpha d})^{1/2}$. Such an expression coincides fairly with that proposed by Bagnold [1] and was later experimentally confirmed in [2-3], $f = 0.4\ (g/d)^{1/2}$. The system oscillates between two states with a well defined frequency if the granular material is **monodisperse**. It is important to note that homogeneity of the shear rate [18-19] is essential to the temporal coherence of the sound emission.

According to the equation of state [4], the solid fraction oscillates also between ϕ^* and $\phi^* - A' I_{SF,}$ and the amplitude of the variation of the height is $dH \sim \overline{H}\ I_{SF}$. The temporal variation of the interface between the sand and air plays the role of the membrane of a loudspeaker as suggested in [2]. Once the frequency is selected, the selection of the mean height of the flow is derived from the relationship between the shear rate and the height, when $I(\dot{\gamma}, H) \le I_{FS}$. This last condition leads to a threshold of the value of H consistent with the observation that avalanches which are too thin do not produce any sound, while when they become thick enough, they sing [3].

SINGING OR BOOMING DUNES

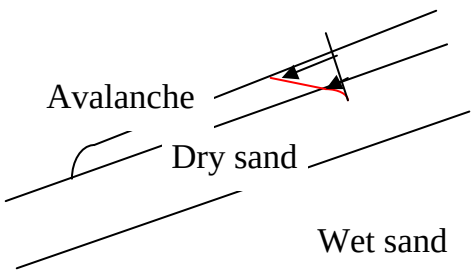


Figure 4. Elastic waves can be guided in the region D (dry sand) if the transition between D and the wet sand is abrupt.

The propagation of elastic waves at the frequency defined above depends on the state of the granular material, liquid or solid .The evolution of the compressibility χ of the medium considered as viscoelastic and characterized by a relaxation time $\tau = \eta\chi$,with η the viscosity, can be described by the following equation: $\chi\, p = \frac{\rho}{\rho_0} + \tau \frac{d}{dt}(\frac{\rho}{\rho_0})$ where ρ_0 is the stationary density and p and ρ are the pressure and density disturbances related to the wave. **In the avalanche, the compressibility is mainly due to air(χ_a) and the density and dissipation to grains (ρ_g, η_g);** the relaxation time $\tau = \eta_g \chi_a << 1$, $\chi = \rho / \rho_0 p$ and the low frequency limit c for the sound speed is predicted by the two component model and given by: $c = \sqrt{\frac{\rho_a}{\phi(1-\phi)\rho_g}} \sqrt{\frac{1}{\rho_a \chi_a}}$

An avalanche can be a **parametric resonator** which accumulate the energy in the non propagating resonant modes for this type of wave at frequency $f \approx 1/2\,(g/d)^{1/2}$, thanks to the "pump" instability at frequency $f \approx (g/d)^{1/2}$. On the other hand, M.Vriend and al. [21] have proposed an interpretation of the phenomenon which challenges the interpretation that frequencies depend on the grains size. They claim that booming frequencies result from a natural wave guide associated with the dunes. But we will see soon there is no matter to controversy. We agree with the assertion, based on serious experiments, that a natural guide, existing only in summer (the region between the avalanche and the wet sand on figure 4), is associated with booming frequencies of selected modes propagating in that guide. Nevertheless, considering the dunes as an **association** of a **source** (the avalanche) **coupled** with a **wave guide**, the measured frequencies depend on this coupling. But, as the wave guide disappears or does not exist, the measured frequencies are due to the avalanche alone and are the same as those measured in laboratories. Furthermore, following L.Bonneau [22] , such guided modes can be amplified by interacting with the shear band at the bottom of the avalanche if $\omega\tau \approx 1$.

CONCLUSION

In this paper we described a **rheological instability** in avalanches or in chute flows. This instability is due to two main factors, the growth near the jamming transition of large transient clusters of particles invading the flow and a minimum of the effective friction coefficient $\mu^*(I)$ (linked to a peculiar state of the surface of particles). When both these conditions are fulfilled, the flow is instable with a well defined mean frequency $f \approx (g/d)^{1/2}$ .This rheological instability can be a **parametric pump** for resonant modes in a singing avalanche. Booming sound can be due to the coupling of this instability with a natural wave guide in some dunes.

REFERENCES

[1] Bagnold, R.A, Proc.R Soc.London Ser A 295,219 (1966)
[2] Andreotti, B. Phys. Rev. Lett., 93, 238001 (2004)
[3] Douady.S.,Manning.A.,Hersen.P.,Elbelrhiti.H.ProtièreS Daerr.A.,and Kabbachi.B.Phys.Rev.Lett.,97,018002,(2006)
[4] Mills.P, Rognon.P., Chevoir.F. Europhys.Lett.,81,64005,(2008)
[5] da Cruz F., Emam S., Prochnow M., Roux J.-N. And Chevoir F., Phys. Rev. E, 72 (2005) 021309.
[6]] Volfson D., Tsimring L. S. and Aranson I., Phys.Rev. E, 68 (2003) 021301.
[7]] Jaeger H. M., Liu G. H., Nagel S. R. and WittenT. A., Europhys. Lett., 11 (1990) 619.
[8]] Coussot Ph., Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials (Wiley) 2005.
[9] Daerr A. and Douady S., Nature, 399 (1999) 241.
[10] da Cruz F., Chevoir F., Bonn D. and Coussot P., Phys. Rev. E, 66 (2002) 051305.[11] Nasuno S., Kudrolli A. and Gollub J. P., Phys. Rev. Lett., 79 (1997) 949.
[12] Howell D., Behringer R. P. and Veje C. T., Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 5241.
[13] GDR MIDI, Eur. Phys. J. E, 14 (2004) 341.
[14] Silbert L. E., Phys. Rev. Lett., 94 (2005) 0982002.
[15] Fauve et al. in Mobile particulate systems E.Guazzelli and L.Oger editors. Kluwer Academic (1994)
[16] Duran.J.Sables, poudres et grains.Eyrolles. edit.(1997)
[17]Goldsacks.D.,Leach.M.,Kilkeni.C.,Nature, 386,29,(1997)
[18] Mills P., Loggia D. and Tixier M., Europhys. Lett., 45 (1999) 733.
[19] Bonamy D. and Mills P., Europhys. Lett., 63 (2003) 42.
[20] Bonneau,L.,Andreotti.B.,and Clément.E., Phys.Rev.E. 75, 016602 (2007)
[21] Vriend M.N.,Hunt M.L, Clayton R.W,Brennen C.E, Brantley K.S, and Ruiz-Angulo A., Geophys. Res. Lett. 34 , L 16306 (2007).
[22] Bonneau L; PHD thesis, Paris Diderot Université (France) (2009)

Propriétés rhéologiques de « Polymères supramoléculaires » : Mise en évidence de bandes de cisaillement et fluidisation sous contrainte

G. Ducouret**, L. Bouteiller*, L. Talini**, F. Lequeux**

*Laboratoire de Chimie des Polymères, UMR 7610, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05

**Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, UMR 7615, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cede 05

Résumé : Les bi-urées disubstituées s'auto-associent grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires et forment des « fils moléculaires » aux faibles concentrations en solvant apolaire. Cette structuration se traduit au niveau macroscopique par des propriétés rhéologiques particulières similaires à celles des micelles géantes. En dessous de la concentration critique d'enchevêtrement, les solutions se comportent comme des liquides, au-delà ces systèmes deviennent des gels viscoélastiques. Sous l'effet d'une contrainte continue ou oscillatoire, les gels subissent une *fluidisation* très brutale qui apparaît après un temps critique de latence. Ce phénomène s'apparente à la fracture observée dans les solides qui dépend très fortement de l'intensité de la contrainte qui est appliquée. La technique de vélocimétrie par suivi de particules couplée à l'étude rhéologique révèle que la *fluidisation* du système est précédée par l'apparition d'hétérogénéités dans l'écoulement similaires à des bandes de cisaillement. Sous l'effet de taux de cisaillement constants, notre système se sépare également en deux bandes de cisaillement.

Mots-clé : polymères « supramoléculaires », bandes de cisaillement, fluidisation

1. Introduction

Les systèmes que nous étudions sont des polymères « supramoléculaires » formés par des petites unités bis-urées EHUT (Ethyl-Hexyl-Ureido-Toluene) qui s'auto-associent par des liaisons hydrogène. Les propriétés macroscopiques de ces systèmes ont été étudiées par rhéologie dans une large gamme de concentration. La structure des filaments a été identifiée par diffusion de neutrons. Ces filaments supramoléculaires qui s'enchevêtrent au-delà d'une concentration critique estimée à 0.1 g/L, présentent des propriétés viscoélastiques [1],[2].

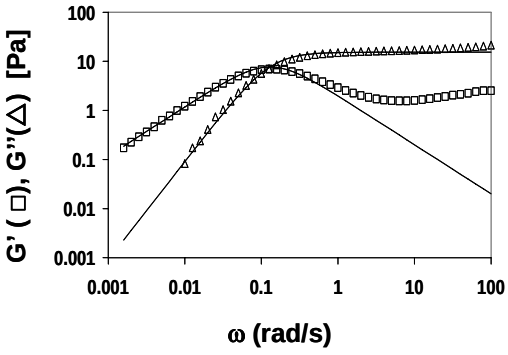


Fig 1 : Evolution des modules G' et G'' d'une solution d'EHUT à 5g/L dans le dodécane. Les traits continus correspondent aux modules calculés par le modèle de Maxwell

Dans le régime semi-dilué, la viscosité varie selon une loi de puissance $\eta \alpha C^{3.5}$. Aux fortes concentrations, les solutions d'EHUT forment des gels dont le comportement est décrit par le modèle de Maxwell avec un seul temps de relaxation comme l'indique la figure 1.

Le module G' et le temps de relaxation augmente respectivement avec la concentration selon une loi de puissance $G_0 \alpha C^{2.2}$ et $\tau_c \alpha C^{0.7}$. La confrontation de ces résultats au modèle de Cates pour les micelles géantes a permis de conclure que la relaxation de notre système est dominée par le processus de scission/recombinaison beaucoup plus rapide que la reptation [3].

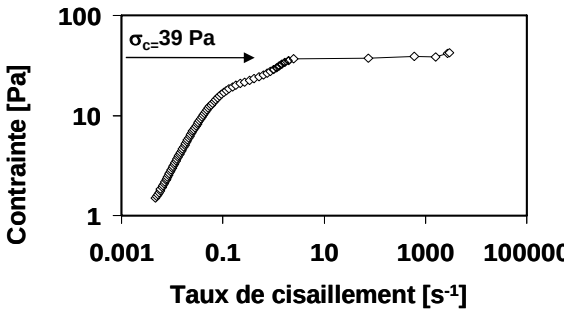


Fig 2: Courbe d'écoulement d'une solution d'EHUT à 6g/L. Le plateau de contrainte correspond à σ_c =39 Pa

Dans le domaine non linéaire, en régime dilué, les solutions sont newtoniennes. Au dessus de C*,

l'écoulement qui est newtonien aux faibles taux de cisaillement devient rhéofluidifiant aux taux élevés. Au-delà de 4 g/L, l'EHUT présente des similitudes avec les comportements décrits pour les micelles géantes [4]. L'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement est caractérisée par un plateau à partir d'un certain taux de cisaillement où la contrainte devient brusquement indépendante du taux de cisaillement (cf. figure 2). L'amplitude et la longueur du plateau de contrainte dépendent à la fois de la concentration et de la température.

Les similitudes de comportement de l'EHUT avec les micelles géantes nous ont conduit à explorer l'écoulement de notre système en régime transitoire.
Nous avons donc focalisé notre étude sur l'investigation de l'écoulement des EHUT sous l'effet de contraintes constantes (fluage et contraintes oscillatoires) et d'échelon de taux de cisaillement en couplant les mesures rhéologiques à une visualisation de l'écoulement dans l'entrefer du rhéomètre.

2. Résultats

2.1 Fluage : application de contraintes continues

Au cours des mesures de fluage, l'évolution du taux de cisaillement est mesuré en fonction du temps pour différentes valeurs de contraintes comme le montre la figure 3 et pour différentes concentrations. Le système s'écoule quelle que soit la contrainte appliquée.

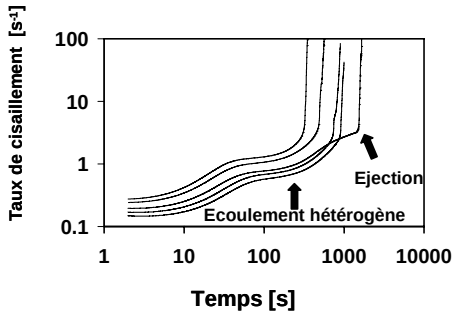


Fig 3 : Evolution du taux de cisaillement pour des contraintes appliquées de gauche à droite 38-36-34-32-30 Pa pour une solution d'EHUT à 6 g/L

Dès l'application de la contrainte, le taux de cisaillement évolue légèrement avec le temps puis atteint un pseudo-plateau avant d'augmenter brusquement après un temps de latence qui dépend à la fois de l'amplitude de la contrainte et de la concentration des solutions. L'augmentation brutale du taux est suivie par l'éjection de l'échantillon. Les contraintes appliquées sont systématiquement inférieures à la contrainte critique σ_c correspondant au plateau de contrainte des graphes contrainte-taux. La gamme de contraintes appliquées est également choisie en fonction du temps de réponse du matériau que nous avons considéré comme facilement détectable entre 100 et 3000s. Typiquement, la solution d'EHUT à 6 g/L qui présente un plateau de contrainte à σ_c=39 Pa (cf. Fig 2), a été soumise à différentes contraintes comprises entre 30 et 38 Pa.

Le temps caractéristique correspondant à l'augmentation brutale du taux de cisaillement est appelé *temps de fluidisation*.

2-2 Mesures en dynamique : application de contraintes sinusoïdales

Nous avons également étudié le comportement de notre système sous l'effet de contraintes sinusoïdales constantes inférieures à la contrainte critique où le module élastique chute brusquement.

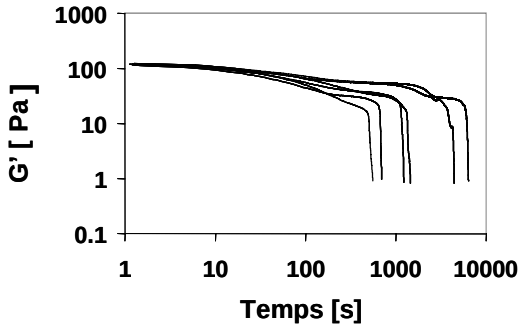


Fig 4: Evolution du module élastique G'en fonction du temps sous l'effet de contraintes sinusoïdales, de gauche à droite 142-140-135-132-127-125 à 1 Hz pour une solution d'EHUT à 12 g/L

Le même comportement de *fluidisation* est observé pour l'application de contraintes oscillatoires. Le module G' décroît lentement puis chute brusquement lorsque l'échantillon est éjecté. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, les valeurs de contraintes sont choisies afin que le temps de réponse soit compris dans une fenêtre de 100 à 3000s. Les contraintes oscillatoires appliquées se situent dans la zone proche de la fin du domaine viscoélastique linéaire. *Le temps de fluidisation* est défini comme le temps où le module décroît soudainement.

Pour les deux types d'expériences décrites ci-dessus, l'évolution du *temps de fluidisation* (t_f) est reportée en fonction des contraintes continues ou oscillatoires appliquées (cf. fig5). Quelle que soit la concentration, le *temps de fluidisation* diminue lorsque la contrainte appliquée augmente selon une loi de puissance $t_f = A\,\sigma^{-a}$. Le pré-facteur A dépend des critères de définition du temps de fluidisation. Les résultats correspondant aux échantillons les moins concentrés sont déplacés vers les contraintes les plus faibles. L'exposant **a** ne dépend ni de la définition adoptée du temps de fluidisation, ni de la concentration en EHUT : **a**= 9.8±0.7 dans tous les cas.

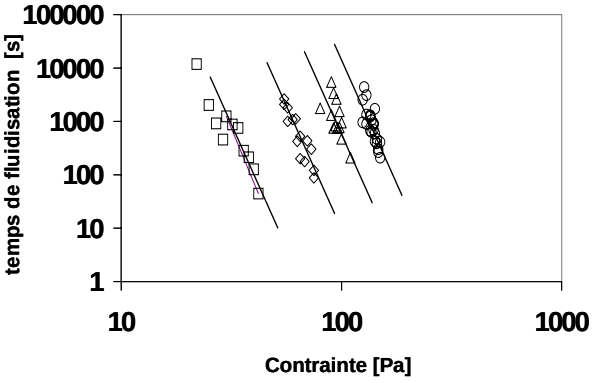


Fig 5 : Evolution du temps de fluidisation t_f en fonction de la contrainte pour différentes concentrations (□ 6 g/L, ◇ 8 g/L, △ 10 g/L, ○ 12 g/L).

La figure 6 montre qu'il est possible de construire une courbe maîtresse à partir de toutes les courbes $t_f = f(\sigma)$. Cette courbe maîtresse à été obtenue grâce à la normalisation de la contrainte par la valeur de la contrainte correspondant à t_f=1000s pour chacune des expériences.

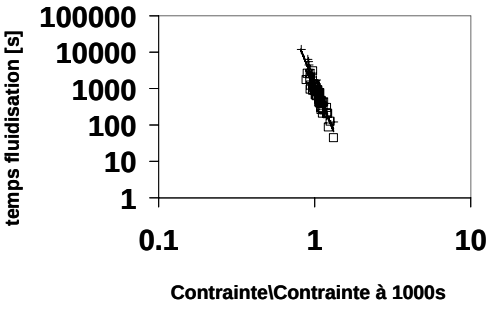


Fig 6 : La courbe maîtresse obtenue en normalisant la contrainte par sa valeur à 1000 secondes

2-3 Visualisation de l'écoulement

Juste avant l'évolution rapide du taux de cisaillement (expériences de fluage) ou du module élastique G' (expériences en dynamique), de très faibles ondulations apparaissent à la périphérie du cône puis de petites « boules » d'échantillon commencent à se former, leur taille croît très rapidement. Ces phénomènes qui s'amplifient sur un temps très court (une dizaine de secondes) sont suivis par l'éjection de l'échantillon.

La technique de vélocimétrie par suivi de particules a été couplée aux expériences rhéologiques afin d'observer les hétérogénéités d'écoulement bien avant l'éjection de l'échantillon. Pour cela, les échantillons sont ensemencés par des billes de verre de diamètre 10μm à une concentration de 0.01%. Pendant l'écoulement, le déplacement des particules, illuminées par un faisceau laser, est enregistré par une caméra CCD. Dans le cas des expériences de fluage, passé un délai correspondant à la faible augmentation du taux de cisaillement pendant lequel l'écoulement est parfaitement homogène, deux bandes apparaissent selon la direction du gradient de vitesse. Le mouvement des traceurs est très lent dans la partie basse de l'entrefer alors que dans la partie haute (en contact avec le cône) l'écoulement ne présente aucune anomalie. Dans cette zone, la vitesse augmente linéairement en fonction de la distance au cône. Cet écoulement hétérogène qui a lieu pendant un temps court précède l'éjection de l'échantillon.

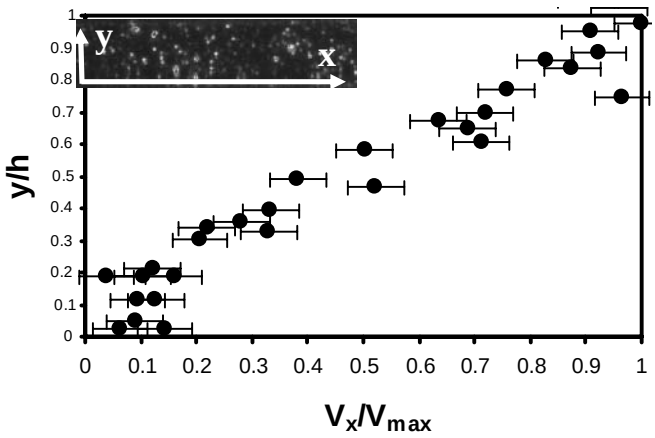


Fig 7 : Profil de vitesse en cône/plan pendant une expérience de fluage à une contrainte de 60 Pa pour une solution d'EHUT à 10 g/L

2-4 Application d'un taux de cisaillement constant

Nous avons également imposé à notre système des taux de cisaillement constants compris entre 0.1 et 5 s^{-1}. La figure 8 représentant la réponse en contrainte en fonction de la déformation montre que, quel que soit le taux de cisaillement appliqué, la contrainte mesurée présente un maximum situé à γ=3±1 suivi par un léger épaulement. Cette valeur maximale croit lorsque le taux de cisaillement appliqué augmente. Des instabilités de surface et des hétérogénéités d'écoulement similaires à celles décrites précédemment sont également observées au-delà de ce maximum. *Le temps de fluidisation* est défini comme le temps pour atteindre le maximum de contrainte.

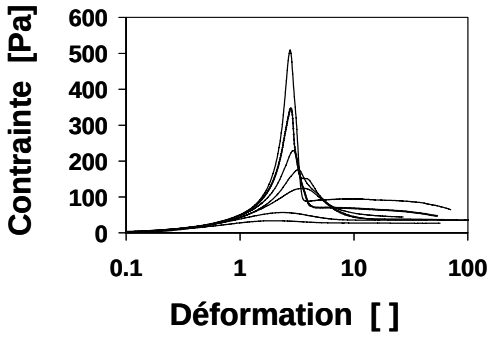


Fig 8 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour une solution d'EHUT à 8 g/L sous l'effet de taux de cisaillement croissants de 0.1–0.2-0.5-0.8-1-2-3-5 s^{-1}

3-Discussion

Ces instabilités d'écoulement mises en évidence dans les micelles géantes seraient dues à des phases induites sous écoulement [5]. Lorsque notre système est soumis à des contraintes continues ou sinusoïdales, la fluidisation apparaît après un temps critique qui est dépendant de l'intensité de la contrainte. Des comportements similaires ont été observés sur des systèmes de natures différentes [6], [7]. La décroissance du temps critique selon une loi de puissance avec l'augmentation de la contrainte appliquée rappelle la fracture dans des matériaux solides décrits par Zhurkov [8]. Ce processus activé par la contrainte semblerait directement lié à la rupture de liaisons inter-atomiques.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux obtenus sous l'effet de contraintes constantes (continues ou oscillatoires) ou d'échelons de taux de cisaillement permettent de construire un diagramme de la déformation en fonction du temps de fluidisation où se dessine une frontière entre deux domaines. Sous cette frontière, l'écoulement est homogène alors qu'au-delà l'écoulement devient instable. Cette frontière dépend de la concentration de l'EHUT.

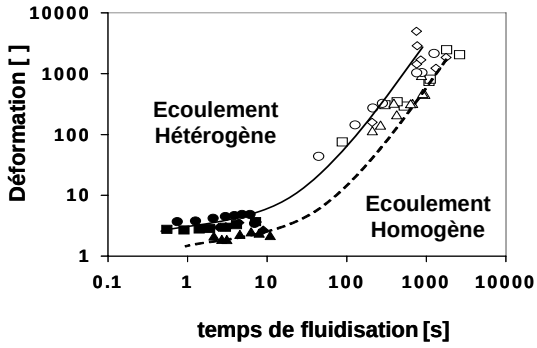


Fig 9: Evolution de la déformation en fonction du temps de fluidisation pour des solutions d'EHUT (○ 6 g/L, □ 8 g/L, ◇10 g/L, △ 12 g/L). Les symboles ouverts correspondent aux mesures à contrainte imposée et les symboles fermés aux mesures à taux de cisaillement imposé. La frontière continue correspond à C=12 g/L et la frontière discontinue à C=6 g/L

4-Conclusion

Nous avons observé la *fluidisation* des EHUT à la fois en rhéométrie à contrainte imposée et à taux de cisaillement imposé. Le temps de fluidisation augmente lorsque la contrainte appliquée décroît en suivant une loi de puissance d'exposant proche de 10. Les visualisations de l'écoulement par la technique de vélocimétrie par suivi de particules couplée aux expériences rhéologiques ont permis d'observer des instabilités d'écoulement et la formation de bandes de cisaillement.

[1] Ducouret G, Chassenieux C, Martins S, Lequeux F, Bouteiller L, J. Colloid and Interface Sci. 310 (2007) 624-629.
[2]: F. Lortie et al, Langmuir, 18 (2002), 7218-7222
[3] M.E Cates, Macromolecules, 20 (1987), 2289-2296
[4] V. Schmitt et al, Langmuir 1994, 10, 955-961
[5] Grand C, Arrault J, Cates ME, J. Phys. I 7 (1997) 1071-1086.
[6] Caton F, Baravian C, Rheologica Acta 47 (2008) 601-607.
[7] Bauer T, Oberdisse J, Ramos L, Phys. Rev. Letters 97 (2006) 258303.
[8] Zhurkov SN, International J. of Fracture 26 (1984) 295-307.

(dé)structuration sous écoulement d'un cristal liquide lamellaire

Y. AUFFRET, **D.C.D. ROUX**, N. EL KISSI, F. CATON
Laboratoire de Rhéologie, Université Joseph Fourier, Grenoble France

D.E. DUNSTAN,
Particulate Fluids Processing Centre, The University of Melbourne Melbourne Australia

I. PIGNOT-PAINTRAND, Y. NISHIYAMA, C. ROCHAS(*),
CERMAV CNRS, Université Joseph Fourier Grenoble France, (*) BM 2 - the D2AM French CRG Beamline at ESRF, Grenoble France

Résumé : Nous présentons dans cet article des résultats récents concernant un mélange ternaire d'un tensioactif an-ionique (AOT), d'un hydrocarbure saturé (l'iso-octane) et d'eau. En termes d'écoulement, le comportement très complexe, voire a priori contre-intuitif de ce matériau a demandé pour le comprendre de coupler de nombreuses techniques. Nous avons utilisé en particulier la rhéométrie, la microscopie en lumière polarisée et électroniques en transmission, la biréfringence, ainsi que la diffraction de rayons X sous cisaillement. L'ensemble de ces techniques montrent que, lorsque l'énergie fournie est suffisante, le système transite lentement d'un suspension de lamelles vers une suspension de sphères molles, le système se comportant alors de façon similaire à une émulsion.

Mots-clé : Rhéologie, phase lamellaire, oignons, vésicules, ordre smectique, rayons x, biréfringence, textures, microscopie électronique en transmission.

1. Introduction

Dans cet article, nous examinons le comportement rhéologique d'une phase lamellaire lyotrope. Il est maintenant établi que suivant la contrainte ou la déformation appliquée les propriétés rhéométriques montrent des comportements différents. [1]. Notamment, dans les deux modes de pilotage, nous montrons une transition rheopectique précédant l'atteinte de l'état stationnaire. La rhéométrie par couplage inertio-élastique permet de déterminer le module élastique et les viscosités du modèle Maxwell-Jeffrey utilisé [2]. Dans les travaux présentés dans cet article, nous nous appuyons sur des travaux d'autres systèmes lyotropes en phase lamellaire et présentant des transformations phase lamellaire vers phase oignons sous cisaillement [3-14].

2. Caractérisation statique des échantillons

Dans le présent article, nous nous intéressons à un mélange ternaire constitué d'un tensioactif, l'Aérosol OT (AOT), d'un alcane, l'iso-octane, et d'eau. Pour des échantillons fortement dilués en eau, le mélange ternaire forme une phase lamellaire lyotrope constituée par l'empilement de bicouches de molécules amphiphiles enfermant l'alcane et empilées périodiquement. Aux concentrations les plus importantes en matière active, le système ternaire conserve la même forme d'agrégation planaire régulièrement espacée,constituant un cristal liquide smectique de type A.

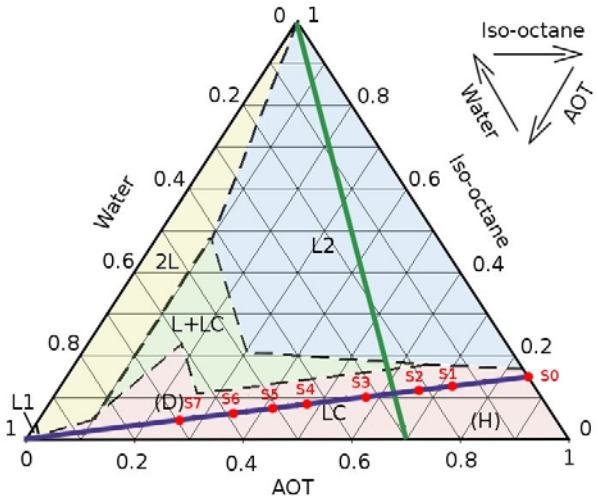


Illustration 1: Diagramme des phases du système AOT/iso-octane/eau à 25°C. Les lettres utilisées sur le diagramme des phases indiquent respectivement les phases (F) hexagonale, (LC) cristal liquide, (D) lamellaire, (L2) micellaire inverse et (2L) émulsion.

L'illustration 1 montre le diagramme des phases du système ternaire AOT/iso-octane/eau à 25°C, établi à partir de l'article de Tamamushi et Watanabe [15], complété au Laboratoire de Rhéologie de Grenoble.

Sur l'illustration 2, nous avons regroupé l'ensemble des spectres de rayon x des échantillons de S0 à S7 se trouvant sur la ligne de dilution en eau de l'illustration 1.

Les spectres de diffusion de rayon x des échantillons S3 à S7 présentent des pics positionnés en vecteur d'onde tel que $q_3=3q_1$ et $q_2=2q_1$, signature d'une phase lamellaire.

Dans l'hypothèse que l'épaisseur des lamelles reste inchangé avec la dilution, une relation simple lie la concentration en membrane « Φ » et la périodicité des lamelles « d » : $d= \Phi /\delta$, avec δ l'épaisseur des lamelles [16]. Un tel ajustement permet d'obtenir une épaisseur de lamelle de 24.1 Amgstrong. Ce qui est tout à fait compatible avec la longueur occupée par le tensioactif agrégé estimé à 11 Amgstrong.

A l'échelle microscopique sous observation en lumière circulaire polarisée, les phases lamellaires montrent des défauts de texture que l'on aperçoit facilement sur l'illustration 3. Lorsque la fraction volumique de membrane diminue, il y a une augmentation des défauts de texture.

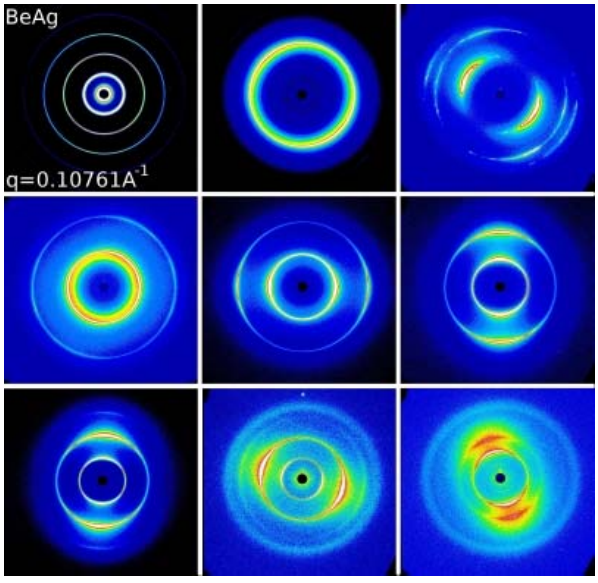


Illustration 2: Figures de diffusion de rayons x des échantillons S0 à S7 se trouvant sur la ligne de dilution de l'illustration 1.

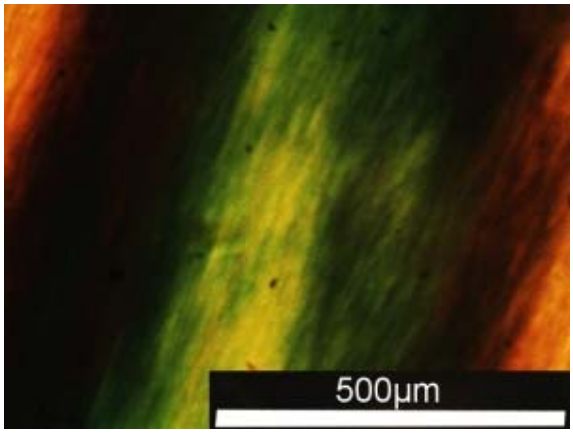


Illustration 3: Observation d'une phase lamellaire lyotrope concentrée, AOT/ISO-OCTANE/EAU, en lumière polarisée circulairement.

3. Rhéologie des phases lamellaires

En prenant comme définition de la thixotropie le fait que la viscosité d'un fluide diminue au cours du temps lorsque ce dernier est soumis à une contrainte ou un gradient de vitesse constant, et en prenant comme définition pour la rhéopexie ou anti-thixotropie le fait que la viscosité d'un matériau augmente au cours du temps lorsque ce dernier est soumis à une contrainte ou un gradient de vitesse constant, on peut alors considérer que le fluide étudié montre une succession de comportement thixotrope et rhéopexe avant que le régime stationnaire macroscopique apparent soit atteint (cf. Illustration 4).

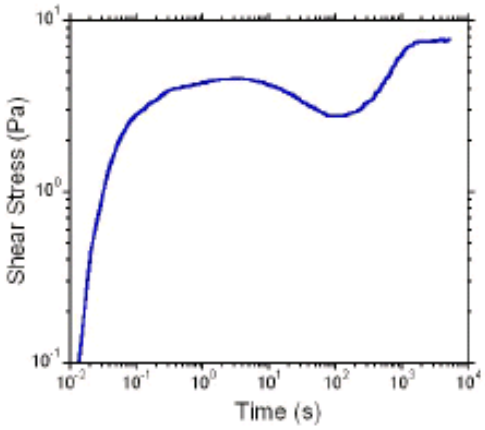


Illustration 4: Evolution de la contrainte apparente de cisaillement pour un gradient de vitesse apparent imposé de 2.5 1/s

Au cours du cisaillement, les textures des phases lamellaires évoluent. Elles passent de textures de forme plutôt filaires à des textures granuleuses (cf. Illustration 5).

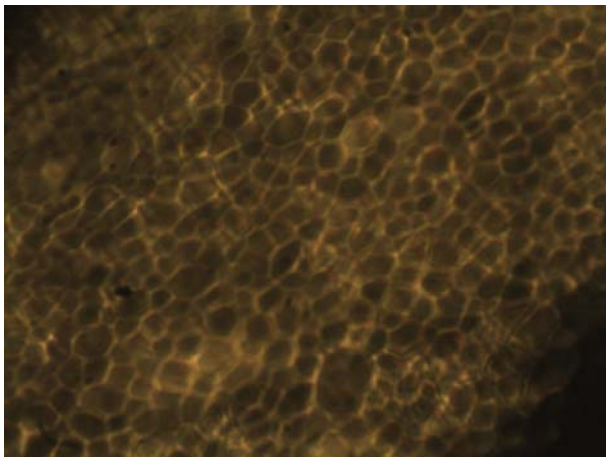


Illustration 5: texture granuleuse obtenue lors du cisaillement d'une phase lamellaire.

Le parallèle entre les évolutions des textures et des réponses rhéométriques est instructif. En effet, l'obtention des textures granuleuses n'est possibles que lorsque le régime stationnaire rhéométrique est atteint.
En ce qui concerne l'évolution des spectres de rayon x, ils montrent eux aussi une forte corrélation avec l'évolution rhéométrique. En effet, les échantillons de signature spectrale lamellaires au repos se transforment pour donner une signature spectrale de type vésicule multilammellaire ou phase oignon (cf. Illustration 6).

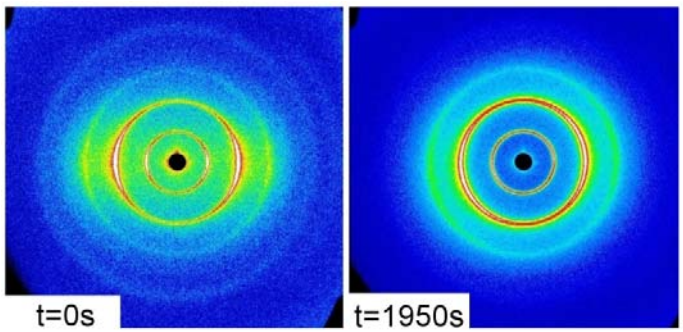


Illustration 6: Spectres de rayons x d'une phase lamellaire, avant cisaillement et après avoir atteint le régime stationnaire.

4. Conclusion

L'ensemble des observations montre une bonne cohérence dans le déroulement temporel des évènements. L'observation aux différentes échelles microscopique et nanoscopique montre que le régime transitoire complexe des phases lamellaires concentrées est gouverné par un changement de structure nanoscopique. De plus, l'arrangement spatial des lamelles ou vésicules est gouverné par des défauts ou frustrations topologiques entrainant des 'in-homogénéités visibles microscopiquement.

Références

[1] Y. Auffret, D. C. D. Roux, N. El Kissi, D. E. Dunstan, I. Pignot-Paintrand, Rheologica Acta, 48, 423-432 (2009).

[2] Y. Auffret, D.C.D. Roux, N. El Kissi, F. Caton, I. Pignot-Paintrand, D.E.Dunstan and C. Rochas, Eur. Phys. J. E 29, 51–60 (2009).

[3] H. Hoffmann, C. Thunig, U. Munkert, H.W. Meyer, and W. Richter., Langmuir, 8:2629–2638 (1992)

[4] B.D. Simons and M.E. Cates., Journal de Physiques II France, 2:1439–1451 (1992)

[5] O. Diat, D. Roux, and F. Nallet, Journal de Physique II France, 3:1427–1452 (1993).

[6] O. Diat and D. Roux, Physical review E, 51:3296–3299 (1995).

[7] J. Bergenholtz and N.J. Wagner, Langmuir, 12:3122–3126 (1996).

[8] P. Panizza, A. Colin, C. Coulon, and D. Roux, European Physics Journal B, 4:65–74 (1998).

[9] A. Leon, D. Bonn, J. Meunier, A. Al-Kahwaji, and O. Greffier andH. Kellay, Physical Review Letters, 84:1335–1338 (2000).

[10] A.S. Wunenburger, A. Colin, T. Colin, and D. Roux, The european physical journal E, 2:277–283 (2000).

[11] L. Courbin, J.P. Delville, J. Rouch, and P. Panizza, Physical Review Letters, 89(14):148305(1) – 148305(4) (2002).

[12] L. Courbin and P. Panizza, Physical Review E, 69(2):021504(1) – 021504(12) (2004).

[13] B.A. Coldren, H.E. Warriner, R. Van zanten, J.A. Zasadzinski, and E.B Sirota, Langmuir, 22:2465–2473 (2006)

[14]A. Moldonado, R. Ober, T. Gulik-Krzywicki, W. Urbach, and D. Langevin, Journal of Colloid and Interface Science, 308:485–490 (2007).

[15] B. Tamamushi, N. Watanabe, , *Colloid Polym. Sci*., 258, 174–178 (1980).

[16] P. Lindner, Th Zemb, Neutrons, x-rays and light: scattering methods applied to soft condensed matter, Elsevier (2002).

Structuration de gels de noir de carbone confinés sous cisaillement

V. Grenard, N. Taberlet et S. Manneville

Université de Lyon, Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure de Lyon, CNRS, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon cedex 07, France

Résumé Nous avons étudié la structuration sous forme de rouleaux lors du cisaillement dans des gels de noir de carbone confinés sur des tailles de l'ordre de la centaine de micromètres. Cette structuration a été observée dans un rhéomètre rotatif en géométrie plan-plan et en cône-plan ainsi que dans un dispositif en translation plan-plan. Nous avons mesuré la taille des structures, leur périodicité ainsi que leur vitesse et la manière dont elles évoluent avec la hauteur de confinement.

Mots-clé : Rhéologie, structuration, noir de carbone, gels attractifs

1. Introduction

Dans les fluides complexes, le comportement à l'échelle macroscopique peut être accompagné de changements de la microsctucture, c'est-à-dire de l'organisation des particules à l'échelle mésoscopique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à un gel de particules de noir de carbone dans de l'huile. Le noir de carbone est un résidu de combustion et les suspensions de noir de carbone dans l'huile sont étudiées pour modéliser le comportement d'huile de moteur usagée dont la viscosité augmente de façon indésirable [1, 2]. Ces gels ont aussi été étudiés pour mettre en évidence certaines propriétés des gels attractifs [3, 4, 5]. Par exemple, dans ces gels, lorsque l'on applique un cisaillement entre deux parois suffisamment proches, les particules de noir de carbone ne sont plus réparties de manière homogène et isotrope mais s'organisent en longues structures perpendiculaires à la direction de cisaillement [6]. Cette structuration apparaît aussi dans d'autres gels attractifs comme par exemple dans des émulsions floculées [7]. Dans un premier temps, nous proposons une étude rhéo-optique basée sur l'utilisation d'un rhéomètre rotatif, qui présente l'inconvénient de ne pas être à taux de cisaillement constant pour la géométrie plan-plan ou de ne pas être à gap constant pour la géométrie cône-plan. Pour remédier à ce problème, nous avons réalisé un système de cisaillement en translation entre deux plans.

2. Étude dans un rhéomètre en géométrie plan-plan

2.1 Dispositif expérimental

Les gels sont préparés en mélangeant une poudre de noir de carbone (Cabot Vulcan XC72R) et une huile minérale (SIGMA-ALDRICH Cat n° 33,077-9). Une fois mélangés en secouant vivement le récipient, les gels sont soniqués pendant une heure (pour casser la structure), puis on laisse le gel reposer quelques heures.

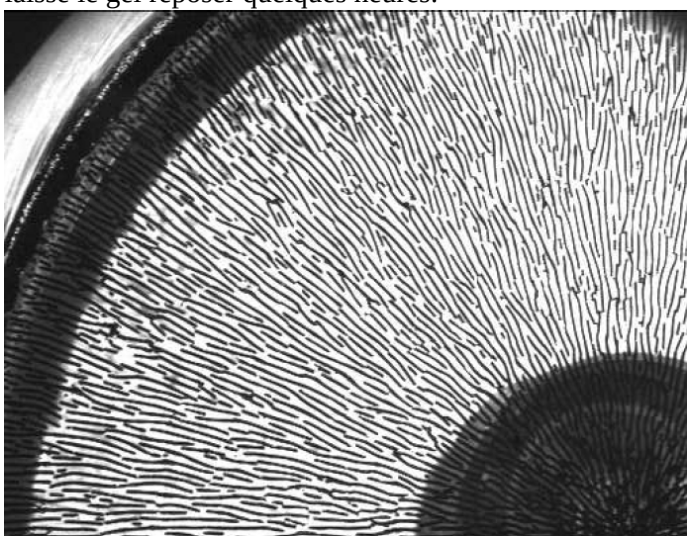


Figure 1 : Gel de noir de carbone (2% en masse) cisaillé en rotation dans un rhéomètre. Vu du dessous. On observe de longues structures perpendiculairement à la direction de cisaillement. L'image fait 3 cm de large.

Nous avons utilisé un dispositif « rhéo-optique » afin de mesurer la contrainte et le taux de cisaillement et d'observer la structure simultanément. Le gel est confiné entre deux plans. Le plan supérieur, de diamètre 60 mm, est entraîné en rotation par le rhéomètre (Anton Paar MCR301), le plan inférieur étant fixe. Les deux plans sont en Plexiglas, ce qui permet une visualisation de la structure du gel grâce à une caméra CCD. Nous nous limitons à des gels de concentration 2% en masse de noir de carbone.

Les taux de cisaillement indiqués correspondent à l'extérieur du rhéomètre (à 30 mm de l'axe de rotation). On peut voir une image obtenue par ce système sur la

figure 1. Le gel est précisaillé fortement à des taux de cisaillement de l'ordre de 1000 s^{-1} ce qui permet d'effacer l'histoire de l'échantillon. Les structures se forment après quelques dizaines de secondes et sont stables pendant plusieurs centaines de secondes. Ensuite, elles cassent et sédimentent étant donné que le noir de carbone est nettement plus dense que l'huile.

2.2 Mesure de la vitesse des structures

En filmant au cours du cisaillement, nous avons pu mesurer la vitesse relative des structures par rapport à celle du rhéomètre (figure 2). Nous avons fait varier le taux de cisaillement, le gap sur lequelle le gel est confiné ainsi que la distance à l'axe de rotation. On observe que les structures se déplacent à une vitesse moitié de celle du rhéomètre quels que soient les paramètres expérimentaux. On peut en déduire que les structures roulent entre les deux plans qui les cisaillent. Ce résultat est compatible avec des études sur d'autres systèmes attractifs [7].

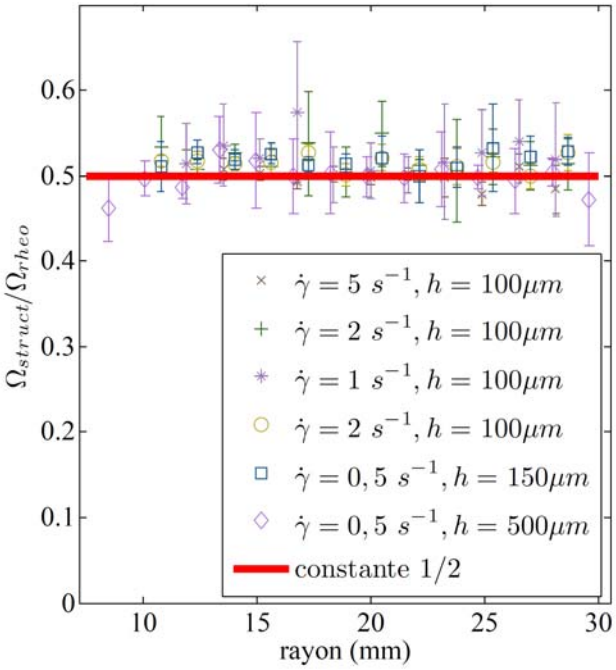


Figure 2 : Vitesse angulaire de déplacement des structures divisée par la vitesse angulaire du rhéomètre. La mesure est effectuée pour différents taux de cisaillement, différentes hauteurs de confinement et à plusieurs distances à l'axe de rotation. La courbe rouge indique la valeur 0,5.

2.3 Mesure de la périodicité du motif.

La figure 1 montre un motif régulier, nous avons donc ensuite étudié les variations de la périodicité du motif (« longueur d'onde ») en fonction des différents paramètres de contrôle. Afin de travailler à taux de cisaillement constant, nous avons regroupé les pixels par distance à l'axe de rotation. La longueur d'onde est indépendante du taux de cisaillement appliqué et ne varie pas au cours du temps. Par contre, elle varie proportionnellement au gap (figure 3). Ces résultats ont été confirmés dans une géométrie cône-plan qui permet de travailler à taux de cisaillement uniforme mais où le gap n'est pas uniforme.

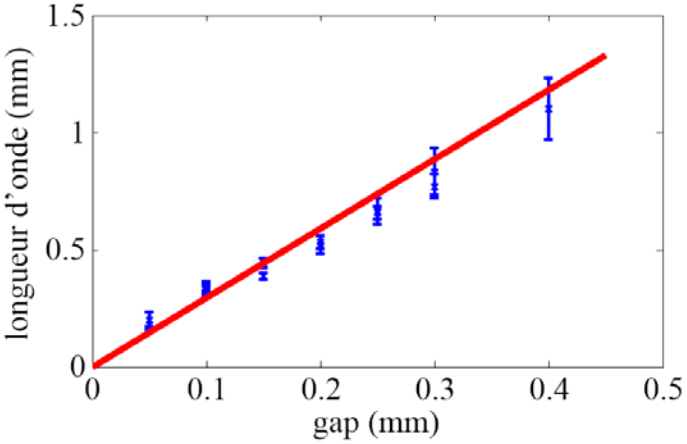


Figure 3 : Longueur d'onde en fonction du gap pour différents taux de cisaillement. La droite est un fit linéaire de pente 3

3. Étude dans une cellule de cisaillement en translation

3.1 Système expérimental

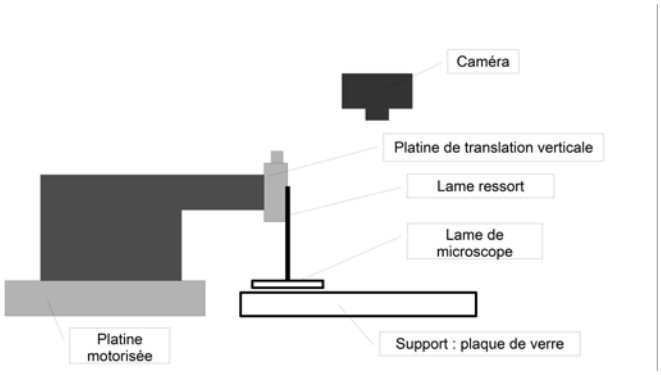


Figure 4 : Schéma du dispositif expérimental de cisaillement en translation entre deux plans.

L'expérience (figure 4) consiste à pousser un patin à l'aide d'une lame flexible sur un matériau fluide. Dans notre cas, le support est une plaque de verre sur laquelle on étale le gel. Le patin est une lame de microscope en verre et la lame ressort est une lame d'acier de 8 mm de large et 0,2 mm d'épaisseur. Pour régler le gap, notre lame ressort est fixée sur une platine micrométrique qui se déplace verticalement, elle même fixée à la platine motorisée de déplacement horizontal. La visualisation s'effectue au moyen d'une caméra placée au dessus de l'expérience à la verticale, soit à l'aide d'un objectif de microscope pour zoomer, soit à l'aide d'objectifs photographiques classiques pour avoir une image d'ensemble.

3.2 Dynamique de structuration

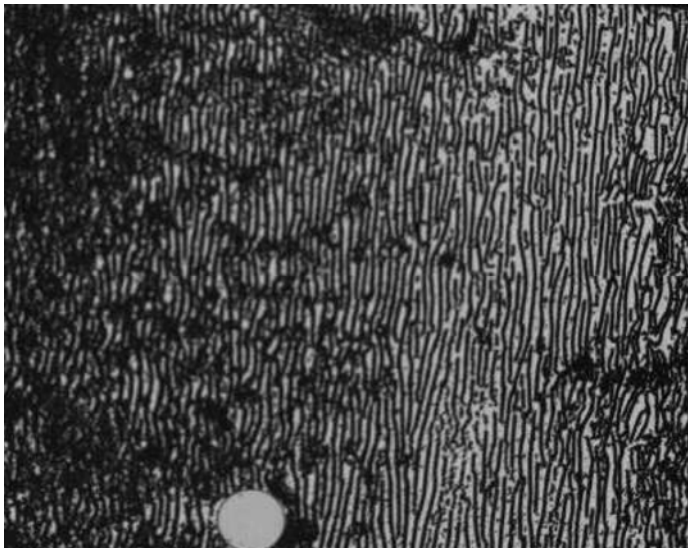


Figure 5 : Gel structuré par un cisaillement en translation entre deux plans (cisaillement de gauche à droite). L'image fait 2 cm de large.

L'objectif majeur de cette expérience était l'observation directe de la structure du gel lors d'une translation rectiligne d'un plan par rapport à un autre puisque cette géométrie ne possède pas les inconvénients du rhéomètre rotatif : le taux de cisaillement et le gap sont uniformes. On peut voir une image typique sur la figure 5. Une fois encore, on observe que les structures sont perpendiculaire à la direction de cisaillement.

Afin d'étudier la dynamique de formation et d'essayer de trouver le ou les paramètres pertinents (temps, déformation, . . .), nous avons analysé les images en :

- créant un contour rectangulaire qui se déplace à la même vitesse que notre platine (ce contour est choisi le plus grand possible tout en évitant les bulles qui ont pu se former dans notre système)
- mesurant la moyenne de l'intensité lumineuse reçue sur la surface de ce rectangle à chaque instant
- normalisant cette moyenne à 1 pour sa valeur maximale et 0 pour la valeur de départ pour s'affranchir des problèmes d'éclairage
- en prenant pour en abscisse vt/h=g où t est le temps, v la vitesse de déplacement de la platine, le gap et donc g est la déformation imposée au système. Les courbes sont tracées sur la figure 6.

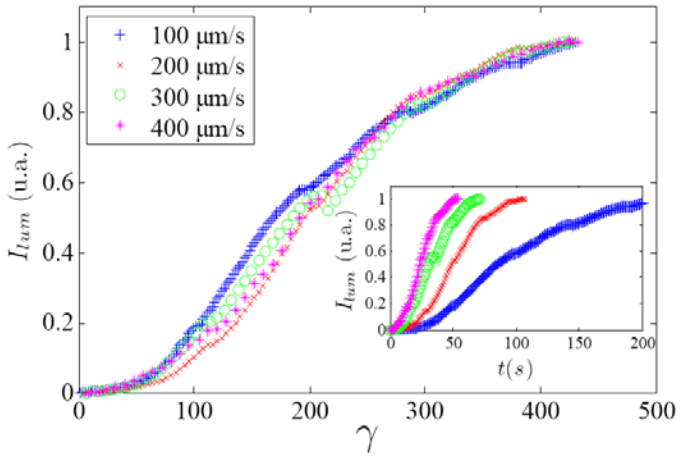


Figure 6 : Intensité lumineuse normalisée en fonction de la déformation pour un cisaillement en translation et pour différentes vitesses de la lame de microscope. On remarque que les courbes se superposent lorsqu'on les trace en fonction de la déformation. On peut voir en insert que les courbes tracées en fonction du temps ne se superposent pas.

3.3 Taille des structures

Nous avons aussi observé les structures à l'aide d'un objectif de microscope qui permet d'obtenir des images avec un grossissement bien plus important. Ce grossissement permet d'accéder directement à la taille des structures. Des images zoomées sont présentées sur la figure 7. Sur ces images, nous avons mesuré la taille des structures en fonction de la hauteur de confinement puisque l'étude dans le rhéomètre avait dégagé le gap comme paramètre pertinent.

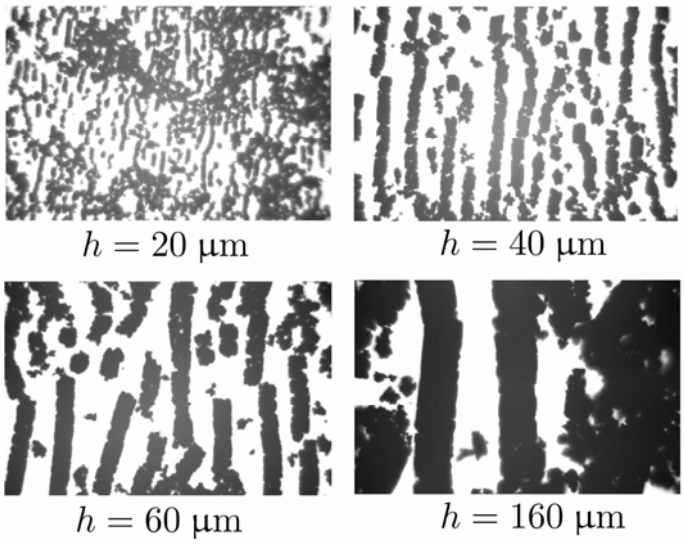


Figure 7 : Images zoomées de noir de carbone cisaillé en translation à différents gaps. Les images font 1,7 mm de large.

La taille des structures est proportionnelle au gap (figure 8), mais il est remarquable que le facteur de proportionnalité soit plus grand que 1. Ceci exclut une

géométrie cylindrique et on peut donc supposer que les structures ont une forme écrasée de type elliptique.

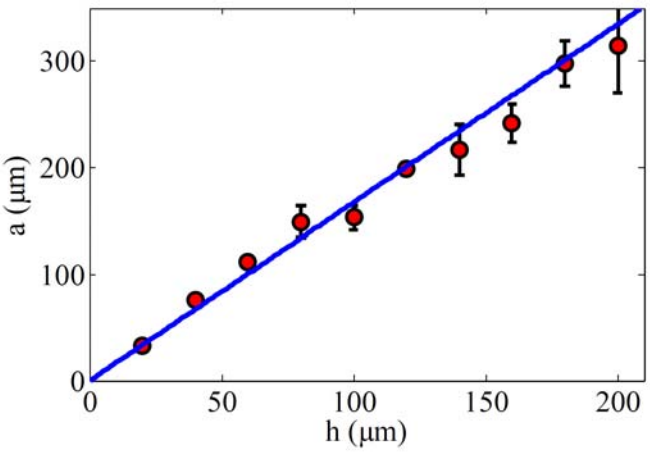


Figure 1: Taille des structures en fonction du gap dans le dispositif de cisaillement en translation. La droite est un fit linéaire de pente 1,7.

4. Conclusion

Nous avons observé la structuration dans des gels de noir de carbone et ce dans plusieurs géométries. Nous avons ainsi pu dégager quelques paramètres importants : le taux de cisaillement et surtout la taille sur laquelle le gel est confiné conditionnent non seulement l'apparition des structures, mais aussi leur taille et leur espacement. Le rhéomètre rotatif nous a permis d'observer la formation et la disparition des rouleaux en géométrie plan-plan et en cône-plan, mais compte tenu de la forme des structures, nous avons choisi de fabriquer un dispositif de cisaillement en translation. Ce dispositif nous a permis de réaliser des mesures optiques qui indiquent que le paramètre pertinent pour la formation des structures serait la déformation. Bien que l'étude que nous avons menée se limite aux gels de noir de carbone, d'autres fluides complexes présentent des structures alignées selon la direction de la vorticité comme les suspensions de nanotubes de carbone [8], des gels d'argile thixotropes [9] ou encore des émulsions attractives [7]. On peut donc espérer que nos résultats aient une portée plus générale et puissent s'appliquer à d'autres systèmes colloïdaux avec des interactions attractives.

[1] R.J. Pugh, T. Matsunga, and F.M. Fowkes. The dispersibility and stability of carbon-black in media of low dielectric-constant. 1. Electrostatic and steric contribution to colloidal Stability. *Colloids and surfaces*, 7 : 183–207 (1983).

[2] P. Bezot, C. Hesse-Bezot, B. Rousset, and C. Diraison. Effect of polymers on the aggregation kinetics and fractal structure of carbon-black suspensions in an aliphatic solvent. A static and dynamic light-scattering study. *Colloids and surfaces A-Physicochemical and engineering aspects*, 97 : 53–63 (1995).

[3] V. Trappe and D.A. Weitz. Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles. *Physical Review Letters*, 85 : 449–452 (2000).

[4] C.O. Osuji, C. Kim, and D. A. Weitz. Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions. *Physical Review E*, 77 : 060402 (2008).

[5] V. Trappe, E. Pitard, L. Ramos, A. Robert, H. Bissig, and L. Cipelletti. Investigation of q-dependent dynamical heterogeneity in a colloidal gel by x-ray photon correlation spectroscopy. *Physical Review E*, 76 : 051404 (2007).

[6] C. O. Osuji and D. A. Weitz. Highly anisotropic vorticity aligned structures in a shear thickening attractive colloidal system. *Soft Matter*, 4(7) : 1388–1392 (2008).

[7] A. Montesi, A.A. Pena, and M. Pasquali. Vorticity alignment and negative normal stresses in sheared attractive emulsions. *Physical Review Letters*, 92 : 058303 (2004).

[8] S. Lin-Gibson, J.A. Pathak, E.A. Grulke, H. Wang, and E.K. Hobbie. Elastic flow instability in nanotube suspensions. *Physical Review Letters*, 92 : 048302 (2004).

[9] F. Pignon, A.Magnin, and J.M. Piau. Butterfly light scattering pattern and rheology of a sheared thixotropic clay gel. *Physical Review Letters*, 79 : 4689–4692 (1997).

Essais d'extraction et microtomographie à rayons X pour analyser les contacts fibre-fibre et leur micromécanique dans des suspensions concentrées de fibres

O. Guiraud[1], L. Orgéas[1], P.J.J. Dumont[2], D. Favier[1]

[1]*CNRS / Université de Grenoble (Grenoble INP – UJF), Laboratoire Sols-Solides-Structures-Risques (3SR)*
BP 53 38041 Grenoble cedex 9
Laurent.Orgeas@grenoble-inp.fr

[2]*CNRS / Institut Polytechnique de Grenoble (Grenoble INP), Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2)*
BP 65, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex, France

Résumé : La rhéologie des suspensions concentrées de fibres est très fortement dépendante de l'agencement de la structure fibreuse au sein du fluide suspensif, et des micro-mécanismes de déformation au niveau des contacts fibre-fibre. Dans ce travail, on propose d'analyser ces deux aspects avec une suspension modèle constituée d'un gel de paraffine et de mèches de fibres de verre. Les microstructures fibreuses sont analysées par microtomographie à rayons X. On montre que l'orientation des mèches de fibres est plane, et que leur connectivité peut être décrite par le modèle statistique de tube. Les micro-mécanismes aux contacts mèche-mèche sont analysés par des essais d'extraction. Ces essais soulignent l'importance de la vitesse d'extraction, de la contrainte de confinement et du taux de fibres sur la force d'extraction. Combinés aux analyses microstructurales, ils permettent l'obtention de lois de contacts mèches-mèches, directement utilisables dans les modèles rhéologiques de la littérature.

Mots-clé : Suspensions concentrées de fibres, essais d'extraction, microtomographie à rayons X

1. Introduction

Les matériaux composites à matrices polymère renforcées par des fibres ou mèches de fibres courtes tels que les Sheet Moulding Compounds (SMC), les Glass Mat Thermoplastics (GMT), les Carbon Mat Thermoplastics (CMT)… sont très largement utilisés aujourd'hui dans de nombreux domaines d'applications. Leurs renforts fibreux sont en quantité telle (fraction volumique de 5-20%) que chaque fibre ou mèche a de multiples points de contact avec ses voisines. Au cours de la mise en forme de ces matériaux, le plus souvent par compression à l'état mou, les mécanismes d'interaction se produisant au niveau de ces zones de contact conditionnent très largement la rhéologie de ces suspensions très concentrées. Leur prise en compte est à la base de la plupart des modèles rhéologiques construits sur des considérations micro-mécaniques [1-5]. Pour mieux appréhender la micro-mécanique des contacts entre fibres ou mèches de fibres, plusieurs auteurs ont déjà réalisé des essais d'extraction de fibres ou de mèches dans le cas de composites de type GMT [2] ou CMT [6] à l'état mou. Ces études sont assez complètes. Cependant, en raison de l'utilisation de mats de renforts fibreux d'origine industrielle, le panel de microstructures fibreuses testées est resté limité. De plus, le rôle de la contrainte de confinement pourtant présente en condition de mise en forme n'a pas été étudié. Enfin, des hypothèses fortes concernant l'architecture fibreuse ont été posées *a priori* pour établir les modèles micro-mécaniques de contacts. En partant de ce constat, l'objectif de cette contribution est de compléter les travaux de la littérature cités précédemment [2,6], en se focalisant sur des suspensions concentrées modèles fabriquées à façon, en caractérisant précisément leur microstructures, en utilisant des essais d'extraction pour quantifier les rôles de la vitesse d'extraction, du taux de fibres et de la contrainte de confinement.

2. Matériaux et dispositif d'extraction de mèches

Les suspensions modèles étudiées sont constituées d'une matrice de gel de paraffine Versagel (Penreco) et de mèches de fibres de verre ensimées (Owens Corning). Elles se présentent sous forme de plaques (170 mm × 80 mm ×6 mm), solides à l'ambiante et « molles » à 50°C. Les mèches sont composées d'environ 200 fibres de verre cylindriques d'un diamètre d_f = 15,4 µm et de longueur l_f = 12 mm. Le protocole de fabrication des échantillons [7] permet de contrôler entièrement la microstructure des suspensions, tant au niveau de l'homogénéité de la répartition spatiale des mèches qu'au niveau de l'orientation globale des mèches, ici choisie aléatoire dans le plan principal des plaques. Plusieurs plaques ont ainsi été fabriquées avec des fractions volumiques de fibres de 0 à 15%. Dans chaque échantillon, 5 mèches continues, à partir desquelles les essais d'extraction sont réalisés, ont été insérées au cours de la fabrication (cf. figure 1).

Le dispositif expérimental d'extraction de mèches est représenté sur la figure 1. Ses dimensions intérieures L et l dans $(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2)$ correspondent aux dimensions des suspensions produites. Chaque essai consiste à tirer à vitesse d'extraction constant v_e sur une des mèches continues et à enregistrer la force d'extraction par unité de longueur de mèche F_e, ce qui permet d'extraire un coefficient de résistance $\lambda_e = F_e/v_e$, en fonction des conditions d'essais et des microstructures étudiées. Ainsi, dans le cas de suspensions concentrées, cet essai permet de solliciter les liaisons de la mèche continue avec les mèches de la suspension en contact avec elle, par mouvement relatif parallèle plan de contact mèche-mèche. En outre, lors d'un essai, le plateau supérieur permet d'appliquer, le cas échéant, une compression œdométrique sur l'échantillon testé à une contrainte normale constante $\sigma_n = F_n/Ll$. Tous les essais ont été réalisés dans des conditions isothermes, à 50°C, la viscosité du gel à cette température étant proche de celle des fluides des suspensions industrielles. Les choix des plages d'analyse de v_e et de F_n ont aussi été guidés en considérant les conditions industrielles d'écoulements.

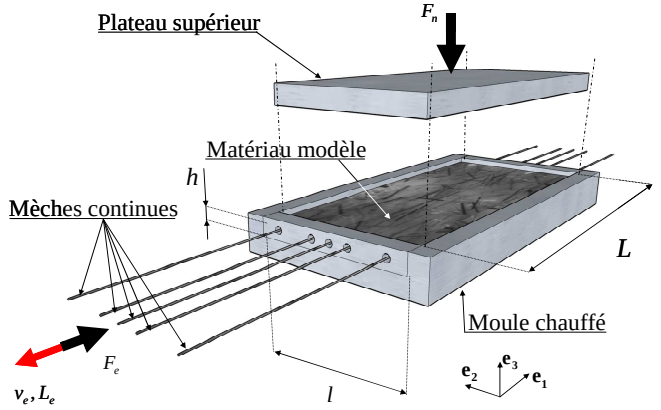


Fig.1. Schéma simplifié du dispositif expérimental d'extraction.

3. Caractérisation des microstructures fibreuses

Pour caractériser finement les microstructures ainsi élaborées, quelques échantillons de 10×10×6 mm^3 ont été extraits des plaques puis analysés par microtomographie à rayons X sur la ligne ID19 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), en utilisant 1500 projections radiographiques et un détecteur de 2000×2000 pixels (taille des voxels correspondant 7 µm), ce qui permet, après filtrage et seuillage appropriés des volumes scannés, une visualisation 3D de l'architecture fibreuse, comme le montre l'exemple donné sur la figure 2(a). Les volumes ainsi scannés ont ensuite été analysés pour en tirer des descripteurs de microstructures pertinents, en utilisant une démarche proche de celle déjà entreprise sur des SMC [8] :

• Le seuillage des images 3D permet d'estimer la fraction volumique de fibres ϕ dans le volume scanné de la figure 2(a) à 0.106±0.02 : cette valeur est cohérente avec la valeur estimée par pesée, *i.e.* 0.126±0.02.

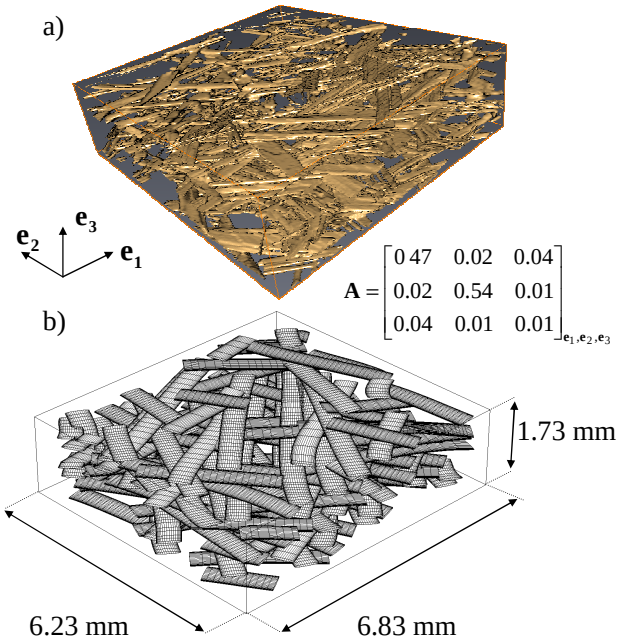


Fig.2. (a) Image 3D obtenue par microtomographie à rayons X (taille de voxel 7×7×7 µm^3, ESRF, ID19) d'un échantillon de suspension modèle. (b) Reconstruction de l'architecture de mèches après squelettisation.

• Les sections droites des mèches sont des ellipses très aplaties de grand axe $d_{max} = 500 \pm 15$ µm, contenu dans le plan principal $(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2)$ des échantillons, et de petit axe $d_{min} = 50 \pm 15$ µm.

• Les lignes moyennes des mèches ont été extraites manuellement ; les algorithmes actuellement disponibles dans les logiciels d'analyse d'images ne permettent pas une squelettisation fiable. La tortuosité moyenne des mèches, estimée par la moyenne des longueurs des lignes moyennes divisées par leur corde associée, est de l'ordre de 1,005 : les N (= 150) mèches de fibres i de la figure 2(b) peuvent être considérées comme quasiment droites, avec un vecteur directeur unitaire $\mathbf{e}_i$.

• Il est alors aisé d'estimer l'orientation de la structure fibreuse. Par exemple le tenseur d'orientation des mèches du second ordre **A** [9] pour le volume de la figure 2(a) montre que les microstructures élaborées sont à orientation quasiment plane avec une distribution plutôt isotrope dans le plan principal $(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2)$ des suspensions.

• Les contacts entre mèches sont ensuite estimés, par reconstruction des mèches autour de leur ligne moyenne, comme le montre la figure 2(b). Pour une mèche donnée, un contact avec une mèche voisine est détecté lorsque cette dernière mèche intercepte un parallélépipède centré sur la première mèche de longueur $l_f + 2\delta$, de largeur d_{max} et de hauteur $d_{min}+2\delta$, où $\delta = 5$ µm. Le nombre moyen de contacts mèche-mèche par mèche $\overline{C}_f$ dans tout le volume scanné est alors égale à 5.05, ce qui tend à montrer que la

suspension caractérisée est très concentrée. Cette mesure peut aussi être comparée à celle estimée par le modèle statistique de tube [4,10], en supposant les mèches droites, à sections droites elliptiques, et réparties de manière homogène dans l'espace (*cf.* points précédents) :

$$\overline{C}_f = \frac{4\phi\delta^*}{\pi}\left(\frac{l_f}{d_{\max}}\left(\frac{1}{N^2}\sum_N\sum_N\left\|\mathbf{e}_i\times\mathbf{e}_j\right\|\right)+\left(\frac{1}{N^2}\sum_N\sum_N\left|\mathbf{e}_i\cdot\mathbf{e}_j\right|\right)+1\right) \quad (1)$$

où $\delta^*=2(1+\delta/d_{\min})$. Le nombre de contacts mèche-mèche par mèche est ainsi estimé à 5.41, ce qui est en bon accord avec le nombre de contacts mesuré directement et valide l'utilisation du modèle de tube pour estimer la connectivité des réseaux fibreux étudiés.

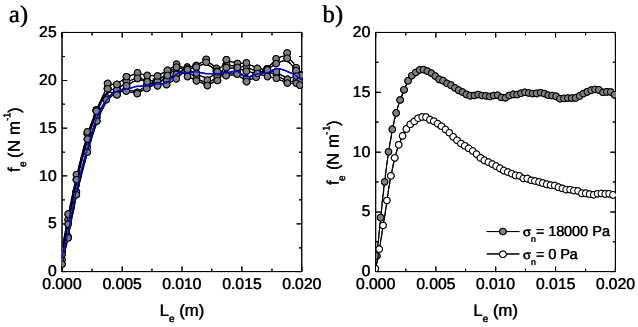


Fig.3. Allure générale des courbes F_e-L_e (a) pour le gel (v_e = 8,3 10^{-3} m.s^{-1}) et (b) pour la suspension fibreuse dans le cas de deux contraintes normales σ_n différentes (v_e = 6,5 10^{-4} m.s^{-1} et ϕ = 0,126).

4. Essais d'extraction sur gel

La figure 3(a) montre la réponse typique de la force d'extraction F_e en fonction de la longueur de mèche extraite L_e enregistrée lors d'extractions successives de 5 mèches continues immergées dans le gel seul (ϕ = 0). Ce graphe montre la reproductibilité correcte des résultats ($\approx \pm$ 10%). Il montre aussi qu'après une rapide montée attribuée aux effets viscoélastiques, F_e se stabilise à une valeur F_{ep} qui dépend de la vitesse d'extraction v_e. Ceci est illustré sur la figure 4(a) montrant l'évolution du coefficient de résistance au plateau λ_{ep} avec v_e. λ_{ep} suit une loi de type Carreau-Yasuda :

$$\lambda_{ep} = \lambda_{ep}^0\left(1+(v_e/v_c^0)^a\right)^{(n-1)/a}, \quad (2)$$

où le coefficient de résistance à faible vitesse λ_{ep}^0, la vitesse caractéristique v_c^0, le paramètre de courbure a et le coefficient de sensibilité à la vitesse n valent respectivement 40000 Pa.s, 7 10^{-5} m.s^{-1}, 2 et 0,4. En supposant que la rhéologie du gel en régime établi est celle d'un fluide visqueux incompressible de Carreau-Yasuda, il est alors possible de déterminer, par ce type d'essai et par méthode inverse (code EF Comsol + optimisation sur Matlab), l'évolution de la viscosité du gel μ en en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\mu = \mu_0\left(1+(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^2\right)^{(n-1)/2} \quad (3)$$

En ce faisant, la viscosité à faible taux de cisaillement μ_0 ainsi que le taux de cisaillement caractéristique $\dot{\gamma}_c$ sont respectivement évalués à 18000 Pa s et 0.1 s^{-1}. Les autres paramètres, *i.e.* n et a, n'ont pas été fittés, car dans le cadre de modélisation choisi, ils sont identiques à l'échelle locale (eq. (3)) et à l'échelle de l'expérience (eq. (2)) [11]. La réponse macroscopique F_{ep}-v_e du modèle éléments finis avec ces paramètres est illustrée sur la figure 4(a), attestant de sa bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.

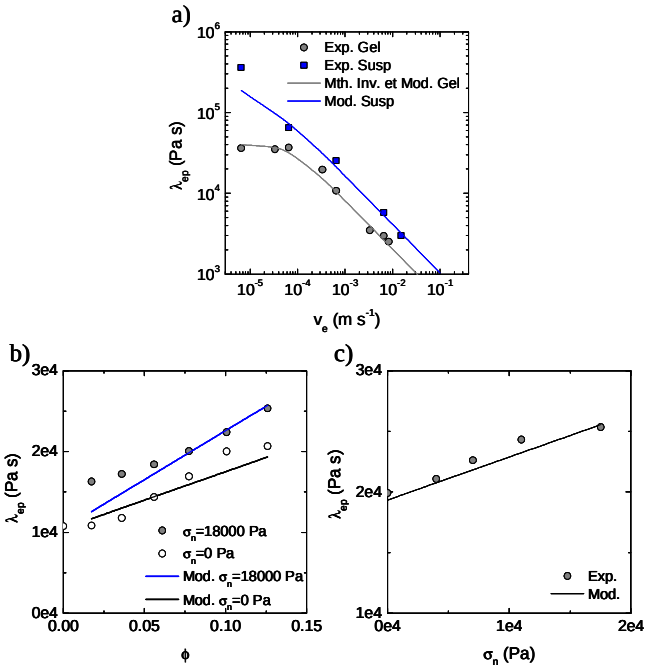


Fig.4. Evolution du coefficient d'interaction au pic λ_{ep} en fonction (a) de v_e (pour le gel à σ_n = 0 Pa.s et pour la suspension avec ϕ = 0,126 et σ_n = 18000 Pa.s), de la fraction volumique de fibres ϕ (pour deux valeurs de σ_n) et (c) de l'effort normal σ_n (cas où ϕ =0,126). Les courbes en traits continus ou pointillés sont les prévisions du modèle d'extraction (2,5-7). Pour le gel, le trait en pointillés représente aussi le résultat du calcul inverse.

5. Essais d'extraction sur suspension fibreuse

La figure 3(b) montre l'allure des courbes F_e-L_e obtenues sur la suspension concentrée : elle se caractérise par une montée rapide jusqu'à un pic de force F_{ep}, suivi d'une diminution de F_e jusqu'à un régime plutôt permanent. La décroissance au-delà du pic peut certainement être attribuée à un réarrangement des mèches en contact avec la mèche continue. Cette décroissance diminue, voire disparaît (i) quand σ_n augmente (*cf.* figure 3(b)) (ii) quand v_e diminue ou (iii) quand ϕ décroît. En outre, au pic (ou au plateau le cas échéant) de force F_{ep} :

• le coefficient de résistance λ_{ep} apparaît comme une fonction puissance de v_e (*cf.* figure 4(a)) :

$$\lambda_{ep} = \lambda_{ep}^{\phi}\,(v_e/v_c^{\phi})^{n-1}, \qquad (4)$$

où la vitesse caractéristique v_c^{ϕ} est ici arbitrairement choisie à 10^{-3} m.s^{-1} et où l'indice de sensibilité à la vitesse n est le même que celui enregistré sur le gel sans fibres. Ce résultat est observé quels que soient le taux de fibres et la contrainte normale étudiés. Ainsi, dans la large gamme de vitesses testées, λ_{ep} ne présente pas de plateau « newtonien », ni une évolution caractéristique de la présence de « seuil viscoplastique » ($n \neq 0$).

• Le coefficient de résistance λ_{ep} augmente quasiment de manière affine avec le taux de fibres, comme l'illustre le graphe de la figure 4(b). Cette augmentation est à relier à l'augmentation, avec le taux de fibres, du nombre de contacts mèche-mèche sur la mèche extraite. En outre, le point placé à $\phi = 0$, qui représente la valeur de λ_{ep} pour le gel à 10^{-3} m.s^{-1}, montre que la contribution du gel sur la force d'extraction totale est loin d'être négligeable devant celle induite par la présence de contacts fibre-fibre.

• Le graphe (c) de cette même figure montre que λ_{ep} est également une fonction affine croissante de la contrainte normale appliquée sur la suspension σ_n. Cette tendance traduit une augmentation des pressions et/ou des surfaces de contact, induites par transmission d'une partie de σ_n au sein du réseau fibreux connecté et d'une autre partie de σ_n au sein de la pression interstitielle du fluide suspensif.

6. Discussion et conclusion

Les trois paragraphes précédents permettent de mettre en place les bases d'un modèle d'interaction entre fibres :

• La force d'extraction F_e au sein de la suspension est vue naturellement comme la superposition de deux contributions de type hydrodynamique, *i.e.*

$$F_e = F_{em} + F_{ef} = (\lambda_{em} + \lambda_{ef})\,v_e, \qquad (5)$$

où les efforts du fluide suspensif sur la mèche extraite sont notés F_{em} et où F_{ef} représente ceux des contacts de cette même mèche avec les autres mèches.

• Le coefficient d'interaction λ_{em} peut, en première approximation, être exprimé comme (2).

• Le coefficient d'interaction λ_{ef} est directement proportionnel au nombre de contacts mèche-mèche par unité de longueur C_f sur la mèche extraite, une fonction affine de la contrainte normale σ_n, et une fonction puissance de la vitesse d'extraction :

$$\lambda_{ef} = C_f \lambda_{ef}^0 (1 + \sigma_n/\sigma_c)(v_e/v_c)^{n-1}, \qquad (6)$$

où le coefficient d'interaction λ_{ef}^0 et la contrainte caractéristique σ_c peuvent être déduits des graphes de la figure 5. Le nombre de contacts sur la mèche extraite C_f peut lui être estimé à partir du modèle statistique de tube :

$$C_f = \frac{4\phi}{\pi}\delta^*\left(\frac{l_f}{d_{\max}}\left(\frac{1}{N}\sum_N \|\mathbf{e}_i \times \mathbf{e}_1\|\right)+1\right) \qquad (7)$$

En accord avec les tendances de la figure 4, cette expression aboutit à une évolution affine de F_e avec le taux de fibres. Elle montre en outre que F_e est une fonction affine de l'élancement des mèches $l_f/d_{\max}$.

Le modèle d'extraction (2,5-7) est comparé sur la figure 4 aux données expérimentales relevées au pic ou au plateau d'effort. Pour cela, les coefficients λ_{ef}^0 et σ_c ont respectivement été estimés à 1700 Pa.s et 25000 Pa. Comme le montre la figure 4, ce modèle plutôt élémentaire permet une assez bonne description des résultats expérimentaux. En s'appuyant sur ce constat, on obtient finalement une estimation de la force moyenne de contact f_f :

$$f_f = (F_e - F_{em})/C_f \qquad (5)$$

Remerciements – Les auteurs tiennent à remercier le pôle de compétitivité Plastipolis pour son soutien financier, E. Boller (ESRF ID19 Beamline) pour son soutien technique dans le cadre du LTP « Heterogeneous Fibrous Materials » (J.F. Bloch)

Réferences

[1] S. Toll, J.A.E. Månson "Dynamics of a planar concentrated suspension with non-hydrodynamic interaction" *J Rheol* **38** (1994) 985–997.
[2] C. Servais, A. Luciani, J.-A. E. Månson "Fiber-fiber interaction in concentrated suspensions: Dispersed fiber bundles" *J Rheol* **43** (1999) 1005-1018.
[3] S. Le Corre, D. Caillerie, L. Orgéas, D. Favier "Behavior of a net of fibers linked by viscous interactions: Theory and mechanical properties" *J Mech Phys Solids* **52** (2004) 395-421.
[4] S. Le Corre, P. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, "Rheology of highly concentrated fiber suspensions" *J Rheol* **49** (2005) 1029-1058.
[5] J. Férec, G. Ausias, M.C. Heuzey, P.J. Carreau "Modeling fiber interactions in semiconcentrated fiber suspension" *J Rheol* **53** (2009) 49-72.
[6] A.C. Caba, A.C. Loos, R.C. Batra "Fiber-fiber interactions in carbon mat thermoplastics" *Compos Part A* **38** (2007) 469-483.
[7] P. Dumont, J.-P. Vassal, L. Orgéas, V. Michaud, D. Favier, J.A.E Månson "Processing, characterisation and rheology of transparent concentrated fibre bundle suspensions" *Rheol Acta* **46** (2007) 639-651.
[8] T.H. Le, P.J.J. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, L. Salvo, E. Boller "X-ray phase contrast microtomography for the analysis of the fibrous microstructure of SMC composites" *Compos Part A* **39** (2008) 91-103.
[9] S.G. Advani, C.L. Tucker "The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites" *J Rheol* **3** (1987) 751–84.
[10] S. Toll, "Note: On the tube model for fiber suspensions" *J. Rheol* **37** (1993) 123–125.
[11] L. Orgéas, C. Geindreau, J.-L. Auriault, J.-F. Bloch, "Upscaling the flow of generalised Newtonian fluids through anisotropic porous media" *J Non-Newtonian Fluid Mech* **145** (2007) 15-29.

Viscoélasticité des polymères linéaires enchevêtrés polymoléculaires: étude de lois de comportement par mesures de champs d'écoulement

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

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

Résumé : On étudie l'extension au cas polydisperse de modèles de comportement de polymères linéaires enchevêtrés. Ces lois de comportement « moléculaires », basées sur la théorie de la reptation et le modèle du tube, sont appliqués à un polystyrène en cisaillement (rhéométrie capillaire), élongation uniaxiale (rhéomètre extensionnel) et déformation plane en écoulement complexe (mesures de champ dans une contraction) pour différentes plages de taux de déformations.

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

1. Introduction

Les théories moléculaires [1] du comportement viscoélastique de polymères enchevêtrés ont connu récemment de fortes avancées et permettent aujourd'hui de décrire quantitativement les écoulements à taux de déformation modérés (c'est-à-dire entre l'inverse du temps de reptation et l'inverse du temps de rétraction) à l'aide de modèles macroscopiques « moléculaires » dont les paramètres sont en nombre réduit. Dans le cas d'écoulement « forts » (déformation grandes et rapides) ces modèles ne sont en revanche pas prédictifs pour tous les modes de sollicitation (cisaillement, élongation uniaxiale, plane et equibiaxiale). L'objectif de ces travaux est de vérifier si de tels modèles (en particulier celui de Dhole *et al.* [2]) peuvent prédire des phénomènes observés en élongation sous la contrainte de prédire la réponse observée en cisaillement, qui est le mode de d'écoulement majoritaire dans les procédés.

2. Modèle moléculaire de Dhole *et al.* [2]

Le modèle de Ianniruberto et Marrucci propose une expression « classique » du tenseur des contraintes de la forme :

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

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

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

$$\dot{C} = \nabla\vec{V}\cdot C + C\cdot\nabla\vec{V}^T - \frac{1}{\Theta}\left(fC - \frac{1}{3}I\right) - \frac{2}{\theta_p}\left(f^2 trC^3 - trC^{3/2}\right)\frac{C}{trC} - \frac{1}{\theta_R}\left(ftrC - 1\right)\frac{C}{trC}, \qquad (3)$$

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

où θ est le temps de reptation (réputé variant avec $\sim M^3$, M étant la masse moléculaire des chaînes), θ_R le temps de Rouse (variant avec $\sim M^2$), θ_p le temps de de relaxation de la pression inter-chaînes (proportionnel à θ_R [3]) et β le paramètre de « convective constraint release ». Le paramètre β contrôle le taux de désenchevêtrement des chaînes sous l'effet de forts taux de déformation, eux-mêmes responsables de l'étirement des chaînes. Ce modèle prédit un effet rhéofluidifiant en cisaillement stationnaire au-delà d'un taux de déformation $\dot{\gamma}$ de $1/\theta$, β contrôlant la valeur de l'exposant en $\dot{\gamma}$ pour les valeurs modérées de l'étirement des chaînes (caractérisé par la trace du tenseur C). En écoulement transitoire, en particulier les écoulements élongationnels, θ_R contrôle la non-linéarité aux temps courts de la réponse. En élongation stationnaire, ce modèle prédit un durcissement par rapport à la règle de Trouton pour des taux de déformation supérieurs à $1/\theta_R$ pour finalement saturer par extensibilité finie (contrôlée par le paramètre b). Entre ces deux régimes, la pression inter-chaînes, contrôlée par θ_p,

permet de limiter l'adoucissement en élongation, comme observé par [4]. Dans ces travaux on considèrera une extension multimode de ce modèle pour prendre en compte la polymolécularité du matériau étudié.

3. Matériau étudié : polystyrène DOW 648

Le matériau étudié est un polystyrène commercial, de masse moléculaire moyenne (en masse) M_w = 295.6 kg/mol et d'indice de polymolécularité I_p = 2.17. Le nombre réputé de segments de Kuhn entre enchevêtrements est 22 [2], la masse entre enchevêtrements du polystyrène étant d'environ 13 kg/mol, le nombre d'enchevêtrement moyen par chaîne est de 23 pour ce matériau.

La figure 1 montre la courbe maîtresse à 180°C des modules de viscoélasticité linéaire du matériau, on note que la zone terminale de relaxation est bien identifiable. En excluant la portion de la courbe présentant un comportement vitreux, on calcule un spectre à sept temps de relaxation, dont la valeur moyenne est 0.789 s.

La figure 2 montre la courbe de viscosité en cisaillement stationnaire à 180°C obtenue par rhéométrie capillaire, la gamme de taux de cisaillements atteints est comprise entre 10 s^{-1} et 1000 s^{-1}, on note que dans cette gamme le matériau présente un comportement en loi puissance d'indice ~ -0.75. Cette courbe permet d'identifier le paramètre β de « convective constraint release », pris constant pour chaque mode.

La figure 3 montre la courbe de viscosité extensionnelle uniaxiale transitoire à 180°C obtenue par un rhéomètre de type Meissner, pour différents taux d'élongation de 0.1 s^{-1} à 1 s^{-1}. On remarque un durcissement transitoire par rapport à la prédiction linéaire pour tous les taux d'élongations imposés, et l'amorce d'un état stationnaire permet de vérifier que les viscosités stationnaires respectent la prédiction troutonienne. Ces courbes permettent d'identifier le temps de rétraction associé à chaque mode i, qu'on a pris proportionnel à $\theta_i^{2/3}$ pour respecter la loi d'échelle en masse moléculaire. On note ici que le meilleur ajustement des courbes est obtenu dans la zone de leur départ de durcissement par rapport à la prédiction linéaire. L'ajustement du paramètre θ_p permet d'approcher la courbe expérimentale, le modèle prédisant cependant un durcissement supérieur à l'expérience aux temps précédant l'établissement d'une viscosité stationnaire.

4. Mesures de champ dans un écoulement de contraction plane

Une mesure complémentaire du comportement rhéologique du matériau considéré a été menée au moyen de mesures de champ dans une contraction plane dont la géométrie est donnée figure 4. Les techniques de mesures par vélocimétrie laser Doppler et biréfringence d'écoulement [5] permettent d'acquérir sur l'axe de symétrie de l'écoulement la composante axiale de la vitesse et la première différence de contraintes normales en utilisant la loi tensio-optique appliquée au polystyrène (figure 5).

Trois mesures ont été effectuées pour différents débits d'écoulement correspondant a des taux d'élongation plane moyens (le taux d'élongation n'étant pas uniforme mais croissant de l'amont vers l'aval jusqu'à la contraction) de 4 s^{-1}, 7 s^{-1} et 10 s^{-1}. Le champ de vitesse ainsi mesuré est interpolé sur l'axe de l'écoulement et donne ainsi à une mesure du gradient de vitesse.

5. Prédiction du modèle en écoulement de contraction plane

Ces mesures sont alors utilisées comme données d'entrée pour résoudre le modèle [2] et comparer la prédiction de première différence de contraintes normales à la mesure de biréfringence. Un exemple de comparaison est donné à la figure 5. Il apparaît que le modèle est capable de prédire le comportement en élongation plane transitoire pour des taux de déformation non homogènes. Remarquons que la contrainte est toujours croissante, du fait que le taux de déformation est toujours croissant. La prédiction est donc conforme à la mesure tant que la relaxation n'est pas effective, comme observé à la figure 3. Le faible temps de séjour du matériau dans la zone de mesure ne permet d'accéder au comportement rhéologique quasi stationnaire et ne permet alors pas d'observer l'écart entre mesure et prédiction de la figure 3.

6. Discussion

Le modèle de Dhole *et al.* [2], développé à l'aide de théories moléculaires et identifié ici permet de prédire le comportement en cisaillement stationnaire d'un polystyrène polydisperse ainsi que le comportement en élongation instationnaire uniaxiale et plane pour des temps courts. Il ne permet en revanche pas de prédire le comportement rhéologique aux temps précédant l'établissement de la viscosité stationnaire. L'étude d'un modèle intégral [6], fondé sur les mêmes mécanismes physiques sera présentée et comparée aux résultats issus du modèle [2].

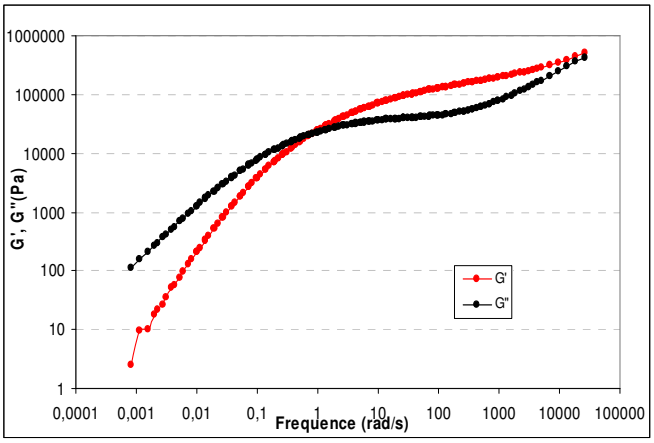


FIG. 1 –Mesures de spectroscopie mécanique pour le PS 648 à T = 180°C et 10% de déformation

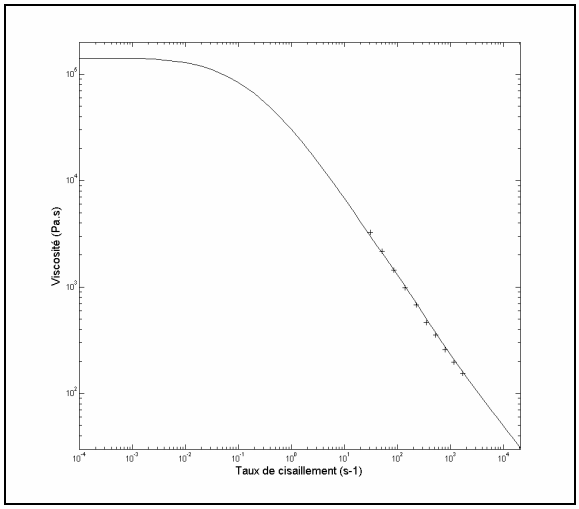


FIG. 2 –Mesures de viscosité en cisaillement stationnaire pour le PS 648 à T = 180°C

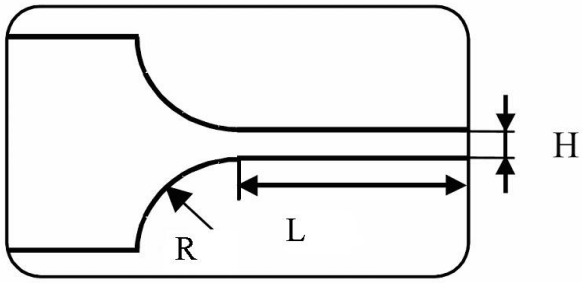


FIG. 4 –Géométrie de la cellule d'écoulement en contraction plane, R = 8.5 *mm*, L = 20.75 *mm* et H = 1 *mm*.

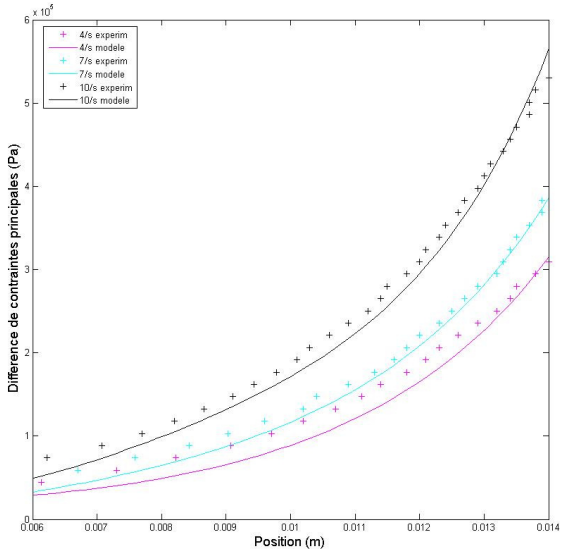


FIG. 5 –Comparaison entre biréfringence expérimentale (+) et prédiction du modèle (-) dans le cas d'écoulements en contraction plane pour des taux d'élongation plane maximum de 4 s^{-1}, 7 s^{-1} et 10 s^{-1} (de droite à gauche).

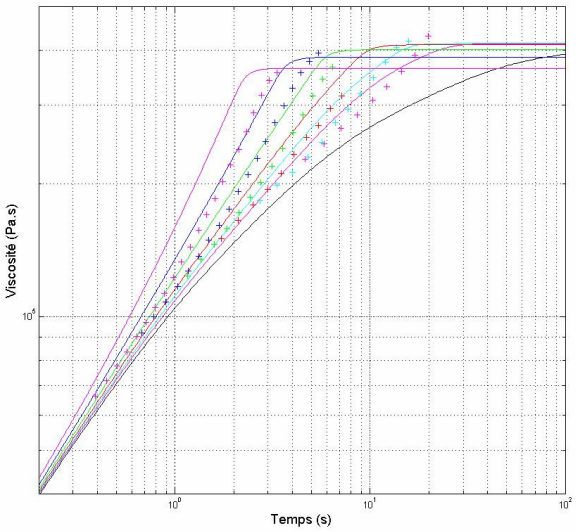


FIG. 3 –Mesures de viscosité en élongation uniaxiale transitoire pour le PS 648 à T = 180°C, taux de déformation de $1s^{-1}$, 0.63 s^{-1}, 0.4 s^{-1}, 0.25 s^{-1}, 0.16 s^{-1} et 0.1 s^{-1}

[1] Doi M., Edwards S.F., The theory of polymer dynamics, Oxford sciences publications, 1986.
[2] Dhole S.D., Leygue A., Bailly C., Keunings R., A single segment differential tube model with inter-chain tube pressure effect, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, sous presse, 2009.
[3] Marrucci G., Ianniruberto G., Interchain pressure effect in extensional flows of entangled polymer melts, *Macromol.*, 37, 3934-3942, 2004.
[4] Bach A., Almdal K., Rasmussen H.K., Hassager O., Elongational viscosity of narrow molar mass distribution polystyrene, *Macromol.*, 36, 5174-5179, 2003.
[5] Combeaud C., Vergnes B., Merten A., Hertel D., Muenstedt H., Volume defects during extrusion of polystyrene investigated by flow induced birefringence and laser-Doppler velocimetry, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 145, 69:77, 2007.
[6] Wagner M.H., Rolon-Garrido V.H., Nielsen J.K., Rasmussen H.K., Hassager O., A constitutive analysis of transient and steady-state elongational viscosities of bidisperse polystyrene blends, *J. Rheol.*, 52(1), 67-86, 2008.

Morphologie et rhéologie de mélanges de polymères immiscibles compatibilisés par ajout d'un copolymère ou chargés de nanoparticules.

I. Labaume, P. Médéric, J. Huitric, T Aubry

Laboratoire d'Iingénierie des MATériaux de Bretagne – Equipe Rhéologie EA 4250
UFR Sciences et Techniques, Université de Bretagne Occidentale – Université Européenne de Bretagne
6 Avenue Victor le Gorgeu, CS 93 837, 29 238 Brest cedex 3

Résumé : Cette contribution présente une étude comparative des propriétés morphologiques et rhéologiques d'un mélange polyéthylène/polyamide, ayant un rapport de viscosité proche de 1, compatibilisé par un copolymère à blocs (Orevac®) ou chargé de nanoparticule argileuses organiquement modifiées. L'étude de la morphologie en microscopie électronique à balayage montre pour les systèmes compatibilisés par l'ajout d'Orevac® une diminution, puis une stabilisation de la taille des nodules de polyamide. Dans le cas des systèmes contenant des nanoparticules, l'argile n'a pas d'effet émulsifiant, la taille des nodules augmente pour une faible fraction d'argile, et la morphologie nodulaire devient fibrillaire, puis cocontinue avec l'augmentation de la fraction d'argile. Les résultats rhéologiques sur les mélanges compatibilisés mettent en évidence, lorsque la morphologie est stabilisée, l'influence de la contribution viscoélastique des chaînes de compatibilisant constituant l'interphase, caractérisée par un temps de relaxation long. Dans le cas des mélanges chargés de nanoparticules, l'étendue de la plage de linéarité des matériaux est très sensible à la présence d'argile, alors même qu'elle ne semble pas dépendre de la nature de la morphologie, suggérant que les interactions entre particules sont plus importantes que les interactions entre nodules. De plus, pour une forte fraction d'argile, le comportement viscoélastique semble être essentiellement gouverné par la structure argileuse intercalée.

Mots-clé : *Mélanges de polymères, comptabilisation, interphase, rhéologie, nanomatériaux.*

1. Introduction

Depuis les années 70, de nombreuses études ont montré que la comptabilisation d'un mélange de polymères immiscibles obtenue par ajout d'un copolymère à blocs permet d'améliorer les propriétés mécaniques en améliorant les propriétés interfaciales [1-2]. Plus récemment, des études sur des mélanges de polymères chargés de nanoparticules ont montré que l'ajout de nanocharges, argileuses par exemple, avait des effets compatibilisants [3-4]. Dans cette étude, on se propose de comparer les propriétés morphologiques et rhéologiques de mélanges de polymères compatibilisés et de mélanges de polymères chargés de nanoparticules argileuses.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Les mélanges sont composés de deux polymères immiscibles. La matrice est un polyéthylène linéaire basse densité (PE FLEXIRENE® FG20 F) commercialisé par le groupe Enichem. La phase dispersée est un polyamide 12 (PA PTL40) fourni par Elf-Atochem. Le rapport de viscosité, $\eta_{0PA}^* / \eta_{0PE}^*$ à 200°C est proche de 1. Les caractéristiques de ces polymères sont présentées dans le Tableau 1. Le compatibilisant, fourni par Enichem, est un polyéthylène greffé anhydride maléique (Orevac® 18302) qui réagit chimiquement avec la fonction amine du polyamide. L'argile est une Cloisite® C30B fournie par Southern Clay Products. Cette argile est une montmorillonite chimiquement modifiée par échange cationique, à l'aide d'un alkylammonium quaternaire, afin de la rendre organophile et donc de permettre une meilleure intercalation des chaines de PA entre les feuillets d'argiles. Le polyamide étant fortement hydrophile, il est étuvé à 80°C pendant quatre heures avant toute manipulation. Les mélanges sont préparés avec un mélangeur interne (Rheomix, Haake) dans les mêmes conditions : à 200°C sous atmosphère d'azote, à une vitesse de rotation de 32 tr/min et pendant 6 min. Les systèmes ternaires obtenus, notés PE/PA/O avec ajout d'Orevac® et PE/PA/C30B avec ajout d'argile, sont refroidis sous azote, broyés et mis en forme sous presse à 200°C. Les systèmes sont préparés pour une fraction massique de PA de 30%. Les fractions massiques d'argile et d'Orevac®, variant de 1 à 5%, sont calculées par rapport à la masse de PA.

Matériaux	M_w (g.mol^{-1})	M_n (g.mol^{-1})	η_0^* (Pa.s) à 200°C	$\Psi_{1,0}$ (Pa.s^2) à 200°
PE	140000	37000	10350	5000
PA	48000	25000	11700	12500
Orevac®	92490	20010	23000	-

Tableau 1 : Caractéristiques des matériaux

2.2 Méthodes

La morphologie des systèmes est observée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope HITACHI S-3200N. Les échantillons obtenus par cryofracture sont métallisés d'or par pulvérisation cathodique. La tension d'accélération appliquée est de 15kV.

Les mesures rhéologiques sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre Rheometrics Dynamic Analyser (RDA II). L'échantillon, d'épaisseur 2 mm, est placé entre deux géométries planes de 25 mm de diamètre. Les expériences sont réalisées à une température de 200°C sous flux d'azote pour éviter l'oxydation. Le premier test réalisé, un balayage en déformation effectué à une fréquence de 1Hz, permet de déterminer le domaine d'élasticité linéaire de chaque échantillon. Par la suite, des tests de balayage en fréquences sont réalisés à une déformation choisie dans la plage de linéarité de l'échantillon.

3. Résultats et discussion

3.1 Morphologie

La morphologie des systèmes est donnée dans le Tableau 2 en fonction de la fraction d'Orevac® ou d'argile, notée respectivement ϕ_{Comp} et ϕ_{C30B}.

Fraction d'Orevac® ϕ_{Comp}	0%	1%	2%	4%	5%
Morphologie Nodulaire D_n (µm)	2,17	1,58	1,36	0,99	1

Fraction d'argile ϕ_{C30B}	0%	1%	2%	4%
Morphologie D_n (µm)	Nodulaire 2,17	Nodulaire 2,36	Fibrillaire -	Cocontinue -

Tableau 2 : Diamètre moyen en nombre des nodules de PA en fonction de la fraction d'Orevac® ou d'argile.

La Figure 1 représente le diamètre moyen en nombre des nodules de PA en fonction de la fraction d'Orevac® ou d'argile. L'ajout d'Orevac® conduit à une diminution de la taille des nodules de PA. On met en évidence une fraction d'Orevac® de transition d'environ 2%. Lorsque $\phi_{Comp} \leq 2\%$ la taille des nodules diminue fortement, et pour $\phi_{Comp} > 2\%$ la taille des nodules est très peu dépendante de la fraction d'Orevac®. En effet, le compatibilisant inhibe la coalescence et diminue la tension interfaciale, ce qui conduit à une stabilisation de la morphologie [5].

En revanche, l'ajout d'une faible quantité d'argile induit une augmentation de la taille des nodules et la morphologie devient fibrillaire dès l'ajout de 2% d'argile. Ainsi, contrairement à ce qui a été montré dans la littérature, nous n'observons pas un effet compatibilisant de l'argile [4]. Cela dit Hong et al. ont montré que l'ajout d'argile dans un mélange PE/PBT peut conduire à une augmentation de la taille des nodules de PBT : l'argile localisée à l'interface et dans les nodules de PBT diminue la probabilité de rupture des nodules, due à l'augmentation du rapport des viscosités [6].

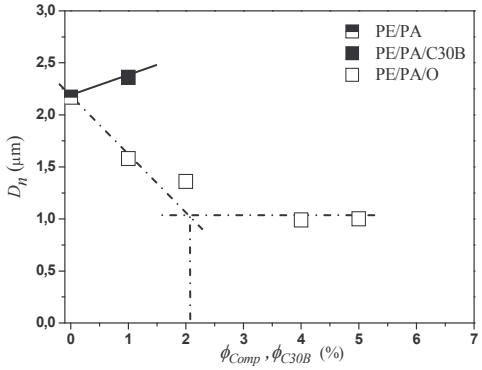


Figure 1 : Diamètre moyen en nombre des nodules de PA en fonction de la fraction d'Orevac® ou d'argile.

La Figure 2 représente les courbes de distribution en taille des nodules. Cette figure montre que l'augmentation de la fraction en Orevac® entraine une uniformisation de la taille des nodules, tandis que l'ajout de 1 % d'argile conduit à une distribution de la taille des nodules plus large que celle du mélange sans argile.

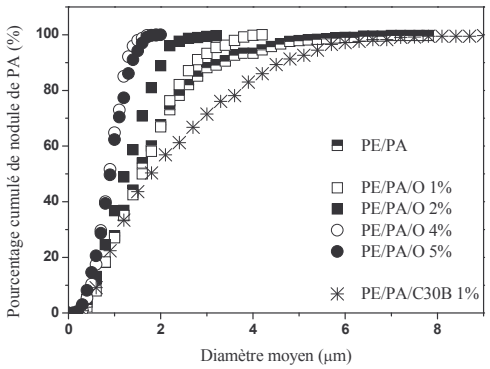


Figure 2 : Pourcentage cumulé des nodules de PA en fonction du diamètre des nodules pour les systèmes nodulaires

3.2 Rhéologie

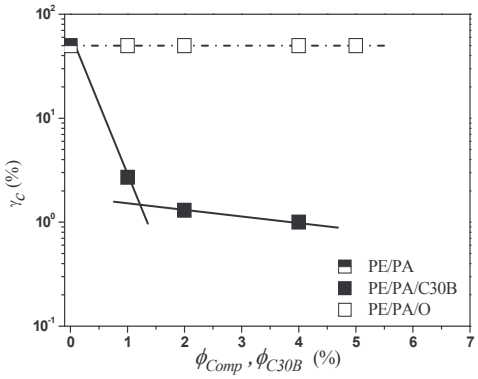


Figure 3 : Déformation critique en fonction de la fraction d'Orevac® ou d'argile.

La Figure 3 représente la déformation critique γ_c en fonction de la fraction d'Orevac® ou d'argile. La déformation critique, qui caractérise l'étendue de la zone de linéarité, est indépendante de la fraction d'Orevac®, alors même que l'ajout d'Orevac® conduit à une diminution de la taille des nodules de PA.

Pour l'ajout de 1% d'argile, γ_c diminue significativement, alors que la taille des nodules de PA augmente. Lorsque la morphologie devient fibrillaire, pour $\phi_{C30B} \geq 2\%$, γ_c dépend faiblement de ϕ_{C30B}.

En résumé le régime linéaire est nettement plus étendu en présence d'Orevac® qu'en présence d'argile. L'étendue de la plage de linéarité est indépendante de la fraction d'Orevac® tandis qu'elle dépend fortement de la présence d'argile. De plus le régime linéaire des systèmes contenant de l'argile ne dépend pas de la morphologie, ce qui laisse supposer que les interactions entre particules sont plus importantes que les interactions entre nodules.

La Figure 4 représente la viscosité complexe en fonction de la pulsation pour les différentes fractions d'Orevac® et d'argile.

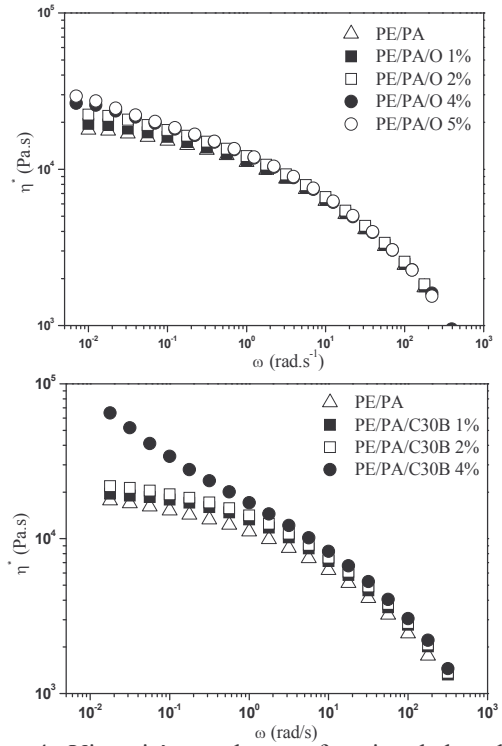


Figure 4 : Viscosité complexe en fonction de la pulsation et de la fraction d'Orevac® ou d'argile.

Pour les systèmes compatibilisés par ajout d'Orevac®, on observe que la viscosité complexe change de comportement pour une fraction de 2% d'Orevac®. Lorsque ϕ_{Comp} = 1%, la viscosité Newtonienne augmente avec l'ajout d'Orevac®. Pour $\phi_{Comp} \geq 2\%$, la courbe de η^* montre la superposition de deux comportements, caractérisés respectivement par une viscosité Newtonienne $\eta_{0_1}^*$ aux faibles pulsations et $\eta_{0_2}^*$ aux pulsations plus élevées. Le Tableau 3 donne les valeurs des plateaux Newtoniens en fonction des fractions d'Orevac® ou d'argile. L'écart de viscosité entre les deux contributions $\eta_{0_1}^*$ et $\eta_{0_2}^*$ augmente avec la fraction d'Orevac®. Ceci est attribué à la dynamique moléculaire de l'interphase [5].

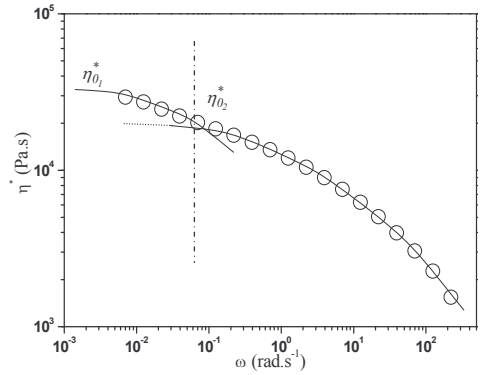


Figure 5 : Représentation schématique de la viscosité complexe en fonction de la pulsation pour les systèmes sans seuil.

Systèmes	η_{01}^* (Pa.s)	η_{02}^* (Pa.s)
PE/PA	18000	-
PE/PA/O 1%	20000	-
PE/PA/O 2%	23100	≈ 22000
PE/PA/O 4%	27000	≈ 22000
PE/PA/O 5%	27770	≈ 22000
PE/PA/C30B 1%	20445	-
PE/PA/C30B 2%	22300	-

Tableau 3 : Valeur du plateau Newtonien en fonction des fractions d'Orevac® ou d'argile.

Dans le cas des systèmes contenant de l'argile, pour une fraction de C30B inférieure ou égale à 2% on observe, sur la Figure 4, un plateau Newtonien. La valeur de ce plateau Newtonien augmente avec la fraction d'argile. A 4% d'argile, la viscosité complexe montre une tendance à un comportement à seuil. L'ajustement au modèle de Carreau-Yasuda à seuil, permet d'estimer une contrainte seuil proche de 400 Pa.

La Figure 6 représente les spectres de relaxation obtenus à partir des modules G'(ω) et G''(ω) pour des fractions d'Orevac® de 0, 2 et 4%. La courbe du spectre de relaxation de l'alliage montre un épaulement pour un temps caractéristique $\lambda_d \approx 5s$. Cet épaulement est également présent pour le système à 1% d'Orevac®. Le modèle simplifié de Palierne permet d'estimer la valeur de la tension interfaciale : $\alpha \approx 10 mN.m^{-1}$ pour l'alliage et $\alpha \approx 5 mN.m^{-1}$ pour le système PE/PA/O 1% [7]. Cette diminution de tension interfaciale a déjà été observée sur des systèmes semblables [5]. Cependant, le modèle simplifié de Palierne ne permet pas d'estimer les valeurs de la tension interfaciale pour des fractions d'Orevac® supérieures ou égales à 2%. Pour ces fractions, les spectres de

relaxation montrent un léger décalage de l'épaulement et on observe l'apparition d'un deuxième épaulement à un temps caractéristique λ_i plus long que λ_d. Le Tableau 4 donne les valeurs de λ_d et λ_i en fonction de la fraction d'Orevac®.

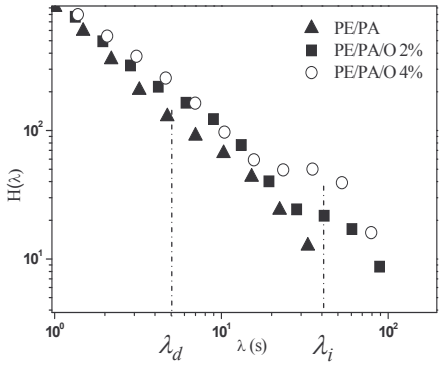


Figure 6 : Spectres de relaxation en fonction du temps et pour les systèmes PE/PA, PE/PA/O-2% et PE/PA/O-4%.

Fraction d'Orevac® (%)	0	1	2	4	5
λ_d (s)	5	5	4	2	2
λ_i (s)	-	-	30	40	50

Tableau 4 : λ_d et λ_i en fonction de la fraction d'Orevac®.

Ce temps λ_i, obtenu à partir d'une fraction de 2% d'Orevac®, c'est-à-dire lorsque la morphologie est stabilisée, est associé à la dynamique de l'interphase [5]. Ceci confirme les observations faites sur les courbes de viscosité complexe (Figure 4). On observe que λ_i augmente avec la fraction d'Orevac®.

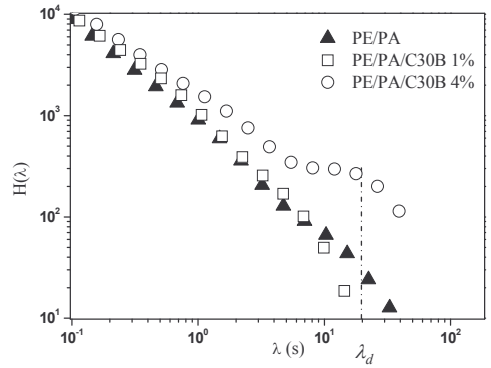


Figure 7 : Spectres de relaxation en fonction du temps et de la fraction d'argile.

La Figure 7 présente les spectres de relaxation des systèmes PE/PA/C30B, pour une fraction d'argile de 0, 1 et 4%. Le spectre de relaxation du système PE/PA/C30B 1%, ne permet pas de déterminer un temps caractéristique de relaxation de forme des nodules. Ceci peut s'expliquer par la large distribution en taille des nodules de ce système. Pour le système contenant 4% d'argile on met en évidence deux temps caractéristiques : le temps court, d'environ 1s, peut être associé à la relaxation de la phase dispersée et le temps long, proche de 20s, pourrait être attribué à la structure argileuse intercalée.

4. Conclusion

Comme attendu, l'ajout d'une faible fraction de compatibilisant conduit à une réduction de la taille des nodules. Le comportement rhéologique de ces systèmes est dominé par le processus de relaxation des nodules et la tension interfaciale diminue. Lorsque la fraction d'Orevac® augmente, la taille des nodules se stabilise et les paramètres viscoélastiques montrent la superposition de deux contributions : l'une attribuée à la relaxation de forme des nodules et l'autre associée à la présence d'une interphase formée entre les nodules et la matrice.

Dans les systèmes contenant de l'argile, les nanocharges ne jouent pas le rôle d'émulsifiant. En effet, la taille des nodules augmente pour une faible fraction d'argile. L'étude des propriétés rhéologiques, montre que le domaine de réponse linéaire de ces matériaux dépend fortement de la présence d'argile alors qu'elle ne dépend pas de la morphologie. De plus on observe sur les spectres de relaxation, à forte fraction d'argile, l'apparition aux temps long d'un processus de relaxation alors que la morphologie est cocontinue. On suppose que ce temps de relaxation caractérise une structure argileuse intercalée, à préciser.

Une étude en cours, en microscopie électronique en transmission, précisera la localisation et la structure de l'argile : à l'interface ou dans les nodules de PA. De plus une étude des propriétés mécaniques à l'état solide sera menée.

[1] Xanthos M. Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems : Recent Advances. *Polym. Eng. Sci.,* 25, 1392-1400 (1988).

[2] Chen C.C, White J.L. Compatibilizing Agents in Polymer Blends : Interfacial Tension, Phase Morphology, and Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.,* 33, 923-930 (1993).

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

[4] Huitric J., Ville J., Médéric P., Aubry T. Rheological, morphological and structural properties of PE/PA/nanoclay ternary blends: Effect of clay weight fraction. *J. Rheol*., 51, 1111-1119 (2009).

[5] Moan M., Huitric J., Médéric P., Jarrin J. Rheological properties and reactive compatibilization of immiscible polymer blends. *J. Rheol.*, 44, 1227-1245 (2000).

[6] Hong J.S, Namkung H., Ahn K.H., Lee S.J, Kim C. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. *Polymer*, 47, 3967-3975 (2006).

[7] Greabling D., Muller R., Palierne J.F. Linear viscoelastic behaviour of some incompatible blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. *Macromolecules*, 26, 320-329 (1993).

Les simulations de dynamique moléculaire comme outil pour une meilleure compréhension de la physique locale du contact normal et tangentiel

M. Solar, C. Gauthier, H. Meyer, O. Benzerara, H. Pelletier, C. Fond, J. Baschnagel, R. Schirrer

Institut Charles Sadron, CNRS - UPR 22, 23 *rue du Loess, BP* 84047, *F*-67034 *Strasbourg Cedex* 2

Résumé: Les simulations de dynamique moléculaire sont intéressantes dans l'étude de la physique locale du contact. En effet, cette technique de modélisation offre d'une part, une modélisation plus réaliste de la matière, et d'autre part, elle utilise une formulation plus physique que phénoménologique, basée sur la thermodynamique microscopique statistique. L'utilisation d'une telle technique de modélisation se révèle donc complémentaire à l'approche proposée par la *MMC* avec les simulations par méthode des éléments finis EF. Nous proposons une première étude de l'orientation des chaînes de polymères sous la pointe, lors d'un contact normal et tangentiel.

Mots-clés: film, polymère, contact normal, contact tangentiel, dynamique moléculaire, orientation, chaîne.

1 Problématique et objectifs

L'amélioration de la résistance à la rayure des surfaces de polymères (massifs ou en couches minces), passe par la réduction du coefficient de frottement, par la recherche d'un minimum de déformation plastique et d'une recouvrance après rayure des déformations générées lors du contact. Il se révèle actuellement important de différencier le comportement de surface de celui du volume en étudiant la zone confinée sous le contact, soumise aux contraintes de cisaillement, à l'interface entre l'indenteur et le polymère, en indentation comme en rayure [1, 10, 3, 4]. Du fait de leurs propriétés viscoélastiques et de leur comportement en cisaillement confiné (frottement) complexe, l'amélioration du comportement surfacique des polymères nécessite une meilleure compréhension de la physique locale du processus d'indentation et de rayure, et le recours aux simulations de dynamique moléculaire *DM* trouve ici pleinement son sens. En effet, cette technique de simulation permet de modéliser la matière avec des détails moléculaires. De part sa formulation thermodynamique microscopique statistique, cette dernière permet d'observer d'éventuels changements fondamentaux dans les propriétés de la matière. Cependant, cette technique reste très consommatrice en temps *CPU*, et les échelles de temps et d'espace simulées restent encore très petites par rapport à celles de la *MMC*. Les premiers travaux réalisés ont montré des similitudes entre expérimentations (tests de nanoindentation), modélisation par EF et modélisation par *DM*. Une première étude sur l'orientation des chaînes macromoléculaires sous l'indenteur pendant un contact normal et tangentiel est proposée.

2 Le contact en simulations de *DM*

Les simulations de *DM*, réalisées ici sous *MD Spherical* et sous *LAMMPS*, permettent de simuler l'évolution au cours du temps de la matière, sous d'éventuelles sollicitations mécaniques, par intégration numérique des équations du principe fondamental de la dynamique de Newton (algorithme de Verlet). Une description plus complète de cette technique de simulation est faite dans [11] [12]. La technique de nano-indentation, ou de nano-rayure, étant le plus souvent à la limite du VER d'un polymère amorphe, l'utilisation de la *DM* est justifiée. Des travaux existent sur l'essai de nano-indentation [5].

Dans notre cas, un polymère est modélisé par un modèle mathématique générique type "coarse-grained" (ou granulation de la matière). Une particule désigne dans ce cas un ou plusieurs groupe(s) d'atome(s) d'une macrochaîne, et est considérée comme étant une sphère quasi-impénétrable, de diamètre σ et de masse m. Dans ce travail, l'indentation et la rayure avec un cône parfait ont été simulée sur des films de polymères amorphes linéaires, donc sans ramifications de nature chimique entre les chaînes macromoléculaires. Les noeuds sont de nature physique (ou topologique) uniquement. En simulations de *DM*, les résultats sont présentés en unités adimensionnées de Lennard-Jones (Unités LJ, symboles avec exposants *), et les plus utilisées sont rassemblées dans le tableau 1, où sont également donnés des ordres de grandeurs pour un *PMMA*. Pour cela, les valeurs suivantes ont été prises : $m = 1.660 \cdot 10^{-25} [kg]$, correspondant à une masse molaire de $M = 100 [g \cdot mol^{-1}]$ [2].

2.1 Modèle de chaînes flexibles de polymères

Les films de polymère simulés sont constitués de chaînes de 64 particules, et contiennent 192 chaînes (indentation) et 576 chaînes (rayure). Ces films reposent sur un substrat infiniment rigide (cf. Fig. 1). Une caractérisation complète de ce film-modèle a été réalisée par Peter *et al.* [6]. Les indentations simulées concerneront surtout le cône parfait de demi-angle au sommet $\theta = 45°$, ce qui correspond à une déformation réprésentative moyenne de $\varepsilon_r = 0.2$. La taille de la boîte de simulation utilisée est de $(30\sigma \times 30\sigma \times 30\sigma)$ pour l'indentation, et de $(30\sigma \times 30\sigma \times 90\sigma)$ pour la rayure. La taille du film est de $(30\sigma\times \approx 15\sigma \times 30\sigma)$ pour l'indentation, et de $(30\sigma\times \approx 15\sigma \times 90\sigma)$ pour la rayure. Les conditions aux limites périodiques (incluant la condition d'image minimale) sont appliquées au système suivant les axes $\vec{X}$ et $\vec{Z}$. La simulation se fait dans le système thermodynamique NVT : le nombre N de particules dans la boîte reste constant ; le volume V de la boîte reste constant, même si le film peut se dilater (son épaisseur augmente avec la température) ; la température T moyenne de la boîte reste constante (la régulation en température se fait avec un thermostat *DPD* [7] pour l'indentation, alors qu'un thermostat *NH* est préféré en rayure [9]). Le film s'arrange librement en surface (pression $P_h = 0$ en surface). Dans ce travail, le modèle mathématique de chaînes flexibles est utilisé comme modèle générique grain - ressort pour représenter les chaînes de polymère linéaire. La connectivité des chaînes est assurée par un potentiel d'élongation harmonique (1), où $k_{bond} = 1111 \cdot \varepsilon/\sigma^2$ est la raideur de la liaison, R_i est la longueur de la liaison et $r_0 = 0.967\sigma$ est sa longueur à l'équilibre :

$$U_{bond}(R_i) = 0.5 \cdot k_{bond} \cdot (R_i - r_0)^2 \quad (1)$$

Les particules d'une même chaîne, qui ne sont pas directement liées, et les particules appartenant à des chaînes différentes interagissent via un potentiel de Lennard - Jones $12-6$ (2) tronqué ($r_c = 2.3\sigma$ est le rayon de coupure, tel que $U_{LJ}(r) = 0$ au delà) et décalé ($C = 0.02684\sigma$ assurant la continuité du potentiel). En indentation, la pointe est modélisée par un potentiel U_{LJ} (zone interdite par l'indenteur), où r devient la distance normale entre la surface de la pointe et une particule du film de polymère. En rayure, la pointe est modélisée avec des particules aussi grosses que celles du film, et interagissent avec les particules du film via un potentiel LJ (2). Les valeurs suivantes sont prises $r_c = 1.12\sigma$ et $C = 0.99982\sigma$, si bien que l'interaction est purement répulsive. Ceci associé au fait que la pointe est parfaitement lisse pour l'indentation, le contact modélisé est parfaitement glissant. En ce qui concerne la rayure, l'approximation d'un contact glissant est raisonnable, en négligeant la rugosité de la pointe.

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \cdot [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] + C \quad si\ r < r_c \quad (2)$$

2.2 Outils pour l'étude de l'orientation des chaînes

Lorsque la pointe s'enfonce dans le film ou le raye, l'orientation des chaînes des premières couches moléculaires est modifiée. L'influence de l'enfoncement sur l'orientation des liaisons est évaluée en utilisant le polynôme de Legendre d'ordre 2, pour rechercher une symétrie à 180° sans distinction du sens entre les vecteurs. Pour quantifier l'influence de l'enfoncement de la pointe, une moyenne est réalisée sur toutes les valeurs prises par $P_2(X)$ dans un certain domaine du film, ce qui exige de discrétiser le film (la moyenne d'une variable aléatoire X sera notée $\langle X \rangle$). La variable X représente le produit scalaire entre un vecteur de liaison $\vec{u}_i$ (normalisé implicitement dans le calcul), qui lie la particule i à la particule $i+1$ ($\vec{u}_i = \overrightarrow{i(i+1)}$) et un certain vecteur de référence. Ainsi, la valeur de $\langle P_2(X) \rangle$ varie de -0.5 (tous les vecteurs sont perpendiculaires au vecteur de référence) à 1 (tous les vecteurs sont parallèles au vecteur de référence), en passant par 0 (pas d'orientation préférentielle, ce qui correspond à une structure amorphe).

Concernant le **choix de la variable** X en indentation, comme en rayure dans la zone frontale de l'indenteur, les calculs sont réalisés dans la base locale à l'indenteur parfaitement conique (à base circulaire). Concernant le **choix de la variable** X en rayure dans la zone latérale à l'arrière de l'indenteur, les calculs sont réalisés dans la base locale des faces du prisme généré par le mouvement de la pointe (cf. Fig. 2).

Dans tous les cas, les vecteurs de référence sont ceux de la base locale. Elle est composée de deux vecteurs $\vec{U}_g$ et $\vec{U}_t$, constituants le plan tangent, et d'un troisième vecteur $\vec{U}_n$ normal à la surface, avec $\vec{U}_t = \vec{U}_n \wedge \vec{U}_g$ (cf. Fig 2). L'étude de l'orientation des liaisons sous la pointe sera jugée par les produits scalaires suivants : $X = \cos\alpha^{gen} = \vec{u}_i \cdot \vec{U}_g / \|\vec{u}_i\|$, $X = \cos\alpha^{nor} = \vec{u}_i \cdot \vec{U}_n / \|\vec{u}_i\|$ et $X = \cos\alpha^{tan} = \vec{u}_i \cdot \vec{U}_t / \|\vec{u}_i\|$.

Enfin, le film est discrétisé en sous domaines, dans chacun desquels il sera calculé la valeur de $\langle P_2(X) \rangle$. Il est important de remarquer que la base locale n'est pas définie à la pointe du cône, pour cause de singularité. Une "zone sombre" est définissable, où l'étude sur l'orientation nécessite un traitement spécifique (non présenté ici). On rapelle que $P_2(X) = 1.5 \cdot X^2 - 0.5$ et que $\langle P_2(X) \rangle = 1.5 \cdot \langle X^2 \rangle - 0.5$. Pour l'indentation et pour la zone frontale de l'indenteur en rayure, le film est découpé en hauteur suivant Y_{bl} et radialement suivant R_{bl}. La résolution suivant Y_{bl} ne se fera pas (ΔY_{bl} suffisamment grand pour englober toute la hauteur du film), et celle suivant R_{bl} se fera par pas de $\Delta R_{bl} = 1\sigma$. Les variations de $\langle P_2(X) \rangle (Y_{bl})(R_{bl}) = \langle P_2(X) \rangle (R_{bl})$ sont observées.

Pour les couches proches des faces du sillon généré par le mouvement de la pointe, le film est découpé en hauteur suivant Y_{bl}, latéralement suivant X_{bl} et à l'arrière suivant Z_{bl}. La résolution suivant Y_{bl} ne se fera pas (ΔY_{bl} suffisamment grand pour englober toute la hauteur du film), celle suivant X_{bl} se fera par pas de $\Delta X_{bl} = 1\sigma$ et celle suivant Z_{bl} se fera par pas de $\Delta Z_{bl} = 3\sigma$ (cf. Fig 2). Les variations de $\langle P_2(X)\rangle\,(X_{bl})(Y_{bl})(Z_{bl}) = \langle P_2(X)\rangle\,(X_{bl})(Z_{bl})$ sont observées.

3 Résultats sur l'orientation des liaisons

En indentation sont considérés les cônes d'angle $\theta = 30°$, $45°$ et $60°$. Le pilotage est en déplacement, avec une vitesse constante de chargement / déchargement ($d\delta/dt = V = 10^{-3}$). En rayure, l'étude présentée concerne le cône d'angle θ valant $45°$. Le pilotage est en déplacement, avec une vitesse constante de rayure ($V_s = 10^{-3}$). Les températures d'expérience (numérique) seront $T = 0.2$ ($< T_g$) et $T = 0.4$ ($\approx T_g$). Des études antérieures ont montrées que la structure du film est bien amorphe en dehors de la zone morte, lorsque la pointe n'est pas présente, ce qui est confirmé par le fait que $\langle P_2(X)\rangle$ fluctue autour de 0 (résultat non présenté ici).

Indentation Lorsque la pointe est enfoncée, la figure 3 montre que l'orientation des liaisons tend à être normale au vecteur $\vec{U}_n$. En effet, $\langle P_2(\cos\alpha^{nor})\rangle$ tend vers -0.5. Les vecteurs de liaison ont donc tendance à être dans le plan tangent au cône, qui est le plan $(\vec{U}_g;\vec{U}_t)$ (figure 2). Par contre, des études supplémentaires (non présentées ici) semblent montrer qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle pour l'un ou l'autre des vecteurs du plan tangent au cône. Par ailleurs, cette zone perturbée par l'enfoncement de la pointe s'étend sur $R_{bl} \approx 2\sigma$, et ceci pour toutes les géométries de cône étudiées, et pour les deux températures (cf. figure 3).

Rayure Lorsque la pointe est enfoncée et raye, l'orientation des liaisons dans la zone frontale tend à être normale au vecteur $\vec{U}_n$ et tend à s'aligner avec le vecteur $\vec{U}_t$. En effet, $\langle P_2(\cos\alpha^{nor})\rangle$ tend vers -0.5, et $\langle P_2(\cos\alpha^{tan})\rangle$ tend vers 0.8 (cf. figure 4). Les vecteurs de liaison ont donc tendance à être dans le plan tangent au cône à l'avant, mais aussi à s'aligner par rapport aux lignes d'écoulement définies par le vecteur $\vec{U}_t$. Par ailleurs, cette zone perturbée par l'enfoncement de la pointe s'étend sur $R_{bl} \approx 4\sigma$, pour les deux températures d'essai, ce que montre la figure 4. Dans la zone proche des faces du sillon généré par le mouvement de la pointe, cette orientation reste très faible, et s'étend sur une zone de $X_{bl} \approx 4\sigma$ et de $Z_{bl} \approx 6\sigma$, ce que montre la figure 5.

4 Conclusion et discussion

Les simulations de *DM* sont un outil intéressant dans l'étude de la physique locale du contact. L'étude sur l'orientation des liaisons lors du contact normal et tangentiel, avec un indenteur parfaitement conique, révèle que les liaisons sont plaquées dans le plan tangent local au cône, donc le long du cône. La zone, où l'orientation des liaisons est modifiée, est quasiment deux fois plus épaisse en rayure qu'en indentation. Une étude (non présentée ici) a également révélée que cette orientation se conserve dans le temps. En effet, des observations réalisées sur une durée de $\approx 80\ 000\tau$, indiquent que les vecteurs de liaisons restaient dans le plan tangent : aucun retour vers une structure amorphe n'a été observé, tant que la pointe reste enfoncée. A la pointe du cône (zone de singularité), une zone sombre est définie, et à l'intérieur de cette dernière, les liaisons conservent une orientation globalement amorphe. Notre analyse est un premier pas vers l'étude des contraintes virielles sous la pointe (tenseur viriel) et permet de mettre en évidence l'existence d'une couche cisaillée sous l'indenteur, lors d'un contact tangentiel. Ceci corrobore l'hypothèse des deux volumes dans l'analyse du contact sur surfaces de polymère : la couche cisaillée à l'interface, et le volume déformé. Cette hypothèse a été introduite initialement dans les travaux de Briscoe (1980) sur l'interface indenteur - matériau rayé [10].

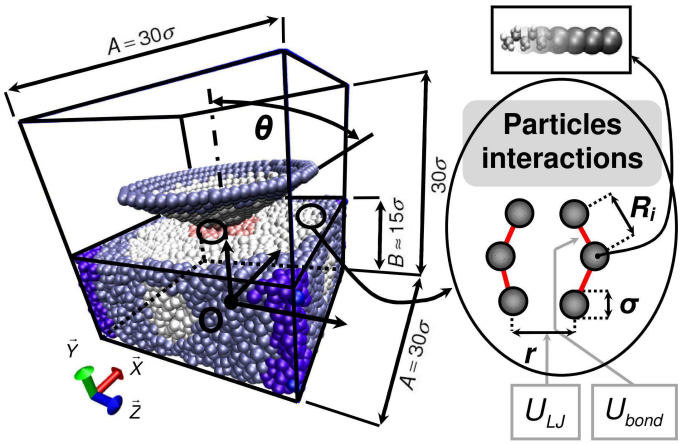


Figure 1 – Illustration schématique de la modélisation du contact en simulations de *DM*.

LJ	Désignation	*SI*	Ordre de grandeur
$r^* = (1/\sigma)\cdot r$	longueur	r $[m]$	$\sigma \approx 0.5\cdot 10^{-09}$ $[m]$
$T^* = (k_b/\varepsilon)\cdot T$	température	T $[K]$	$\varepsilon/k_b \approx 8.5\cdot 10^{+02}$ $[K]$
$t^* = (1/\tau)\cdot t$	temps	t $[s]$	$\tau \approx 1.9\cdot 10^{+00}$ $[ps]$
$F^* = (\sigma/\varepsilon)\cdot F$	force	F $[N]$	$\varepsilon/\sigma \approx 2.3\cdot 10^{+01}$ $[pN]$

Tableau 1 – Principales unités adimensionnées *LJ*, en comparaison avec les unités *SI*. A noter également que k_b est la constante de Boltzmann : $k_b \approx 1.380\cdot 10^{-23}$ $[J\cdot K^{-1}]$, τ est l'unité de temps avec $\tau = \sqrt{(m\cdot\sigma^2)/\varepsilon}$. Pour alléger les notations, l'exposant * sera volontairement omis dans cette partie, sauf si une éventuelle ambiguïté subsiste.

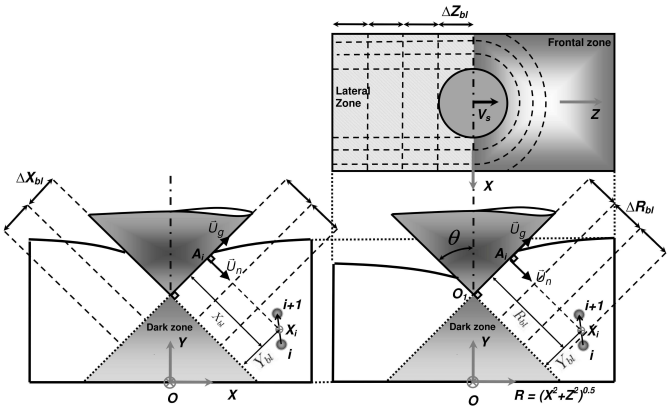


Figure 2 – Orientation des liaisons par rapport aux vecteurs des bases locales définies. Un vecteur de liaison est repéré par son vecteur position $\vec{OX}_i = \vec{X}_i$. Cette image illustre le cas de la rayure, où les calculs s'effectuent dans la zone frontale et sur les faces du prisme généré par le mouvement de la pointe. Pour le cas de l'indentation, le traitement est identique à celui de la zone frontale avec un traitement en axisymétrique autour du cône.

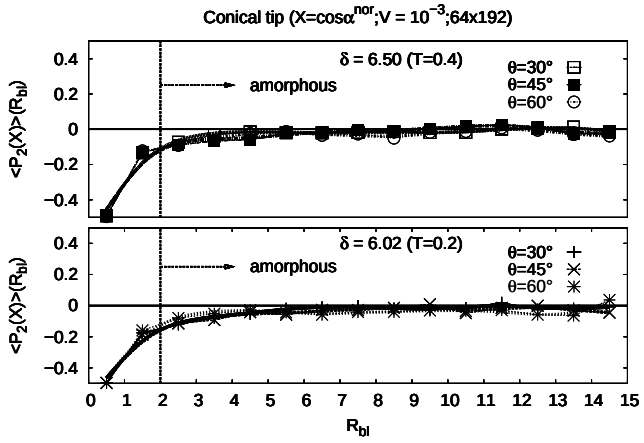


Figure 3 – Variations de $\langle P_2(\cos\alpha^{nor})\rangle\,(R_{bl})$ dans le cas où la pointe est enfoncée, pour toutes les géométries de cône étudiées, et les deux températures. Pour le calcul des orientations, il est pris $\delta_p = 8\sigma$, ce qui correspond à $\delta = 6.02\sigma$ pour $T = 0.2$, et, à $\delta = 6.50\sigma$ pour $T = 0.4$.

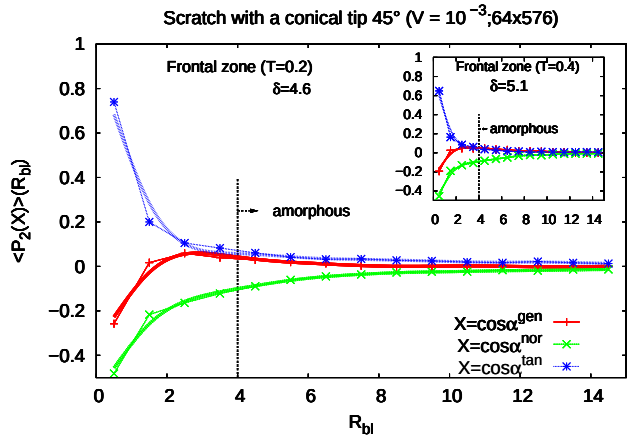


Figure 4 – Orientation des liaisons pendant la rayure, dans la zone frontale de l'indenteur. Les deux températures sont présentées.

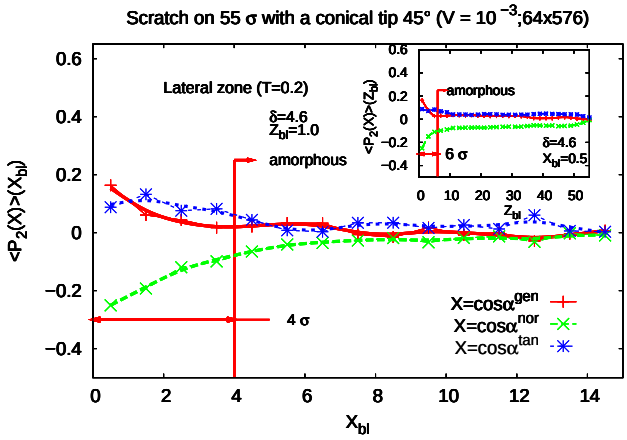


Figure 5 – Orientation des liaisons pendant la rayure dans la zone dorsale à l'arrière de l'indenteur. Seul le cas $T = 0.2$ est présenté (mêmes résultats observables pour $T = 0.4$).

Références

[1] E. Charrault. *Physique des polymères*, Strasbourg : thèse Université Louis Pasteur, 206 p, 2007. http ://eprints-scd-ulp.u-strasbg.fr :8080/921/.

[2] B. Schnell. *Physique des polymères*, Strasbourg : thèse Université Louis Pasteur, 206 p, 2006. http ://eprints-scd-ulp.u-strasbg.fr :8080/545/.

[3] N. Chen, N. Maeda, M. Tirrell, J. Israelachvili. Adhesion and Friction of Polymer Surfaces : The Effect of Chain Ends. *Macromolecules 38*, 3491-3503, 2005.

[4] L. Léger, H. Hervet, L. Bureau. Friction mechanisms at polymer-solid interfaces. *C. R. Chimie 9*, 80-89, 2006.

[5] G. Pätzold, A. Linke, T. Hapke, D. W. Heermann. Computer simulation of nanoindentation into polymer films. *Z. Phys. B 104*, 513-521, 1997.

[6] S. Peter, H. Meyer, J. Baschnagel. Thickness - dependent reduction of the glass-transition temperature in thin polymer films with a free surface. *Journal of Polymer Science 44*, 2951-2967, 2006.

[7] T. Soddemann, B. Dünweg, K. Kremer. Dissipative particle dynamics : A useful thermosat for equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Physical Review E 68*, 046702-1 - 046702-8, 2003.

[8] P. Steimann. On boundary potential energies in deformational and configurational mechanics. *J. Mech. Phys. Solids* (2007), doi : 10.1016/j.jmps.2007.07.001.

[9] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, No. 1, 511-519, 1984

[10] B. J. Briscoe. *in Composite materials series - Volume 1 : Friction and wear of polymer composites*, Elsevier, Ed. K. Friedrich, Amsterdam, 1986.

[11] M. P. Allen, D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, USA, 1987.

[12] D. Frenkel, B. Smit. *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications*, Academic Press, UK, 1996.

Counterion Effect on Wormlike Micellar Solutions: A Rheometry and Diffusing Wave Spectroscopy Study

C. Oelschlaeger [1], F. Scheffold [2], N. Willenbacher [1]

[1] *University Karlsruhe, Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics, Gotthard-Franz-Str.3, 76128 Karlsruhe, Germany*
[2] *University of Fribourg, Department of Physics, 1700 Fribourg Perolles, Switzerland*

Résumé: Nous présentons une étude de l´influence de la teneur en sel sur les propriétés rhéologiques et structurales de solutions de micelles cylindriques formées l´une à partir de bromure d´hexadecyl-trimethylammonium (CTAB) en presence du sel non pénétrant le chlorate de sodium ($NaClO_3$) et l´autre de chlorure de cetylpirydinium (CPyCl) en presence de du sel pénétrant le salicylate de sodium (NaSal). Pour chacun des deux systèmes la combinaison des techniques de diffusion multiple de la lumière (DWS) et de rhéologie mécanique à haute fréquences permet de déterminer la variation du module plateau G_0, de la longueur de persistence l_p et de l´énergie de scission E_{sciss} en fonction de la concentration en sel. Lorsqu´on fait varier la concentration en sel, à concentration en tensioactif constante, on observe pour le système CTAB/$NaClO_3$ un maximum de la viscosité à gradiant nul alors que pour le système CPyCl/NaSal on en observe deux. Les résultats sont interprétés par une description fondée sur l´évolution de la structure micellaire lorsqu´on augmente la teneur en sel, d´un système de micelles linéaires enchevêtrées vers des micelles branchées. Les mesures de G_0 et de E_{sciss} en fonction de la concentration en sel donnent des résultats étayant cette hypothèse. Les mesures de l_p montrent une plus grande flexibilité du système formé avec le contre-ion salicylate. Cette plus grande flexibilité peut être due à une diminution à la fois de la contribution de la chaine carbonnée du tensioactif et de la tête polaire au module de courbure total.

Keywords: microrheology; micellar solutions; counterion; flexibility

1. Introduction

Ionic surfactants in solutions can self-assemble into long cylindrical micelles [1, 2]. Small changes in surfactant structure, counterion nature and concentration, added electrolyte, or temperature can change length, flexibility and interactions of these micelles, thus drastically altering the macroscopic rheological properties. Various ionic surfactants show a distinct maximum in zero-shear viscosity as salt/surfactant ratio R is varied [3-7]. This viscosity maximum is closely related to application properties of these systems, but it is also interesting from a scientific point of view, since corresponding structural changes are still not really clear. Here we use a recently established approach combining mechanical high frequency rheology and optical microrheology [8] to get new insight into structural and dynamic changes accompanying the characteristic viscosity maxima. We investigated two different cationic surfactants: hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide (CTAB) in presence of the non-penetrating salt sodium chlorate ($NaClO_3$) and cetyl-pyridinium chloride (CPyCl) with the penetrating salt sodium salicylate (NaSal). We determine the linear viscoelastic properties of these solutions in the frequency range from 0.1 Hz up to 1 MHz, which gives access to plateau modulus, scission energy and persistence length.

2. Wormlike micelles

According to the theory of Cates [9], the scission energy E_{sciss} is derived from:

$$\frac{\xi}{l_e} = \left(\frac{\bar{L}}{l_e}\right)^{-1.85} \exp\left(-\frac{E_{sciss}}{2k_BT}\right) \qquad (1)$$

where l_e is the entanglement length, $\bar{L}$ the contour length and G_0 the plateau modulus, which is directly related to the mesh-size ξ of the system. In the high frequency range stress relaxation is controlled by internal dynamics of short micelle segments and the moduli show characteristic scaling behaviour:

$$G', G'' \propto \omega^{\alpha} \qquad (2)$$

First the Rouse-Zimm modes dominate and α=*1/2 – 2/3*. At higher frequencies, internal bending modes of single Kuhn segments determine G' and G'', hence these dynamic parameters are related to the bending modulus κ, often expressed in terms of the persistence length $\kappa = k_BT.l_p$. In this frequency range the scaling exponent α=*3/4* [10, 11]. The persistence length l_p can be determined from the absolute values of G' and G'' in the α=*3/4* scaling regime according to a relationship based on a statistical mechanical treatment

of the single filament stress response of semi flexible chains [11]:

$$G^* = \frac{\rho}{15}\kappa l_p \left(\frac{-2i\zeta}{\kappa}\right)^{3/4} \omega^{3/4} - i\omega\eta_s \qquad (3)$$

where ζ is the lateral drag coefficient and ρ the area density of micelles.

3. Materials and Methods

3.1. Sample Characteristics: Products used in this work were purchased from Carl Roth GmbH (Karlsruhe, Germany). Solutions were prepared by gently stirring surfactant and salt in deionized water.

3.2. Methods used: DWS; squeeze flow; and rotational rheometry techniques are described in [12].

4. Results and Discussion

4.1. Mechanical rheometry versus DWS

Dynamic shear moduli G' and G'' as determined from mechanical and optical rheometry are given in Fig. 1 for the CTAB/$NaClO_3$ system at R=1.71. Generally, good agreement is found between mech-anical and optical methods. For both techniques, the shapes of the relaxation spectra coincide very well over the whole frequency range, with no curve having been shifted. From these data we extract zero-shear viscosity, terminal relaxation time and plateau modulus as described in [12].

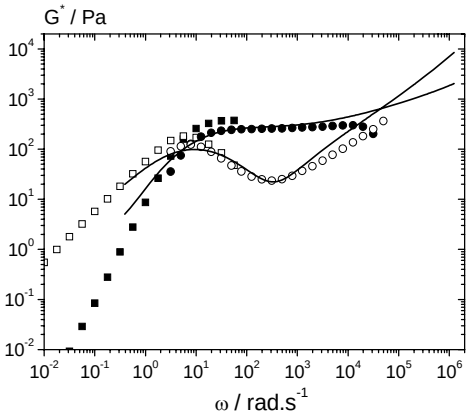


Figure 1: Dynamic shear moduli G' and G'' of an aqueous solution of 350 mM CTAB / 600 mM $NaClO_3$ obtained from DWS (lines), oscillatory squeeze flow (circles) and rotational rheometer (squares). T=35°C.

4.2. Effect of salt concentration

4.2.1. Zero-shear viscosity and plateau modulus

For the CTAB/$NaClO_3$ system η_0 exhibits one maximum upon addition of salt (solid line in Fig. 2.B), whereas for the CPyCl/NaSal system two maxima are observed [12, 13].

Almost all of the literature dealing with viscoelastic properties of wormlike micelles is based on data performed by conventional rotational rheometry [3-7] and are thus limited to the frequency range $\omega < 100$ rad/s. In order to provide the most accurate data at intermediate frequencies between 10 and 10^4 rad/s, we used oscillatory squeeze flow measurement to determine the plateau modulus. Fig. 2 shows G_0 as a function of ionic strength for both systems only through the first viscosity maximum. There is a strong and rapid increase in G_0 at very low salt content corresponding to a strong increase of η_0 (solid line). This first G_0 increase is due to an increase in the number of entanglements accompanying the growth of the micelles, those micelles staying linear. At higher salt content and for the system with penetrating salt (Fig. 2A), G_0 continues to increase with ionic strength, increasing by a factor of 2 from R=0.7 to 1.4, this corresponds to the region between the maximum and minimum of η_0. Cryo-TEM pictures taken for the same salt/surfactant system, but at a surfactant concentration of 15 mM, clearly show a transition from linear to branched micelles at the maximum of η_0, with the branching density increasing as the minimum η_0 is approached [12, 14].

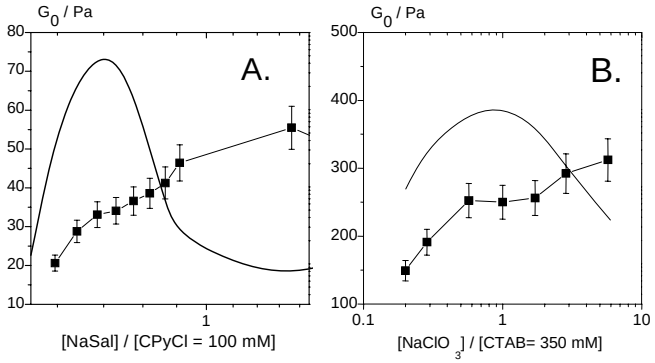


Figure 2: Variation of G_0 (squares) as a function of R from oscillatory squeeze flow measurements: A. CPyCl/NaSal, B. CTAB/$NaClO_3$. The solid line represents the variation of η_0 in arbitrary units.

Thus, this second G_0 increase can be attributed to an additional contribution from branching points on the crosslink density. For the system with the non-penetrating salt CTAB/$NaClO_3$ (Fig. 2B) G_0 is independent of salt concentration around the viscosity maximum. G_0 increases slightly by a factor of 1.2 only at very high salt content. We can hypothesize, as for the CPyCl/NaSal system, that this slight increase of G_0

can also be attributed to the formation of branched micelles, but by a less significant number.

4.2.2. Scission energy of wormlike micelles

The scission energy is calculated from the temperature dependence of G''_{min}/G_0 according to Eq. (1). While the frequency range of oscillatory shear rheometry is not always sufficient to determine G''_{min} correctly, squeeze flow measurements yield reliable values and E_{sciss} is extracted from the slope of the semi-logarithmic plot of G''_{min}/G_0 vs. 1/T [12]. The variation of E_{sciss} as a function of salt concentration is shown in Fig. 3 for both systems. For the system with the penetrating salt (Fig. 3A), E_{sciss} depends strongly and non-monotonically on ionic strength, exhibiting two maxima corresponding to the variation of η_0. Focusing only on the first viscosity maximum (R=0.65), this increase corresponds to an increase of the average length of linear micelles due to the increased screening of the electrostatic repulsions between the charged head-groups. The E_{sciss} decrease after the maximum is related to the formation of branching points [14]. In the latter case, the scission energy is related to the average contour length between branching points $\overline{L}_c$ and an increase in the number of branching points will lead to a decrease in $\overline{L}_c$, that corresponds to a decrease of E_{sciss}. For the CTAB/$NaClO_3$ system (Fig. 3B), E_{sciss} is independent of ionic strength within experimental error. This result confirms the hypothesis that non-penetrating counter-ions that bind only through polarizability effects do not strongly modify E_{sciss}, whereas penetrating counterions that enter the hydrophobic interior of the micelles modify this quantity strongly.

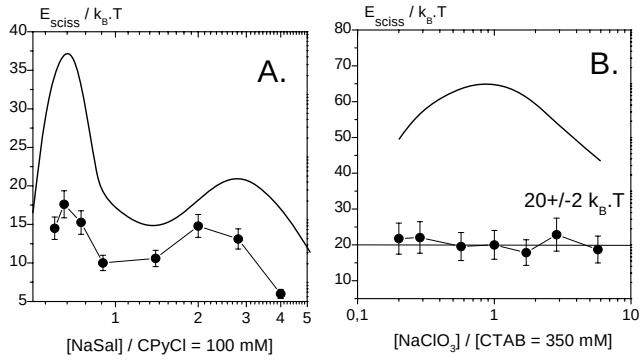


Figure 3: Variation of E_{sciss} as a function of R obtained from oscillatory squeeze flow measurements: **A.** CPyCl / NaSal, **B.** CTAB / $NaClO_3$.

4.2.3. Persistence length

The persistence length l_p has been determined from the absolute value of G^* in the $\omega^{3/4}$ -scaling regime according to Eq. (3). In order to obtain more reliable data in the ultra-high frequency regime (up to 10^6 rad/s), we applied a self-consistent correction scheme to account for inertial effects when the motion of tracer particles changes from Brownian to ballistic [12]. Fig. 4 shows the variation of l_p with salt concentration deduced from high frequency DWS data.

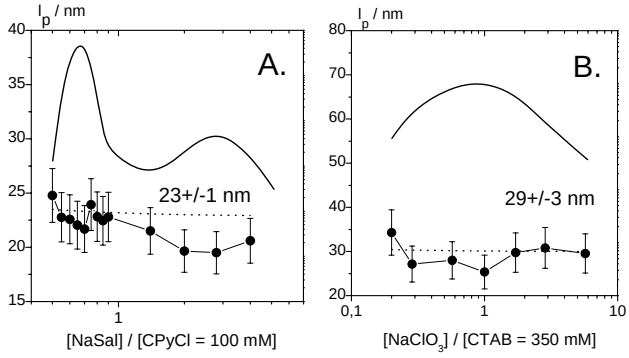


Figure 4: Variation of l_p as a function of R obtained from DWS measurements: **A.** CPyCl / NaSal, **B.** CTAB / $NaClO_3$. The dashed line represents the variation from OSF theory normalized to the DWS l_p value.

Our experimental results are systematically compared with the variation of l_p predicted by the Odijk-Skolnick-Fixman (OSF) theory [12, 15, 16]. For the system with the penetrating salt (Fig. 4A), l_p is independent of ionic strength within experimental error around the first viscosity maximum. The average value of l_p in this region is 23±1 nm. Then, l_p decreases from ~23 nm to ~19 nm when passing the second viscosity maximum. This decrease is significantly stronger than that predicted by OSF theory. We assume that the increase in flexibility is due to the incorporation of greater numbers of salicylate ions penetrating into the interior of the micelle as R increases. Indeed, this can reverse the charge of the micelle from positive to negative, manifesting itself in changes to dynamical properties and can be responsible for the stronger increase in flexibility as compared to electrostatic contribution.

For the system with the non-penetrating salt (Fig. 4B), l_p is independent of ionic strength within the experimental uncertainty throughout the experimental range, and is consistent with the small l_p decrease (< 1nm) predicted by OSF theory. We also observed that the system with the penetrating salt is more flexible than the system with non-penetrating salt: l_p = 23±1 nm for the CPyCl/NaSal system and l_p = 29±3 nm for

the CTAB/$NaClO_3$ system. The persistence length or the corresponding bending modulus κ depends on the local environment of surfactant headgroups, hydrocarbon chains and counter-ions. The bending modulus κ is considered to have two main contributions [17] $\kappa = \kappa_{ch} + \kappa_{hg}$, with κ_{ch} being a steric contribution from changes in chain conformational free energy and κ_{hg} the contribution from the hydrocarbon/water interface and headgroup/ headgroup repulsion. For the system with the non-penetrating salt, only κ_{hg} is significant, whereas for the system with the penetrating salt there is an additional reduction from κ_{ch}. The impact of adding penetrating salt can be similar to the addition of short co-surfactants in mixed micellar systems. In the latter case the contribution of the surfactant chain to the overall modulus decreases as shown both experimentally and theoretically [17-19]. Thus, both contributions to the overall bending modulus are lower and responsible for the stronger increase in flexibility for the system with penetrating counterion.

5. Conclusion

For the system formed from a non-penetrating counterion CTAB/$NaClO_3$, η_0 exhibits one maximum upon the addition of salt. The plateau modulus G_0 is independent of the salt concentration near the viscosity maximum and increases slightly only at very high salt content. This slight increase is attributed to the formation of branched micelles. E_{sciss} is constant within experimental error and the weak variation of l_p is consistent with that predicted by the OSF theory. For the system formed from a penetrating counterion CPyCl/NaSal, two viscosity maxima are observed with the addition of salt. The first viscosity maximum corresponds to a transition from linear to branched micelles [12]. G_0 increases continuously at this transition and E_{sciss} exhibits two maxima analogous to η_0. The persistence length l_p decreases monotonically with increasing salt concentration. This decrease is stronger than predicted by OSF theory, carried by an additional increase in micellar flexibility due to the strongly binding salicylate counterion. Finally we observe a greater flexibility of the system formed from the penetrating vs the non-penetrating counter-ion. This flexibility increase can be explained by a decrease in both the surfactant chain and head group contribution to the overall bending modulus.

References

[1] Rehage, H. Hoffmann, H. Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research. *Molecular Physics*, 74, 933 (1991).

[2] Cates, M.E. Candau, S.J. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2, 6869-6892 (1990).

[3] Candau, S.J. Khatory, A. Lequeux, F. Kern, F. Rheological behaviour of wormlike micelles: effect of salt content. *Journal de Physique IV*, 3, 197-209 (1993).

[4] Cappelaere, E. Cressely, R. Rheological behaviour of an elongated micellar solution at low and high salt concen-tra-tions. *Colloid & Polymer Science*, 276, 1050-1056 (1998).

[5] Cappelaere, E. Cressely, R. Influence of $NaClO_3$ on the rheological behaviour of a micellar solution of CPCl. *Rheol. Acta*, 39, 346-353 (2000).

[6] Raghavan, S.R. Kaler, E.W. Highly Viscoelastic Wormlike Micellar Solutions Formed by Cationic Surfactants with Long Unsaturated Tails. *Langmuir*, 17, 300-306 (2001).

[7] Schubert, B.A. Kaler, E.W. Wagner, N.J. The Microstructure and Rheology of Mixed Cationic/Anionic Wormlike Micelles. *Langmuir*, 19, 4079-4089 (2003).

[8] Willenbacher, N. Oelschlaeger, C. Schopferer, M. Fischer, P. Cardinaux, F. Scheffold, F. Broad Bandwidth Optical and Mechanical Rheometry of Wormlike Micelle Solutions. *Physical Review Letters*, 99(6), 068302 (2007).

[9] Granek, R. Cates, M.E. Stress relaxation in living polymers: Results from a Poisson renewal model. *J. Chem. Phys.*, 96, 4758 (1992).

[10] Morse, D. C. Viscoelasticity of tightly entangled solutions of semiflexible polymers. *Physical Review E*, 58(2), R1237 (1998).

[11] Gittes, F. MacKintosh, F.C. Dynamic shear modulus of a semiflexible polymer network. *Phys. Rev. E,* 58(2), R1241-R1244 (1998).

[12] Oelschlaeger, C. Schopferer, M. Scheffold, F. Willen-bacher, N. Linear-to-Branched Micelles Transition: A Rheo-metry and Diffusing Wave Spectroscopy (DWS) Study. *Langmuir*, 25, 716-723 (2009).

[13] Rehage, H. Hoffmann, H. Rheological Properties of Viscoelastic Surfactant Systems. *J. Phys. Chem.*, 92(16), 4712-4719 (1988).

[14] Abezgauz, L. Ramon, O. Danino, D. Department of Biotechnology and Food Engineering, Technion, Haifa, Israel. Europ. Colloid and Interface Society, Geneva (2007)

[15] Odijk, T. Polyelectrolytes near the Rod Limit. *J. Poly. Sci.: Polymer Physics Edition*, 15(3), 477-483 (1977).

[16] Skolnick, J. Fixman, M. Electrostatic Persistence Length of a Wormlike Polyelectrolyte. *Macromolecules*, 10(5), 944-948 (1977).

[17] Magid, L.J. Han, Z. Li, Z. Butler, P.D. Tuning the Contour Lengths and Persistence Lengths of Cationic Micelles: The Role of Electrostatics and Specific Ion Binding. *J. Phys. Chem. B*, 104(29), 6717-6727 (2000).

[18] May, S. Ben-Shaul, A. Spontaneous curvature and thermodynamic stability of mixed amphiphilic layers. *J. Chem. Phys.*, 103, 3839-3848 (1995)

[19] Gradzielski, M. Langevin, D. Sottmann, T. Strey, R. Droplet microemulsions at the emulsification boundary: The influence of the surfactant structure on the elastic constants of the amphiphillic film. *J. Chem. Phys.*, 106 (19), 8232-8237 (1997).

Définition microstructurale du mélange

G. Maitrejean[a], A. Ammar[a], F. Chinesta[b]

[a] *Laboratoire de Rhéologie, UJF-INPG-CNRS*
1301 rue de la piscine, BP 53 Domaine universitaire, 38041 Grenoble Cedex 9, France
[b] *EADS Corporate International Chair*
Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noe, BP 92101 44321 Nantes cedex 3, France

Résumé: Les propriétés des mélanges liquide-liquide sont fortement dépendantes de l'état de la microstructure, définie à une échelle beaucoup plus fine que la morphologie du mélange. Pour cette raison le *tenseur d'aire* a été défini, permettant d'obtenir des informations sur la morphologie, l'orientation et la taille caractéristique de la microstructure. Cependant une relation de fermeture est nécessaire pour calculer le tenseur d'aire. Nous présentons ici un moyen de s'affranchir de cette limitation ainsi qu'un modèle amélioré prenant en compte les effets physiques de la relaxation.

Mots clés: Mélange, tenseur d'aire, théorie cinétique, relaxation

1. Introduction

Lorsque deux fluides son mélangés, le propriétés du mélanges sont fortement dépendantes de sa microstructure dont la taille caractéristique est bien plus fine que celle associée au problème macroscopique. En effet des gouttes sont formées et de nombreux phénomènes associés tels que la déformation, la coalescence et fractionnement apparaissent. La simulation directe des phénomènes complexes liés aux gouttes est évidemment impossible. Ainsi, au lieu de formuler le problème en fonction des gouttes, Doi et Ohta [1] considérèrent l'interface entre les deux phases et développèrent une équation cinétique semi-phénoménologique décrivant l'aire d'interface par unité de volume ainsi que son anisotropie pour un champ de vitesse associé. Cette première approche dénommée *tenseur d'interface* a ensuite été reprise et améliorée par Wetzel and Tucker III [2] définissant alors le *tenseur d'aire*.
Nous proposons ici un nouveau modèle basé sur le tenseur d'aire prenant en compte les effets de relaxations précédemment définis pour le tenseur d'interface par Lee and Park [3]. Ce modèle sera résolu dans le cadre de la théorie cinétique qui ne nécessite aucune approximation lors de sa résolution et sera comparé aux relations de fermeture existantes précédemment utilisées. Ce travail fait suite à celui effectué par Chinesta et Mackley [4] qui traitait le problème en deux dimensions et en écoulement simple. Il sera généralisé ici en trois dimensions et un cas d'écoulement complexe dans un mélangeur sera illustré.

2. Tenseur d'aire

2.1. Équation d'évolution temporelle

Considérons tout d'abord le problème tel que défini par Doi and Ohta [1] sans tenir compte de la tension de surface. Soit Ω le domaine d'étude dans lequel est défini le problème. Tous les points de Ω sont définis par un vecteur position x.
Soit un volume représentatif microscopique $V(x)$ centré à un point $x \in \Omega$, petit en rapport de l'échelle macroscopique mais assez grand par rapport à la microstructure. Soit $S(x)$ l'interface de $V(x)$, dS une petite portion d'aire et n le vecteur normal à cette portion.
Dans le cas d'un mélange de fluides immiscibles, Doi and Ohta ont défini le tenseur d'interface $q_{ij}(x,t)$:

$$q_{ij} = \frac{1}{V}\int_{\Gamma}\left(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}\right) dS \tag{1}$$

où δ_{ij} est le delta de Kronecker. Par souci de clarté, on omet la dépendance de $q_{ij}(x,t)$ en x et t. Cette formulation est très intéressante pour un modèle rhéologique car en présence d'une tension de surface Γ, elle est liée directement au tenseur d'extra-contrainte τ par $\tau = -\Gamma q$.
D'autre part on introduit une fonction de densité d'interface $f(n)$ qui correspond à l'aire de l'interface normale à n par unité de volume. L'aire d'interface totale par unité de volume est :

$$Q = \int dn f(n) \tag{2}$$

où dn est l'élément d'angle solide et l'intégrale est faite sur tout l'angle solide 4π.

Wetzel et Tucker ont reformulé le modèle précédent en définissant le tenseur d'aire dont la partie déviatorique est le tenseur de surface et la partie hydrostatique Q.

$$Tr(\mathbf{A}) = \mathbf{A}_{ii} = Q, \tag{3}$$

$$\mathbf{A}_{ij} = q_{ij} + \frac{1}{3} Q \delta_{ij}. \tag{4}$$

$\mathbf{A}$ est alors défini par :

$$\mathbf{A} \equiv \frac{1}{V} \int_{\Sigma} n \otimes n \, dS. \tag{5}$$

Il vient alors l'équation d'évolution temporelle de $\mathbf{A}$:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{A}} &= \frac{d\mathbf{A}}{dt} \\ &= -(\nabla v)^T \mathbf{A} - \mathbf{A} \nabla v + \nabla v : {}^4\mathbf{A}. \end{aligned} \tag{6}$$

2.2. Propriétés du tenseur d'aire

Le tenseur d'aire contient deux informations principale sur l'état de la microstructure :

- la trace de $\mathbf{A}$ correspond à l'aire d'interface par unité de volume :

$$Tr(\mathbf{A}(x)) = \frac{1}{V(x)} \int_{S(x)} dS = \frac{S(x)}{V(x)} = S_V(x) \tag{7}$$

  S_V est appelé *aire spécifique* est un tenseur d'ordre zéro ne contenant qu'une information de grandeur,
- le tenseur normalisé de deuxième ordre $\hat{\mathbf{A}}$ contient des informations sur la forme et l'orientation de la microstructure.

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{A}}{S_V} \tag{8}$$

  Comme les valeurs de $\hat{\mathbf{A}}$ sont réelles et symétriques, les valeurs propres sont réelles et ses vecteurs propres sont orthogonaux. Ainsi il est possible de représenter le tenseur d'aire sous forme d'ellipsoïde dont la longueur des axes correspond aux valeurs propres et leur orientation aux vecteurs propres.

2.3. Terme de relaxation

Jusqu'à présent aucun effet physique dû à la tension de surface n'a été pris en compte. Cependant on peut s'attendre à ce qu'en absence d'écoulement, la phase disperse évolue vers un état isotrope, c'est à dire dans le cas 3-D à des formes sphériques de gouttes. Ainsi, Lee et Park ont défini un modèle prenant en compte trois types de relaxation :

- la coalescence des gouttes,
- la relaxation de la forme,
- le fractionnement.

Le modèle a été originellement formulé pour le tenseur de surface mais a été reformulé pour être inclus dans la formulation de tenseur d'aire. On peut alors écrire :

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \left.\frac{d\mathbf{A}}{dt}\right|_{convection} + \left.\frac{d\mathbf{A}}{dt}\right|_{relaxation}. \tag{9}$$

Le modèle possède trois paramètres λ, μ et ν, qui sont adimensionnels et représentent le degré total de relaxation (λ), la relaxation de la taille (μ) et le fractionnement et la relaxation de la forme (ν).

3. Relation de fermeture

L'expression du tenseur d'aire du deuxième ordre contient le tenseur d'aire d'ordre quatre qui ne peut être calculé explicitement. Un relation de fermeture explicitant le tenseur du quatrième ordre en tenseur du second ordre est alors indispensable. Nous présentons brièvement ici deux relations de fermeture.

3.1. Fermeture quadratique

La relation de *fermeture quadratique* a été introduite par Doi et Ohta [1] et est particulièrement simple à mettre en oeuvre :

$${}^4\mathbf{A} = \frac{1}{S_V} \mathbf{A} \otimes \mathbf{A} \tag{10}$$

Cependant il a été montré dans [2] et [4], qu'elle peut introduire des erreurs dans la solution alors que l'équation constitutive (Eq. 6) est exacte.

3.2. Fermeture Orthotropique

Une autre relation de fermeture beaucoup plus précise a été développée par Cintra et Tucker [5], et est appelée *fermeture orthotropique*. Elle suppose que le tenseur de quatrième ordre peut être approché par une fonction du tenseur de deuxième ordre seulement :

$$\mathcal{A}_{ijkl} \approx f_{ijkl}(\mathbf{A}_{mn}) \tag{11}$$

Pour plus de renseignement se référer à [2] et [5].

4. Dans le cadre de la théorie cinétique

4.1. Définition

Commençons par introduire une fonction de distribution d'aire $\Psi(x, t, n)$, qui à chaque point du domaine physique $x \in \Omega$ et quelque soit le temps

t, donne la surface spécifique orientée dans la direction n. Le tenseur d'aire peut être obtenu à partir de la fonction distribution d'aire par :

$$\mathbf{A}_\Psi(x,t) = \int_{S(O,1)} n \otimes n \Psi(x,t,n)\, dn \tag{12}$$

où $S(O,1)$ représente la surface la sphère unité centrée à l'origine. La taille caractéristique associée $S_{V\Psi}$ est alors définie par :

$$S_{V\Psi}(x,t) = Tr(\mathbf{A}(x,t)) = \int_{S(O,1)} \Psi(x,t,n)\, dn \tag{13}$$

L'évolution temporelle de la fonction de distribution Ψ s'écrit :

$$\left.\frac{d\Psi}{dt}\right|_{convection} = -\frac{\partial}{\partial n}.(\dot{n}\Psi) - (\nabla v : (n \otimes n))\Psi \tag{14}$$

4.2. Introduction du terme de relaxation

Nous considérons l'expression de l'évolution temporelle de la fonction de distribution Ψ prenant en compte les effets de relaxation. Il est aisément prouvé que le modèle cinétique associé est donné par :

$$\frac{d\Psi}{dt} = \left.\frac{d\Psi}{dt}\right|_{convection} - \frac{\partial}{\partial n}\left(D(\Psi)\frac{\partial \Psi}{\partial n}\right) + F(\Psi). \tag{15}$$

4.3. Espace à très haute dimension

La théorie cinétique implique que l'équation est définie à la fois dans l'espace physique, de conformation et en temps. Malgré l'apparente difficulté de ce type de problème plusieurs techniques ont été développées pour résoudre des problème définis dans des espaces de très haute dimension, voir [6].

4.4. Cas de cisaillement simple

4.4.1. Sans tension de surface

Fig. 1 montre l'évolution de $|\mathbf{A}_{11} - \mathbf{A}_{22}|$, $\mathbf{A}_{12}$ ainsi que l'aire spécifique S_V pendant un cisaillement simple, dont le gradient de vitesse est donné par :

$$\nabla v = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \tag{16}$$

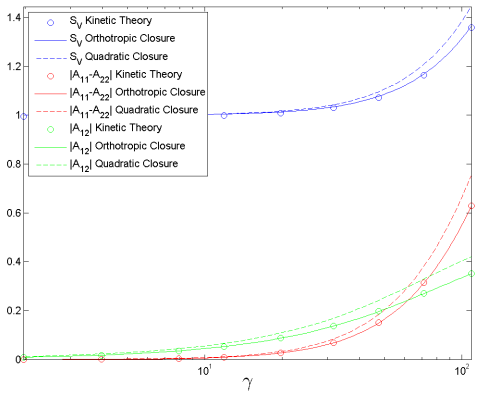


FIGURE 1: Composants du tenseur d'aire $|\mathbf{A}_{11} - \mathbf{A}_{22}|$, $\mathbf{A}_{12}$ et l'aire spécifique S_V en fonction du cisaillement γ.

Comme on peut s'y attendre, rien ne contraint le cisaillement des gouttes ce qui se traduit par une forte augmentation de S_V en fonction du cisaillement. Les résultats du tenseur d'aire dans la cadre de la théorie cinétique peuvent être considérés comme exacts. La relation de fermeture quadratique, si elle est simple à mettre en oeuvre, introduit une erreur significative. La fermeture orthotropique, quant à elle, est particulièrement précise.

4.4.2. Avec tension de surface

La figure 2 illustre le cas d'un cisaillement simple avec prise en compte de la tension de surface. Ce modèle contraint alors l'évolution du tenseur d'aire qui atteint un seuil. Cette fois encore les

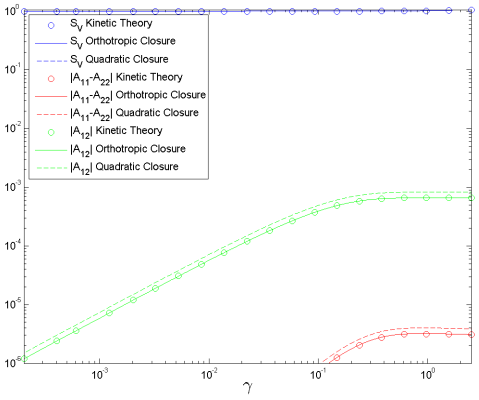


FIGURE 2: Composants du tenseur d'aire en fonction du cisaillement γ.

résultats de la théorie cinétique et de la relation de fermeture orthotropique sont confondus, confirmant l'intérêt pour cette fermeture.

4.4.3. Représentation de la sphère unité

Dans le cadre de la théorie cinétique, nous pouvons illustrer la fonction de distribution Ψ pour le cas de cisaillement simple précédent :

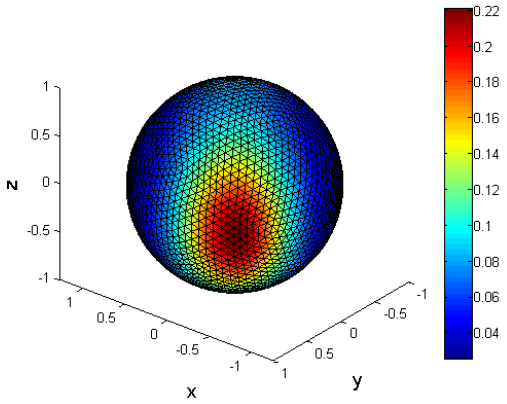


FIGURE 3: Illustration de $\Psi(x, t, n)$ dans un cas de cisaillement simple.

4.5. Géométrie et écoulement complexes

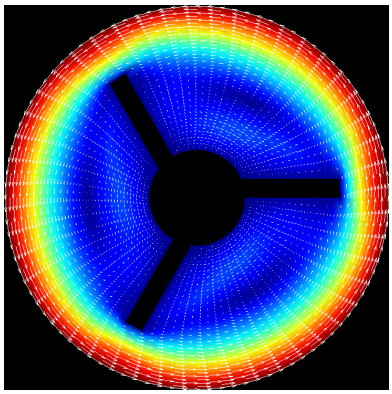
La représentation la plus aisée pour le tenseur d'aire est sous forme d'ellipsoïde. Cependant l'orientation de celle-ci se fait en fonction de la normale n à la surface considérée et donc perpendiculairement à l'écoulement. Afin de visualiser l'orientation du tenseur d'aire en fonction du flux et donc de la tangente t, on définit $\mathbf{C}$ correspondant à la rotation de $\mathbf{A}$ d'un angle $\frac{\pi}{2}$:

$$\mathbf{C} = \frac{1}{V}\int_S t \otimes t \, dS = \frac{1}{V}\int_S \mathbf{R}n \otimes \mathbf{R}n \, dS = \mathbf{RAR}^T \tag{17}$$

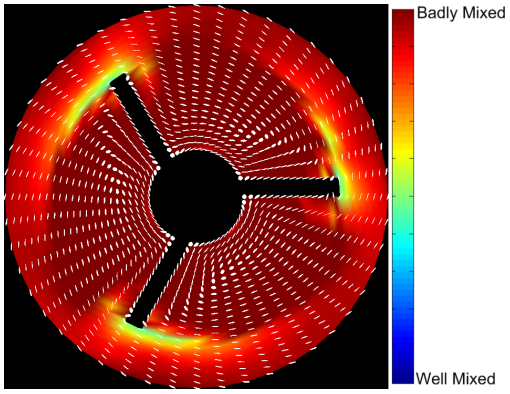
avec$\mathbf{R}$ la matrice rotation.
C'est la $\mathbf{C}$ qui est tracé lors des représentations graphiques. D'autre part les résultats de la relation de fermeture étant particulièrement précis pour un coût de calcul moindre, celle-ci sera utilisée pour la résolution.

5. Conclusion

L'utilisation de tenseur d'aire pour décrire la qualité de mélange est tout à fait intéressante en terme d'informations obtenues (orientation, forme, aire spécifique...). Cependant son utilisation est soumise à l'introduction d'une relation de fermeture pouvant introduire des erreurs non quantifiables à priori. L'utilisation de la théorie cinétique permet de s'affranchir de ce problème. D'autre part il a été introduit un modèle plus précis prenant en compte les effets de la relaxation. Ce modèle a été avec succès utilisé dans le cadre de relations de fermeture classiques ainsi qu'en théorie cinétique. Nous avons pu ainsi évalué ces relations avec ou sans effets physiques, montrant l'efficacité



(a) Champ de vitesse Fluide.



(b) Tenseur d'aire.

FIGURE 4: Représentation du champ de vitesse et du tenseur d'aire après une rotation de $\theta = \frac{2\pi}{3}$.

de la relation orthotropique. Celle-ci peut être utilisée jusqu'à la mise en place d'un solveur haute dimension.

Références

[1] M. Doi and T. Ohta. Dynamics and rheology of complex interfaces. I. *J. Chem. Phys.*, 95(2) :15, 1991.

[2] E. D. Wetzel and C. L. Tucker III. Area tensors for modeling microstructure during laminar liquid-liquid mixing. *Int. J. Multiphase Flow*, 25 :35 – 61, 1999.

[3] H. M. Lee and O. Park. Rheology and dynamics of immiscible polymer blends. *Science*, 38(5), 1994.

[4] F. Chinesta and M. R. Mackley. Microstructure evolution during liquid-liquid laminar mixing : A kinetic theory approach. 1 :47 – 55, 2008.

[5] J. S. Cintra Jr and C. L. Tucker III. Orthotropic closure approximations for flow-induced fiber orientation. *J. Rheol.*, 1979(6), 1994.

[6] A. Ammar, B. Mokdad, F. Chinesta, and R. Keunings. A new family of solvers for some classes of multidimensional partial differential equations encountered in kinetic theory modeling of complex fluids. *jnnfm*, 139 :153 – 176, 2006.

Modélisation d'un nouveau type de mélangeur de polymères

C. Loux[(1)], R. Muller[(1)], M . Bouquey[(1)], G. Bouchet[(2)]

[(1)] *LIPHT Strasbourg,* [(2)] *Institut de mécanique des fluides de Strasbourg*

contact : cyril.loux@ecpm.u-strasbg.fr

Résumé : Le développement d'un nouveau produit tel qu'un mélangeur de polymères nécessite une étude des phénomènes physiques qui y sont associés. Une étude comparative avec les appareils existants est alors effectuée et celle-ci est complétée par une simulation numérique.

Mots-clé : Mélangeur, Polymères, Simulation numérique

1. Introduction

L'importance de la qualité du mélange dans le domaine de la mise en œuvre des polymères et de la formulation n'est plus à démontrer. La recherche de nouveaux procédés pour améliorer l'efficacité du mélange ou de la dispersion de charges dans un polymère est donc toujours d'actualité. Les outils classiquement utilisés, comme les mélangeurs internes ou les extrudeuses, génèrent essentiellement des écoulements de cisaillement et leur efficacité est limitée en particulier pour disperser une phase minoritaire de viscosité élevée. Plusieurs dispositifs tendant à générer au sein de la matière des écoulements de type élongationnels [1], plus efficaces au niveau des mécanismes de dispersion, ont été décrits dans la littérature. La plupart de ces outils, basés sur une succession de convergents/divergents, induisent une perte de charge élevée, incompatible avec une production en continu à l'échelle industrielle. C'est dans ce contexte que nous avons développé un nouveau type de mélangeur (appelé RMX) privilégiant lui aussi la composante élongationnelle de l'écoulement, mais basé sur un concept entièrement original.

2. Contexte de l'étude

2.1 Mélangeur

La caractéristique principale du RMX est de pouvoir enchaîner un nombre variable de cycles d'écoulements convergents-divergents pour une même quantité de matière. Pour cela, nous avons conçu un système simple composé d'un élément mélangeur statique et de deux pistons reliés chacun à un moteur (fig.1).

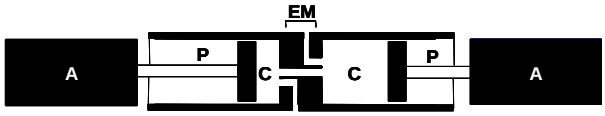


Fig. 1 : A actionneurs ; P pistons ; C chambres de mélange ; EM élément de mélange.

Après une période de fusion, le produit est poussé par le piston dans le canal de l'élément de mélange. Après un nombre déterminé de cycles, on peut récupérer la matière directement dans un moule.

Cette conception du dispositif RMX présente de nombreux avantages par rapport à tous les mélangeurs existants à savoir une quantité variable de matière pouvant être traitée (entre 5g et 40 g), une géométrie parfaitement étanche et le caractère essentiellement élongationnel de l'écoulement.

2.2 Premiers résultats expérimentaux

On a commencé nos tests par des mélanges PS/PMMA que l'on a réparti selon des rapports de 90% PMMA-10% PS, 80% PMMA-20% PS et 70% PMMA-30% PS. Et inversement.

On a ensuite réglé la vitesse des pistons à 10mm/s, la température à 210°C et le nombre de passages à travers l'élément à 10-20-40-80 et 160 cycles. Ces choix sont pour l'instant arbitraires car il est dans le but de notre étude de déterminer quels paramètres sont les meilleurs

pour les produits utilisés. Pour évaluer la qualité de notre mélangeur, on a fabriqué des échantillons sur un mélangeur interne de type Rheomix. On remarque, par microscopie électronique, qu'à un niveau d'énergie dépensée par le RMX deux fois moins important, la répartition du produit présent en minorité est aussi homogène dans les deux mélangeurs (fig. 2).

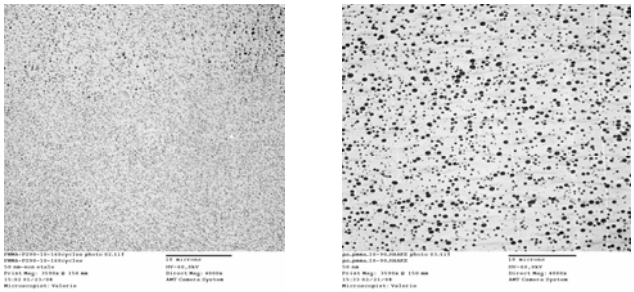


Fig.2 : Photos Comparatives : RMX-Rheomix 600 : même grossissement (4000x) : échelle de 10 microns

Une étape complémentaire pour le développement de ce produit est la simulation numérique.

3. Simulation numérique

3. Définition du problème

Le premier objectif étant d'obtenir une cartographie des contraintes au sein du fluide, la simulation numérique a été réalisée, dans un premier temps, sur la géométrie du premier prototype mais avec le même fluide Newtonien dans les deux chambres (écoulement monophasique) et une condition d'axisymétrie.

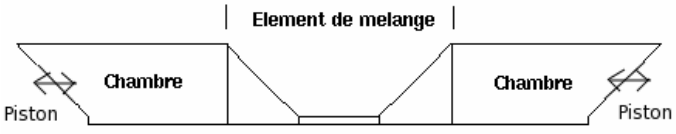


Fig.3 : Mélangeur

La géométrie est donc composée des deux chambres de mélange dans lesquelles se déplacent de part et d'autre les deux pistons permettant de pousser la matière à travers l'élément de mélange (fig.3). L'espace a été discrétisé à l'aide d'un maillage structuré. Les conditions aux limites sont de type non-glissement (« wall ») sur les parois à l'exception des deux pistons sur lesquels une condition de vitesse parallèle à l'axe est imposée de façon identique. Au cours de la simulation, le volume total est donc conservé. La résolution de ce problème a été obtenue à l'aide d'un code de calcul volumes finis permettant de résoudre les équations de continuité et de Navier-Stokes pour un fluide incompressible. La géométrie étant en mouvement, un remaillage du volume est nécessaire à chaque pas de temps. Le solveur fait alors une compression des cellules d'un côté et une dilatation des cellules de l'autre. Le mouvement du maillage est pris en compte dans les calculs grâce à la méthode ALE qui consiste à faire une simple interpolation. Dans le cas de fluides très visqueux, l'élévation de la température ne peut être négligée. On résout pour cela l'équation de l'énergie sous la forme de l'équation de l'enthalpie totale. Les conditions aux limites sont de type isotherme sur la paroi externe et adiabatique sur les pistons. La viscosité suit une loi d'Arrhenius (1) qui permet d'observer l'influence de l'élévation de la température sur le champ de vitesse dans le mélangeur.

$$\mu = \mu_0 exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (1)$$

μ_0 correspond à la viscosité du fluide à la température initiale, E_a à l'énergie d'activation initialisée à 1.10^5 kJ/mol, R à la constante des gaz, T à la température et T_0 à la température initiale du fluide.

Pour visualiser le mélange, une grille de 10 colonnes de 65 points a été mise en place dans chaque chambre de mélange. Ces points font office de traceurs et n'ont aucune influence sur l'écoulement (scalaire passif).

De façon classique, l'efficacité d'un mélange dispersif est évaluée grâce à l'évolution du tenseur des taux de déformation D et du tenseur des vorticités relatif Ω_{rel}(2). Ce tenseur est défini à l'aide du tenseur de vorticité Ω et des vecteurs unitaires propres (W) de D.

$$\boldsymbol{\Omega_{rel} = \Omega - W} \quad (2)$$

Nous pouvons en déduire le paramètre χ (3) défini par Astarita [2], permettant d'obtenir les caractéristiques d'un écoulement. Ce paramètre est compris entre 0 et 2. La valeur 0 correspond à une élongation pure, 1 à un cisaillement simple et 2 à un écoulement bloquant.

$$\boldsymbol{\chi = 2\frac{|\Omega_{rel}|}{|\Omega_{rel}| + |D|}} \quad (3)$$

Par la suite, ce paramètre nous permettra de mettre en place un modèle quasi-newtonien (4). Ce modèle, proposé par Ryssel [3] présente de bons résultats et présente l'avantage d'être simple à mettre en place dans un code commercial.

$$\mu = f(\chi)\mu_s + (1 - f(\chi))\,\mu_e \qquad (4)$$

4. Résultats et discussions

La première étape des simulations a été de déterminer l'évolution spatio-temporelle du paramètre χ au sein du mélangeur.

4.1 Cartographie du premier prototype

Les produits destinés à être utilisés dans le RMX ont des viscosités élevées et la vitesse de déplacement des pistons est faible. Le nombre de Reynolds de l'écoulement est donc faible dans les chambres de mélange mais, le rapport de contraction étant de 10 sur cette géométrie axisymétrique, il est 100 fois plus élevé dans le canal. Dans un premier temps, nous avons déterminé la cartographie du paramètre χ pour un fluide Newtonien à viscosité dynamique constante et à un nombre de Reynolds de 1.10^{-3} dans le canal 1.10^{-5} dans les chambres).

Dans le RMX, au voisinage de l'axe de déplacement des pistons (axe x) l'élongation est prédominante alors qu'on observe un écoulement de cisaillement simple près de la paroi des chambres et dans le canal de l'élément de mélange. Nous avons ensuite regardé comment cette cartographie était modifiée soit en passant d'un fluide Newtonien à un fluide non-Newtonien (utilisation de la loi de Carreau), soit en rendant la viscosité dépendante de la température (utilisation d'une loi d'Arrhenius). Selon la loi de Carreau utilisée, la viscosité diminue quand les contraintes augmentent ainsi, dans le cas d'un fluide non-Newtonien, elle est plus faible au voisinage de la paroi. Ce phénomène est le même dans le cas où la viscosité du fluide suit une loi d'Arrhenius car l'élévation de la température est maximale là où les contraintes sont maximales. La vitesse moyenne dans le canal étant la même dans tous les cas, le profil de vitesse selon l'axe y dans le canal est différent. Au voisinage de la paroi, la vitesse est plus importante dans les cas rhéofluidifiants alors que la vitesse maximale (sur l'axe x) est plus faible que dans le cas Newtonien. Néanmoins, les déformations subies par une particule restent purement du cisaillement dans le canal car la composante x de la vitesse est élevée devant la composante y. La différence se fait surtout dans le convergent et dans le divergent où l'écoulement a tendance à être plus élongationnel dans les cas rhéofluidifiants.

Pour visualiser le mélange, une grille de points a été mise en place dans chaque chambre (fig.5a.) (une grille représentée) et sa déformation a été suivie au cours du temps. Dans le cas de fluides Newtoniens, à des nombres de Reynolds 1.10^{-3}, cette grille revient, à chaque cycle, dans son état initial. Une différence a été observée dans l'étude des cas résolvant l'équation de l'énergie. Suite à l'élévation de la température, la grille est étirée (fig.5.b.) mais on remarque que les colonnes de points sont toujours disposées dans le même ordre et que les points ne sont pas dispersés.

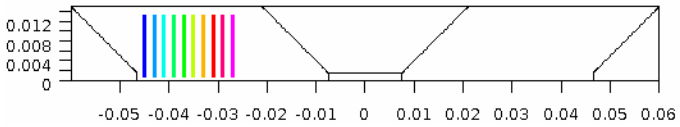


Fig.5.a. : Grille initiale de particules.

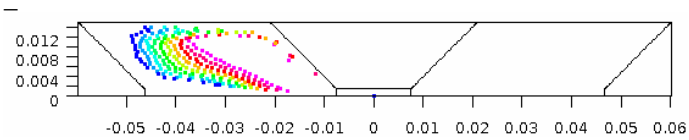


Fig.5.b. : Déformation de grille après un cycle

5. Mélangeur transparent

5.1 Premières manipulations

Le produit utilisé pour les premières expériences a été la glycérine. Sur l'image, on peut voir la mise en place expérimentale. La chambre gauche du mélangeur a été remplie de produit coloré. Cette partie est entièrement poussée dans la chambre droite contenant le produit non coloré (déplacement des pistons vers la droite jusqu'à la butée). Après ce premier quart de cycle, toute la matière est alors repoussée dans la première chambre (déplacement des pistons vers la gauche jusqu'à la butée. Lors de ce retour, on a remarqué que, lorsque les pistons sont dans leur position initiale (fin du deuxième quart de cycle, on retrouve la matière fluorescente dans la chambre de gauche et la matière transparente dans la chambre de droite. L'écoulement est donc parfaitement réversible. L'ensemble de la matière est ensuite repoussé dans la chambre de droite (déplacement des pistons vers la droite jusqu'à la butée).

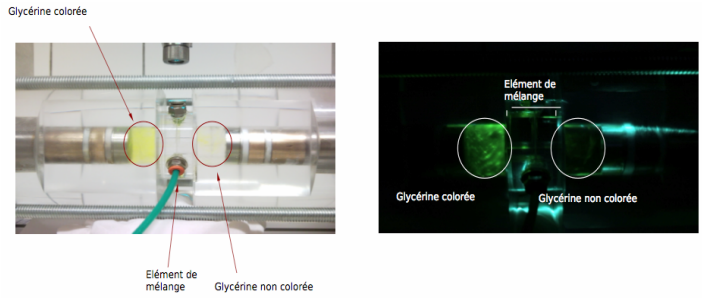


Fig.6 : Mise en place.

5.2 Simulations sur le nouveau mélangeur

La cartographie de l'écoulement au sein du mélangeur transparent a été effectuée à l'aide du paramètre χ.

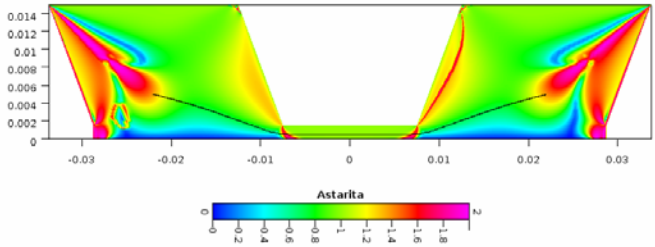


Fig.7 : Cartographie du paramètre χ dans le mélangeur pour un fluide Newtonien à viscosité constante et visualisation de la trajectoire d'une particule.

Les zones d'élongation se situent au voisinage de l'axe x en dehors du canal de l'élément de mélange où l'écoulement reste un écoulement de cisaillement simple. Pour se rendre compte des déformations subies par une particule durant un quart de cycle, on a tracé le paramètre χ en fonction du temps pour une particule donnée dont la trajectoire est représentée sur la figure.

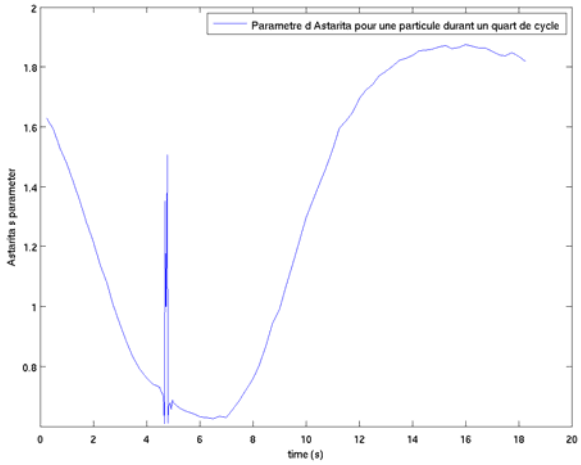


Fig.8 : Déformations subies par une particule durant un quart de cycle.

6. Conclusion

Le mélange de deux polymères est un sujet d'étude assez vaste et qui intéresse directement le domaine industriel constamment à la recherche de nouveaux procédés d'obtention de nouveaux matériaux. Une nouvelle machine est actuellement développée au LIPHT de Strasbourg. Sa caractéristique principale est d'effectuer des mélanges en privilégiant les écoulements élongationnels. Pour la mise au point de ce mélangeur, on a réalisé un nouveau prototype transparent qui nous permet de comparer qualitativement et quantitativement les simulations numériques avec les expériences.

7. Références

[1] X.Q. Nguyen and L.A. Utracki, *Extensional flow mixer,* U.S. Patent, 5, 451, 106, 19 sept.1995.

[2] G. Astarita, *Objective and generally applicable criteria for flow classification* , J. Non-Newtonian Fluid Mech. 6(1979) 69–76.

[3] E.Ryssel and P.-O. Brunn, *Flow of a quasi-newtonian fluid through a planar contraction*, J. Non-Newtonian Fluid Mech. (1999), 11–27.

Détermination de la viscosité par mesure de force de traction

M. H. Noël, B. Semin, H. Auradou

Laboratoire Fluides, Automatique et Systèmes Thermiques, Bât 502 Campus Paris Sud, 91405 Orsay Cedex.

Résumé : Notre présentation concerne la mise au point d'un nouveau type de viscosimètre dont le principe de base est la mesure de la force exercée par le fluide lors de son écoulement sur un objet élancé placé au centre de cet écoulement. Un premier prototype a été créé au laboratoire : le but de ce projet était donc de l'améliorer afin de rendre la mesure de la viscosité systématique, précise, facile d'utilisation et réalisable sur des petites quantités de fluide. La géométrie du dispositif miniaturisé a été ajustée par simulation sous Freefem ++, avant d'être testée avec des fluides newtoniens et non newtoniens. Ces mesures de viscosité ont été comparées avec des mesures de rhéométrie classique. Nous montrerons que notre dispositif mesure de façon fiable des viscosités aussi faibles que celle de l'eau. En conclusion, nous discuterons des possibilités de miniaturisation du dispositif.

Mots-clé : Rhéologie, hydrodynamique physique, simulation numérique.

1. Introduction

Actuellement les viscosités peuvent être déterminées à l'aide d'appareils utilisant différents principes. Dans les laboratoires, pour, par exemple, réaliser des contrôles de qualité, des viscosimètres capillaires, à chute de bille (ou à aiguille) [1] ou rotatifs sont classiquement utilisées. Chacune des techniques a un certain nombre de limitation : gamme de viscosité, de taux de cisaillement ou nature des fluides. En outre, certains nécessitent un ajustement et un usinage précis des pièces mécaniques ce qui entraîne un coût élevé.

Dans le milieu industriel, la nécessité de mesures en continu a conduit au développement de différentes techniques. On citera en exemple des mesures de pression différentielle à l'intérieur de tubes [2][3] insérés dans l'écoulement ou la mesure des forces exercées par le fluide sur une pale [4]. Cependant, ces systèmes ne fonctionnent que pour des fortes viscosités et ne sont pas conçues pour donner des valeurs précises de la viscosité.

Le système, que nous avons développé, permet de réaliser des mesures précises et en continu de la viscosité. Le principe de la technique repose lui aussi sur la mesure de la force de traction exercée par le fluide sur un objet. Dans notre cas, l'objet est un cylindre placé au centre d'un tube dans lequel l'écoulement est établi. Le principe et les limites de la technique sont décrits dans la première partie de ce document. La validation par la réalisation de mesures quantitatives de viscosités de fluides newtoniens (eau, mélange eau/glycérol) est ensuite présentée. Nous terminerons en montrant comment mesurer la viscosité de fluides non newtoniens.

2. Description du viscosimètre

Le viscosimètre mis au point est représenté sur la figure 1. Il est composé d'un capteur de force (balance de précision) relié à un cylindre placé dans une cuve cylindrique. Une pompe est utilisée pour établir l'écoulement. Une étude antérieure a révélé que le positionnement exact du cylindre au centre de l'écoulement a une influence réduite sur la valeur de force : aucun usinage précis n'a été nécessaire et les pièces sont réalisées en plexiglas [5].

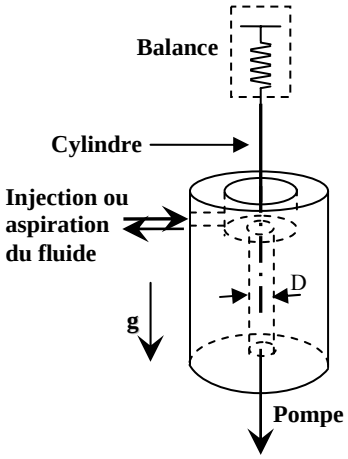


Figure 1 : Schéma descriptif du viscosimètre expérimental utilisé.

La technique est basée sur la mesure de la force exercée par le fluide lors de son écoulement sur un objet élancé. Tant que les effets inertiels de l'écoulement sont négligeables (Re<20), la force f est

simplement proportionnelle à la viscosité du fluide et varie donc comme [6] :

$$f = \lambda \eta l_0 U \qquad (1)$$

Avec η : Viscosité dynamique,
U : Vitesse moyenne de l'écoulement
l_0 : Longueur du cylindre immergé dans le canal,
λ : Paramètre géométrique.

f, U et l_0 sont des données mesurables. La seule inconnue restant pour déterminer la viscosité η est le paramètre géométrique λ. Ce dernier peut être obtenu soit par calibration avec un fluide de viscosité connu soit numériquement.

Dans ce dernier cas, le champ de vitesse est calculé en résolvant l'équation de Stockes (les effets inertiels sont ici négligeables) :

$$-\overrightarrow{grad}\, P + \eta \, \Delta \vec{V} = 0 \qquad (2)$$

La vitesse de l'écoulement est invariante par translation selon z et n'a pas de composante selon θ. La vitesse de l'écoulement ne varie donc que selon la distance radiale r :

$$\eta \, \Delta V_z(r) = \frac{\partial P}{\partial z} = cste = b \qquad (3)$$

Pour un fluide newtonien, la solution analytique peut être utilisée pour avoir $V_z(r)$ car la viscosité a une valeur constante.
Pour des fluides non newtoniens, cette expression 2D est résolue de manière itérative grâce au logiciel Freefem++ afin d'obtenir la vitesse $V_z(r)$. La viscosité dépend dans ce cas du taux de cisaillement. Cette nouvelle contrainte implique, à chaque itération, une estimation du champ de viscosité. La force s'exerçant sur l'objet est la somme de deux contributions : une de pression et une de friction. L'équation générale de la force f est de la forme :

$$f = l_0 \left[\underbrace{\pi r^2 b}_{\text{Forces de pression}} + \underbrace{\oint_C \eta \left(\frac{\partial V_z}{\partial x} n_x + \frac{\partial V_z}{\partial y} n_y \right)}_{\text{Forces de friction}} \right] \qquad (4)$$

Il suffit pour une vitesse imposée U et une longueur connue l_0 de calculer la force f : le facteur géométrique λ est alors obtenu en calculant la rapport $f/ \eta U l_0$.

3. Mesures avec des fluides newtoniens

Pour réaliser les mesures expérimentales sur le viscosimètre, nous avons créé un écoulement dans la cellule cylindrique (rayon R = 0,5 cm) et nous avons regardé les forces s'appliquant pour plusieurs débits sur un tube métallique (rayon r = 0,5 mm). Pour cela, nous avons étudié les différences de masses mesurées par la balance en fonction du débit appliqué par la pompe. Le sens de rotation de la pompe peut être modifié. Ces essais ont été réalisés dans les deux sens d'écoulement (injection par le haut : vitesse positive ou par le bas de la géométrie : vitesse négative).
Pour cette géométrie, le facteur géométrique λ est estimé à 9,9, par la méthode précédente.
Les résultats expérimentaux obtenus avec de l'eau sont représentés sur la figure 2.

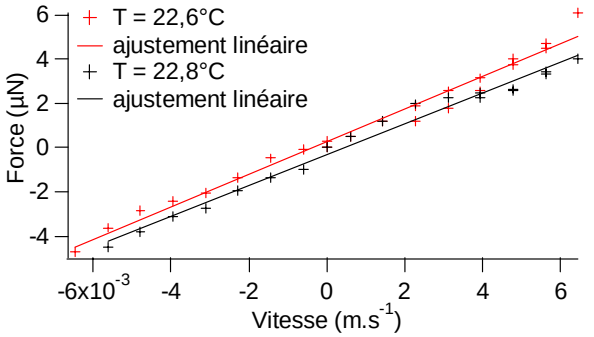


Figure 2 : Mesure de la force de friction s'appliquant sur le cylindre en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement à deux températures (22,6°C et 22,8°C).

La viscosité de l'eau peut être calculée à partir de l'équation (1). Des mesures comparatives avec un viscosimètre rotatif Contraves Low-shear 30 ont été effectuées (cf. Figure 3) en calculant le taux de cisaillement dans la cellule par :

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \qquad (5)$$

Avec : $\dot{\gamma}$: taux de cisaillement
Q : débit volumique appliqué dans la cellule
R : rayon de la cellule

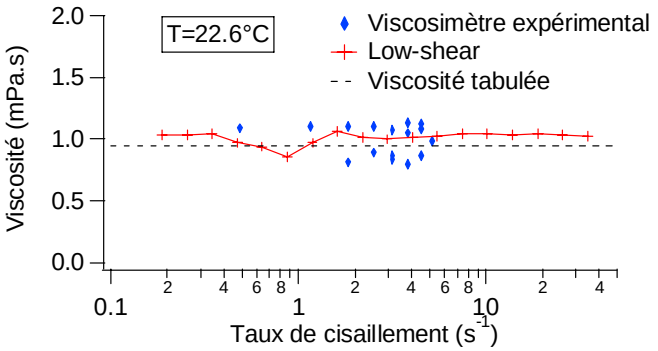


Figure 3 : Comparaison de la viscosité de l'eau obtenue avec le viscosimètre expérimental et avec un viscosimètre Low-shear pour une température T=22,6°C.

L'écart de mesure sur la viscosité de l'eau avec le viscosimètre expérimental est faible (au maximum de 10%). Cette erreur de mesure pourrait être réduite en réalisant un meilleur contrôle de la température.

Des essais ont été réalisés pour des fluides plus visqueux. Un mélange glycérol / eau à 85% en masse de glycérol a donc été choisi. La viscosité tabulée de ce mélange à la température de mesure (23°C) est de 98,4 mPa.s. Les forces obtenues sur le cylindre avec ce mélange sont détaillées sur la figure 4.

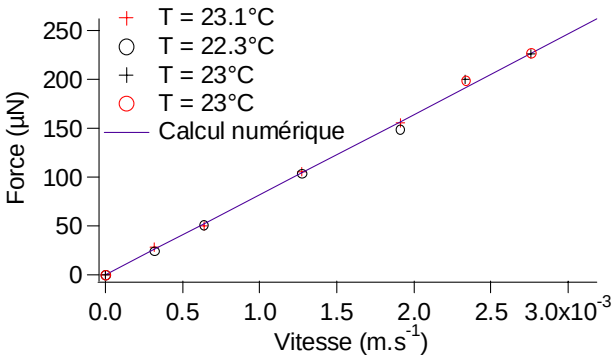


Figure 4 : Forces de friction sur le cylindre mesurées et calculées numériquement pour un mélange glycérol/eau (85%/15%) en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement.

A partir des valeurs de forces, la viscosité dynamique a été calculée grâce à l'équation (1). Ces résultats ont été comparés aux valeurs tabulées et aux mesures réalisées sur le rhéomètre MCR501 d'Anton Paar (cf. Figure 5).

Le viscosimètre expérimental permet d'avoir des valeurs proches de la viscosité tabulée (au maximum à 7 % près). En ce qui concerne les mesures effectuées au rhéomètre Anton Paar, elles sont inférieures de 5% à celles tabulées. Ces différences de viscosités peuvent être dues à une légère modification du mélange eau-glycérol ou à une erreur systématique de l'Anton Paar.

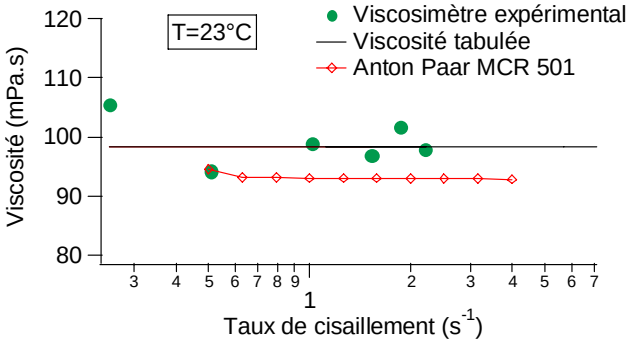


Figure 5 : Comparaison des viscosités obtenues à 23°C avec le viscosimètre expérimental et avec le rhéomètre MCR 501 avec la viscosité tabulée.

4. Mesures sur un fluide non newtonien (scléroglucane 250 ppm).

Dans le cas de fluides non newtoniens, la force varie alors de façon non linéaire avec le débit de la pompe. La solution non newtonienne que nous avons testée est une solution aqueuse de scléroglucane à 250 ppm, un polysaccharide neutre. La courbe rhéologique obtenue avec le viscosimètre Low-shear, représentée sur la Figure 6, démontre bien la nature rhéofluidifiante du fluide.

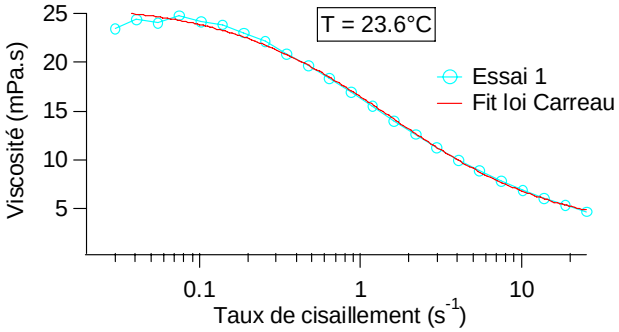


Figure 6 : Viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement d'une solution aqueuse de scléroglucane à 250 ppm pour une température de 23.6°C. La courbe rouge représente le fit en loi Carreau de la viscosité.

Ces résultats peuvent être ajustés par une loi de type Carreau :

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0})^{1-\alpha}} + \eta_\infty \qquad (6)$$

où η, η_0, η_∞ symbolisent respectivement la viscosité dynamique, la viscosité sur le plateau newtonien et la viscosité pour un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ infini. $\dot{\gamma}_0$ est

le taux de cisaillement correspondant à la transition entre deux régimes d'écoulement (plateau newtonien / régime en loi de puissance). Les valeurs de ces coefficients obtenues grâce au Low-shear sont détaillées dans le tableau 1.

$\dot{\gamma}_0$ (s^{-1})	η_0 (Pa.s)	η_∞ (Pa.s)	α
1.55	26×10^{-3}	2.78×10^{-3}	0.17

Tableau 1 : Coefficients de la loi Carreau modélisant la courbe de viscosité obtenue au Low-shear pour une solution de scléroglucane 250 ppm.

La loi rhéologique, donnée par l'équation (6), a été ensuite réinjectée dans le logiciel Freefem ++ pour estimer numériquement les forces de friction s'appliquant sur le cylindre intérieur (cf. équation (4)).

Les résultats obtenus numériquement sont comparés à ceux mesurés par le viscosimètre sur la figure 7.

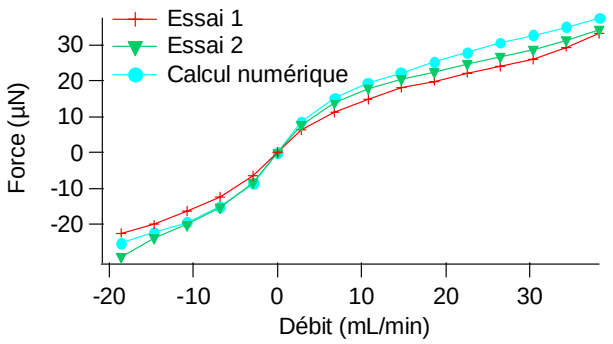


Figure 7 : Comparaison de la force calculée numériquement (en bleu) aux essais réalisés avec le viscosimètre expérimental.

Les résultats expérimentaux ont une bonne corrélation avec la force calculée numériquement avec Freefem++. La différence maximale entre les valeurs numériques et celles expérimentales est de 7 %. En réalisant la démarche numérique en inverse, il est tout à fait envisageable en partant des courbes force / débit de remonter à la courbe rhéologique viscosité / taux de cisaillement.

5. Conclusion

Un nouveau type de viscosimètre expérimental a été mis au point, permettant des mesures sur des fluides newtoniens et non newtoniens pour des viscosités allant de 1 mPa.s à 100 mPa.s. Grâce à ce système, des mesures en continu, précises et rapides (quelques secondes) peuvent être réalisées facilement. De plus, ce processus de mesure a l'avantage d'être utilisable quelle que soit la taille de la cellule de mesure : la force est proportionnelle à la vitesse d'écoulement (qui est inversement proportionnelle à la section de cuve). Le fait de miniaturiser le viscosimètre permet donc d'obtenir à débit identique des forces au moins aussi importantes que pour le viscosimètre actuel. Les quantités de fluide utilisées dans le prochain dispositif miniaturisé seront alors d'environ 3 mL.
Les applications de ce nouveau système pourront être des mesures sur des fluides, éventuellement non newtoniens, coûteux ou difficiles à obtenir en grandes quantités.

Remerciements

Ce dispositif est breveté sous la référence FR0805718.

Nous remercions L. Auffray et R. Pidoux, pour la conception et la fabrication des viscosimètres et A. Aubertin pour l' interfaçage des expériences. Merci aussi à G. Ducouret, du laboratoire Physico-chimie des Polymères et Milieux Dispersés de l'ESPCI, pour son aide pour les mesures en rhéologie.

[1] Brizard, M. *Développement et étude d'un viscosimètre absolu à chute de billes.* Thèse de doctorat, Université de Grenoble 1, France (2005).

[2] Ball, J.M. *In line viscosimeter.* U.S. Patent 4,750,351 (1988).

[3] Proett, M.A. ; Pelletier, M.T. ; Han, W.; Storm, B.H. ; Schultz, R.L. et Ritter, T.E. *Method and apparatus for determining fluid viscosity.* U.S. Patent 6,755,079 (2004).

[4] Lambert, D.J. *Serviceable measuring device.* International patent WO 98/38477 (1998).

[5] Semin, B. ; Hulin J.P. ; Auradou H. *Influence of flow confinement on the drag force on a static cylinder,* arXiv:0904.4136v1 (2009).

[6] Guyon, E. ; Hulin J.P. ; Petit L. *Hydrodynamique physique*, EDP sciences (2001)

.

Viscoélasticité linéaire de Nanotubes de Carbone dispersés dans une matrice PDMS

S Marceau[1], Ph Dubois[1], R Fulchiron[2], Ph Cassagnau[2]

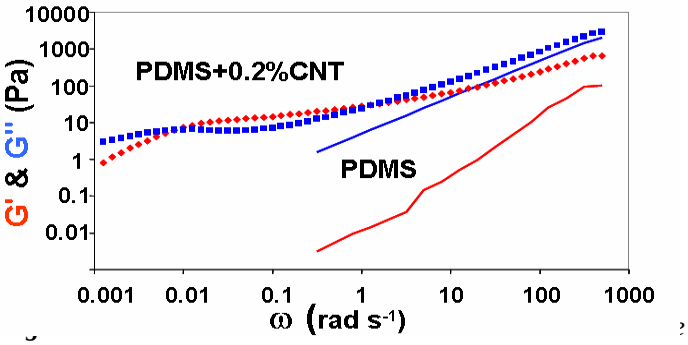
1) Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), Laboratory of Polymeric and Composite Materials, University of Mons-Hainaut, Place du Parc 20, B-7000 Mons (Belgique)

2) Université de Lyon, Lyon, F-69003, France, Université de Lyon 1, Lyon, F-69622, France, CNRS UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères : Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, F-69622 Villeurbanne (France)

Résumé : L'objectif de ce travail est l'étude du comportement viscoélastique de suspensions de nanotube de carbone dans une huile PDMS. La réponse à laquelle on tente de répondre est : Les nanotubes de carbone peuvent-ils être considérés comme des entités Browniennes ? A priori la réponse est oui mais dans leurs régimes de concentration dilué et semi-dilué uniquement.

Mots-clé : Viscolélasticité linéaire, Nanotubes de carbone, entité Brownienne

Le comportement viscoélastique linéaire (variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence) de suspensions de Nanotubes de carbone (NTC) dans une huile de PDMS a été étudié dans le domaine semi-dilué. A priori ces NTC sont individuellement dispersés dans la matrice PDMS. Les résultats expérimentaux sont discutés sur la base de la théorie Doi-Edwards élaborés pour des dispersions de bâtonnets rigides. On montre ainsi que la transition critique entre le régime dilué et semi-dilué est proche de 0.1% de NTC. Le comportement du module complexe de cisaillement (Voir Figure 1 ci-dessous pour une concentration en NTC de 0,2%) met en évidence un mécanisme de relaxation aux temps longs de ces NTC. En d'autres termes ces expériences montrent que les NTC sont de réelles entités browniennes et que la notion de percolation, comme généralement utilisée dans la littérature, est abusive.



matrice PDMS. Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence : T=22°C, NTC=0,2%

D'autre part comme montré sur la Fig 2, les lois d'échelle prédites ($\eta_0 \propto \phi^3$ et $\tau_0 \propto \phi^2$) par la théorie Doi-Edwards divergent pour des concentrations élevées en NTC en raison de leur agrégation. En effet ce phénomène d'agrégation aux concentrations plus hautes produit un ralentissement supplémentaire de la diffusion des NTC.

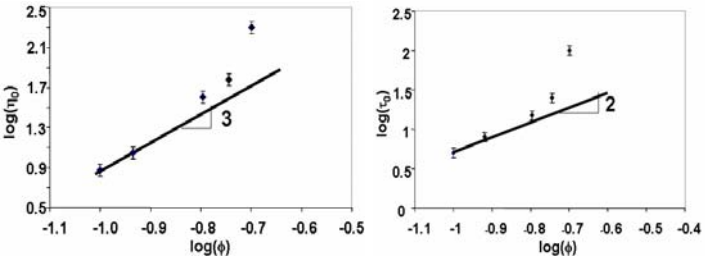


Fig 2 : *Variation de la viscosité newtonienne et du temps de relaxation moyen en fonction de la concentration en NTC*

En conclusion, si le comportement viscoélastique de la suspension de NTC démontre que le mouvement Brownien de nanotubes est bien le régime dominant dans le régime dilué et semi-dilué, ce comportement devient non-Brownien pour des concentrations de NTC supérieures à 0,2%.

Pour en savoir plus :

S. Marceau, Ph Dubois, R. Fulchiron, Ph Cassagnau *Macromolecules*, **2009**, 42(5) :1433-1438,

Analyse rhéologique et morphologique de la dispersion de nanocharges dans les plastisols de PVC

Abdoulaye Gueye, Claire Barrès, Jannick Duchet-Rumeau

Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (LMM/IMP), UMR CNRS 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA de Lyon, 69621 VILLEURBANNE

Mots clé: Rhéologie, plastisols, nanocomposites, gélification

Les plastisols de PVC sont des suspensions de particules de polymère dans un mélange de plastifiants. Dans ces systèmes, la fraction volumique de PVC, la taille et la distribution de taille de particules de PVC, le type de plastifiant ainsi que les interactions entre particules et entre particules et plastifiants sont autant de paramètres qui influent sur la rhéologie du plastisol. La mise en œuvre de celui-ci passe par une étape de gélification qui le transforme en une masse solide et homogène.

Les nanocomposites polymères/nanocharges présentent des caractéristiques thermiques et mécaniques supérieures à celles de microcomposites conventionnels à taux de charge identique. A ce jour, très peu de travaux ont été consacrés à la dispersion des nanocharges dans les plastisols de PVC.

Cette étude concerne la dispersion de nanocharges (silicates en feuillets, silice) dans des plastisols "modèles" et l'influence de celles-ci sur le processus de gélification. Pour cela, l'outil principal est la rhéologie. Nous nous intéressons d'abord aux suspensions de nanocharges dans les plastifiants seuls. Des mesures rhéologiques (propriétés viscoélastiques et propriétés en écoulement), complétées par des expériences de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXD) et par des observations en microscopie électronique en transmission (TEM) nous permettent de caractériser la dispersion des nanocharges en fonction du taux de charge et les morphologies obtenues. Des techniques de diffusion de rayonnements (SAXS) sont utilisées pour étudier la structuration des nanocharges à plus petite échelle.

Nous étudions ensuite la rhéologie de plastisols "modèles" en présence de nanocharges afin de caractériser les suspensions et leur évolution au cours du processus de gélification. Des observations en microscopie (MEB) ainsi que les analyses par RX mentionnées ci-dessus complètent cette étude.

Mécanismes élémentaires de dispersion de la silice dans une matrice élastomère en cisaillement simple

Innocent Boudimbou, Céline Roux, Patrick Navard et Edith Peuvrel-Disdier

MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS 7635, BP 207 F-06904 Sophia Antipolis Cedex.

Résumé : Cet article traite de la caractérisation des mécanismes élémentaires de dispersion de la silice dans une matrice SBR (copolymère styrène-butadiène) sous cisaillement simple. Des essais de dispersion ont été réalisés dans une même matrice avec un dispositif rhéo-optique sur deux références de silice industrielle différentes l'une de l'autre par leur taille de particules élémentaires : la Z1115MP et la Z1165MP.
Deux mécanismes de dispersion ont été observés en régime dilué : la désintégration et la rupture des granules. Ces deux mécanismes ont lieu au-delà d'une contrainte hydrodynamique critique. Le mécanisme de dispersion et le niveau de contrainte hydrodynamique de dispersion se sont avérés dépendre du type de silice. Dans les deux cas, la contrainte hydrodynamique critique est d'autant plus importante que la taille du granule est petite.

Mots-clé : Silice, granule, cisaillement, dispersion, fragmentation, désintégration, rupture

1. Introduction

La dispersion de la silice dans une matrice élastomère au cours de l'opération de mélangeage en industrie est une étape déterminante dans la préparation des pneumatiques. Elle influence directement les propriétés mécaniques du caoutchouc renforcé. La résistance au roulement, l'usure et l'adhérence sont des conséquences directes du degré de dispersion et de distribution de la charge de renforcement dans le mélange. Comprendre comment la taille de la charge est réduite (étape de dispersion) pendant le mélangeage constitue un challenge industriel et scientifique.
Cependant, le mélangeur interne ne permet pas le suivi des charges pendant le mélangeage. Le but de cette étude est d'observer in-situ le comportement de granules de silice soumis à un écoulement de cisaillement simple dans une matrice élastomère et de mesurer la contrainte hydrodynamique à partir de laquelle la dispersion apparaît. La dispersion apparaît lorsque la force hydrodynamique tendant à séparer les particules composant le granule devient supérieure aux forces de cohésion de celui-ci. La force hydrodynamique est induite par l'écoulement autour du granule et est liée à la viscosité de la matrice et au taux de cisaillement. Les forces de cohésion dépendent du type de particules dans le granule et de l'arrangement de ces particules. L'arrangement définit la manière dont la contrainte appliquée à la surface est transmise à l'intérieur du granule. Le travail présenté ici concerne la caractérisation des mécanismes élémentaires de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement simple en régime dilué.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux

Charge

La charge utilisée dans cette étude est une silice amorphe de précipitation synthétisée par Rhodia. Cette silice est un des composants du pneu vert mis sur le marché par Michelin dans les années 90 [1]. En effet, le remplacement du noir de carbone (charge renforçante du caoutchouc) par la silice a permis de réduire la résistance au roulement des pneumatiques et d'accroître leur résistance à l'usure.
La silice de précipitation est un matériau granulaire présentant une structure à quatre échelles. A l'échelle nanométrique, elle est composée de particules élémentaires dont la taille varie entre 5 et 40 nm. Ces particules élémentaires s'agrègent par des liaisons covalentes pour donner des agrégats indestructibles au cours du mélangeage ou par broyage. Leur taille va de 50 à 500 nm. Les agrégats à leur tour s'agglomèrent par des liaisons de van der Waals en amas d'agrégats de taille allant de 0,2 à 30 µm. Comme la surface de la silice est

couverte principalement par des groupements silanols [2], la présence des liaisons hydrogènes conduit à l'agglomération des amas d'agrégats formant ainsi des particules macroscopiques que sont les granules. La taille des granules est de l'ordre de la centaine de microns. Les granules de notre étude se présentent sous forme de microperles.

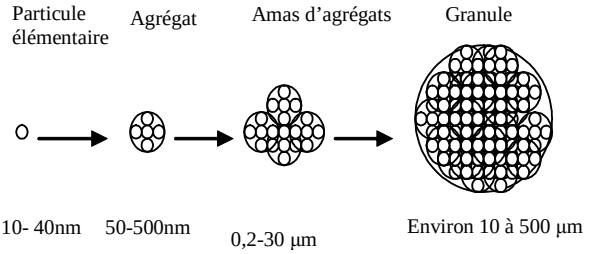


Fig 1 : Structure à différentes échelles de la silice de précipitation

Les données de surface spécifique des deux silices sont résumées dans le tableau 1. La surface spécifique est la surface totale déployée par un gramme de charge. Elle est mesurée par adsorption d'azote (Index BET) ou de bromure de céthylméthylammonium (index CTAB).

Silice		Z1115MP	Z1165MP
Surface spécifique m^2/g	BET	111	153
	CTAB	107	150

Tableau 1 : Données sur les silices étudiées

Matrice élastomère

La matrice utilisée dans cette étude est un élastomère de référence SBR 25E. Il s'agit d'un copolymère de styrène et de butadiène (SBR) ayant une bonne résistance à l'abrasion, au vieillissement et à l'oxydation par l'ozone. Sa formule chimique est : $(CH_2\text{-}CH = CH - CH_2)_x\text{-}(CH_2\text{-}CH(C_6H_5))_y$
Le SBR est utilisé dans la bande de roulement des pneus de voiture de tourisme. Cette bande est la partie du pneu qui est directement en contact avec le sol [2].
La caractérisation rhéologique de cet élastomère est présentée dans la partie résultat de ce texte.

2.2 Appareils utilisés

Cellule de cisaillement contra-rotative

Le dispositif de cisaillement contra-rotatif consiste en deux plateaux parallèles en verre tournant en sens inverse et contrôlés par l'expérimentateur. Ce système permet d'immobiliser une particule dans un écoulement de cisaillement simple en jouant sur le rapport de vitesses des deux plateaux en rotation. On arrive ainsi à annuler la vitesse de translation de la particule et donc à observer son comportement en plein écoulement grâce à un dispositif de microscopie optique. La manipulation va consister à augmenter le taux de cisaillement jusqu'à ce qu'on observe la dispersion du granule.
La contrainte est calculée à partir du taux de cisaillement et de la viscosité de la matrice par la formule :

$$\tau = \eta\dot{\gamma}$$

où η est la viscosité de la matrice et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement.
Il est nécessaire de connaître la viscosité de la matrice pour chaque taux de cisaillement car, le SBR est un fluide pseudo-plastique. Ce point est discuté dans la partie suivante.

Rhéomètre

Les mesures de rhéologie dynamique ont été réalisées avec le rhéomètre Ares de chez T.A. dans une géométrie plan plan de diamètre de plateaux 25mm et les mesures de rhéologie capillaire avec le Rhéoplast. Trois filières de rapport longueur sur diamètre de 0, 4 et 8 ont été utilisées.

3 Résultats

3.1 Rhéologie du SBR

La stabilité thermique et le domaine linéaire de déformation ont été déterminés afin d'établir les conditions appropriées pour les mesures rhéologiques. Des mesures de viscosité complexe et réelle ont été réalisées. La figure 2 est une superposition des mesures en dynamique plan-plan et des mesures au capillaire à 110°C.

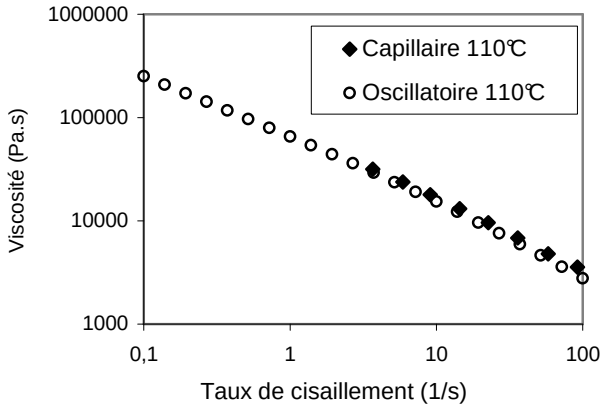


Figure 2 : Superposition des viscosités complexe et réelle

On voit que les deux mesures se superposent. Ceci signifie qu'il n'y pas de glissement dans les mesures et surtout qu'on peut appliquer la règle de Cox-Merz pour chaque taux de cisaillement:

$$|\eta(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$$

où η*(ω) est la viscosité complexe à la fréquence ω et $\eta(\dot{\gamma})$, la viscosité réelle au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.
La courbe de viscosité peut être décrite par une loi puissance.

3.2 Dispersion de la silice dans une matrice SBR en dilué

La silice Z1165MP se disperse via un mécanisme classique de rupture. La rupture ici conduit à plusieurs gros fragments en nombre aléatoire et les fragments résultants ne se dispersent qu'à des taux de cisaillement beaucoup plus élevés que celui qui a conduit à la dispersion du granule initial mais néanmoins plus faibles que le taux de cisaillement auquel se disperserait un granule de taille équivalente. La figure 3 illustre le mécanisme de dispersion par rupture de la Z1165MP.

La silice Z1115MP quant à elle se disperse par désintégration dans la direction de l'écoulement. Lorsque le rayon des granules est inférieur à environ 100 μm, la désintégration se fait en une seule étape. Sinon, elle se fait successivement. Les fragments détachés se désintègrent instantanément en donnant des particules de taille inférieure à 10μm. Une fois la dispersion commencée, elle se poursuit même si le taux de cisaillement est maintenu constant. C'est la première fois que ce mode de dispersion de charge dans une matrice en écoulement est observé expérimentalement. Ce mécanisme de dispersion par désintégration a cependant été mis en évidence au cours d'essais numériques de projection de charges sur un obstacle [4]. La figure 4 illustre le mécanisme de dispersion par désintégration successive de la Z1115MP.

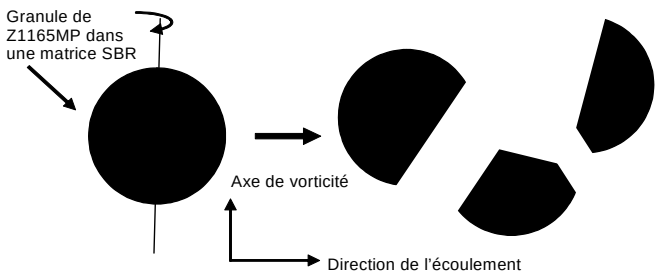


Fig 3: *Représentation schématique du mécanisme de dispersion par rupture*

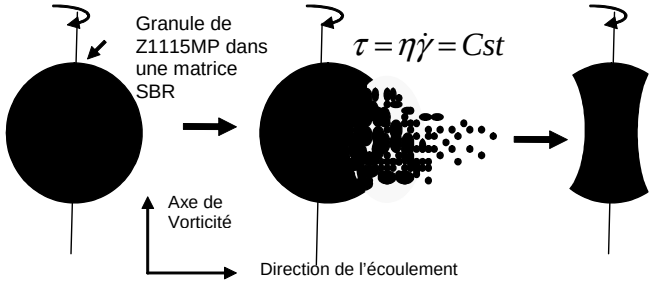


Fig 4: *Représentation schématique du mécanisme de dispersion par désintégration successive*

Chacune des silices Z1115MP et Z1165MP, silices différentes par leur surface spécifique, se disperse donc via un mécanisme différent. Ce résultat diffère de celui obtenu dans le cas du noir de carbone lors d'une étude antérieure. La variation des paramètres intrinsèques du noir (surface spécifique ou structure) n'entraînait pas de changement dans le mécanisme de dispersion [3].

Peu de travaux ont été consacrés à la relation entre le mode de dispersion des charges et leur organisation interne. La manière dont un granule se disperse dépend de la façon dont les contraintes sont transmises à l'intérieur de celui-ci. Les granules dont les particules sont hautement connectées se disperseraient par rupture et ceux dont les particules le sont moins par désintégration [4]. Ainsi, la porosité, l'organisation interne, la surface spécifique et les forces interparticulaires doivent déterminer le mode de dispersion des charges.

Les contraintes critiques de dispersion ont été estimées à partir des taux de cisaillement selon le modèle de Bagster et Tomi [5]. Ce modèle décrit la contrainte autour d'une particule sphérique dans un écoulement de cisaillement simple. Il montre que la contrainte maximale subie par

une particule sphérique en cisaillement simple est proportionnelle à la contrainte de cisaillement ($\tau = \eta\dot{\gamma}$).

La contrainte de cisaillement a été déterminée pour comparer le niveau de contrainte appliquée pour disperser les deux types de silice.

Comme pour les mécanismes, les niveaux de contraintes de dispersion sont aussi différents entre la silice Z1115MP et Z1165MP. La Z1165 MP est plus difficile à disperser que la Z1115MP. Dans les deux cas, les contraintes de dispersion présentent une dépendance linéaire à la taille des granules.

Dans la littérature, des modèles mécaniques sont proposés pour relier la contrainte de dispersion à la taille des granules [5,6]. Cependant, ils sont basés sur l'hypothèse de rupture planaire qui ne correspond pas aux mécanismes que nous observons. D'autres travaux ont montré que les fractures sont initiées au niveau de défauts et d'irrégularités. Puisque la quantité des défauts augmente avec la taille des particules, il serait plus facile de casser un granule de grande taille [7].

4. Conclusion.

Le comportement en dispersion des silices industrielles de précipitation Z1115MP et Z1165MP a été comparé dans des conditions similaires d'écoulement. Les résultats montrent un net effet des propriétés intrinsèques de la silice sur les mécanismes et contraintes de dispersion. La silice de plus grande surface spécifique se disperse via un mécanisme de rupture alors que celle de surface spécifique plus faible se disperse via un mécanisme de désintégration. La contrainte hydrodynamique de dispersion pour la silice de plus grande surface spécifique est plus élevée.

L'étape suivante de ce travail consiste à comprendre les mécanismes et paramètres physiques derrière ces modes et niveaux de contraintes de dispersion pour les deux silices.

Remerciements

Le travail de thèse d'Innocent Boudimbou s'intègre dans le projet DURAMAT, projet du pôle de compétitivité Axéléra, qui vise à produire des matériaux innovants, durables et à moindre impact environnemental. Les auteurs remercient les partenaires du projet : Rhodia, Michelin, LPMG et LRMP de Saint-Etienne, LTDS de Lyon.

Le travail de thèse de Céline Roux a été financé par la Fondation des Industries Minérales, Minières et Métallurgiques (fi3m).

Références

[1] MICHELIN. *Tout sur le pneu,* Manufacture française des pneus Michelin, Clermont Ferrand (2002).

[2] ILER, R. K**.** *The Chemistry of silica,* John Wiley and Son, New york, (1979).

[3] V.COLLIN. *Mécanismes de dispersion de noir de carbone dans des élastomères*, thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 2005.

[4] MISHRA, B.K., THORNTON, C. *Impact breakage of particle agglomerates*, Int. J. Miner. Process., 2001, 61, pp.225-239

[5] BAGSTER, D.F., TOMI, D. *The stresses within a sphere in simple flow fields,* Chem. Eng. Sci., 1971, 29, pp.1773-1783.

[6] RUMPF, H. *Agglomeration,* W.a. Knepper edition, New York, 1962, pp. 379-417.

[7] PANDYA, J.D., SPIELMANN, L.A. *Floc breakage in agitated suspensions: Theory and data processing strategy*, J. Colloid Interface Sci., 1982, 90, pp. 517-531.

[Abridged English version]

The paper reports on the characterisation of elementary mechanisms of dispersion observed on silica granules imbedded in a styrene-butadiene rubber (SBR) matrix under the action of shear. Dispersion experiments were performed using a rheo-optical device. The behaviour of two grades of precipitated amorphous silica (different by their elementary particle size) in a common polymer matrix was investigated. Dispersion mechanisms were studied in diluted conditions.

Two dispersion mechanisms were observed in the diluted regime: desintegration or rupture of the granules. Both dispersion mechanisms were found to occur above a critical hydrodynamic shear stress. In both cases, dispersion is easier for large granules and the critical stress for dispersion increases as the granule size decreases.

Comportement rhéologique de suspensions bidisperses de particules dans un fluide à seuil

Thai-Son Vu, Guillaume Ovarlez et Xavier Chateau[@]

Université Paris Est - Unité de Recherche Navier, LMSGC, 2 allée Kepler 77420, Champs sur Marne, xavier.chateau@lcpc.fr

Résumé : Le comportement rhéologique des suspensions bidisperses de particules non colloïdales et non browniennes dans un fluide à seuil est étudié expérimentalement. Les seules interactions entre particules sont hydrodynamiques (mécaniques). Le module élastique et la contrainte seuil de suspensions contenant deux mélanges de particules ont été mesurés pour différentes valeurs de la fraction volumique. Comme il est classique pour les suspensions newtoniennes, on observe que le module élastique et le seuil d'une suspension polydisperse sont plus faibles que ceux d'une suspension monodisperse de même fraction volumique. On montre également que l'effet de la polydispersité sur le module élastique et le seuil de contrainte de la suspension peut être décrit en utilisant un modèle d'empilement granulaire sec. On propose deux équations permettant d'estimer le module élastique et la contrainte seuil en fonction des caractéristiques du fluide suspendant, de la fraction volumique en particules et de la fraction volumique de percolation des particules calculée en utilisant le modèle d'empilement.

Mots-clé : Suspension, fluide à seuil, homogénéisation, polydispersité.

1. Introduction

De nombreux matériaux sont des suspensions concentrées de particules de différentes tailles immergées dans un fluide. Dans la plupart des situations d'intérêt pratique, ces matériaux possèdent les propriétés caractéristiques des fluides à seuil : ils se comportent comme des solides viscoélastiques tant que les efforts qui leur sont appliqués restent inférieurs à la contrainte seuil alors que pour des sollicitations excédant cette valeur, ils se comportent comme des liquides. Dans ce travail, nous nous intéressons à l'influence de la polydispersité des particules non colloïdales sur les caractéristiques globales de la suspension (module élastique en régime solide et seuil de contrainte en cisaillement simple). Cette étude prolonge les travaux présentés dans [6].

2. Matériaux et procédures expérimentales

Nous nous intéressons à l'influence de l'ajout de particules sur les caractéristiques d'une pâte dans la situation où seules les interactions hydrodynamiques jouent un rôle. Pour cela, nous avons formulé des matériaux pour lesquels il existe deux échelles distinctes : celle de la pâte (fluide à seuil) et celle des particules non colloïdales. Pour évaluer l'effet de la polydispersité des particules sur les caractéristiques rhéologiques de la suspension, nous avons utilisé des émulsions inverses permettant d'obtenir des suspensions stables et des résultats reproductibles [6]. Par ailleurs, ces émulsions ont un comportement très proche de celui d'un solide élastoplastique parfait quand elles sont soumises à des sollicitations à faible vitesse (cf. Fig. 1).

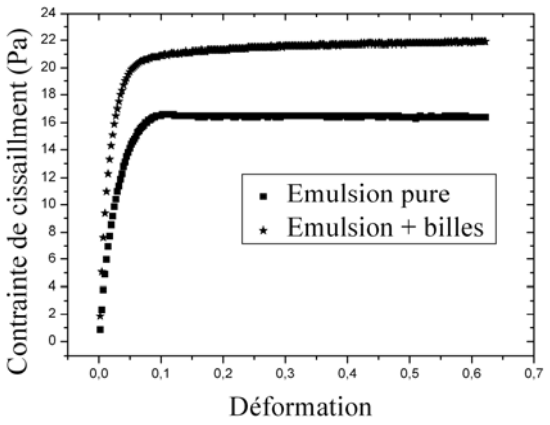


Figure 1: Mesures du seuil de contrainte effectuées à faible vitesse de cisaillement ($\gamma = 0.01\,s^{-1}$) pour l'émulsion pure (carrés) et pour une suspension contenant 30% de billes de polystyrène du mélange 80µm-315µm suspendus dans la même émulsion (étoiles).

Les particules sont soit des billes de polystyrène cristal (hydrophobes) de densité 1.05, soit que des billes de verre (hydrophiles) de densité 2.5. Nous avons utilisé des mélanges de billes de polystyrène de diamètres 80 et 315 µm (rapport des diamètres $\lambda = 3.94$) et des mélanges de billes de verre de diamètres 40 et 330 µm ($\lambda = 8.25$). La composition du mélange est déterminée par la proportion volumique en petites particules $\xi = V_P/(V_P + V_G)$ où V_P

(resp. V_G) désigne le volume en petites (resp. grandes) particules. Les particules sont ensuite dispersées dans un volume V_l de fluide suspendant. La fraction volumique totale en particules est $\phi = (V_P + V_G)/(V_P + V_G + V_l)$. Au final, la suspension est mélangée manuellement afin d'obtenir un matériau isotrope et homogène.

Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre Bohlin C-VOR 200 avec une géométrie Vane en utilisant un croisillon à 6 pales de diamètre 25 mm plongé dans une cuve rugueuse de diamètre 36 mm pour éviter le glissement de la pâte aux parois [3] et avoir un entrefer suffisamment large par rapport à la taille des particules. Le module élastique $G'(\phi)$ est mesuré en effectuant des expériences d'oscillation à fréquence constante en régime linéaire. Le seuil de contrainte $\tau(\phi)$ est mesuré en effectuant des mesures à faible vitesse de cisaillement $(10^{-2}\ s^{-1})$ (les protocoles de préparation et de mesures sont détaillés dans [6]).

3. Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux obtenus pour les différentes suspensions bidisperses que nous avons formulées sont présentés dans les deux paragraphes qui suivent. Nous avons complété nos résultats en utilisant les résultats obtenus dans [6] dans le cas monodisperse.

3.1 Elasticité

Les modules d'élasticité réduits (i.e. module d'élasticité de la suspension divisé par le module d'élasticité de la pâte) mesurés pour les différentes suspensions testées sont représentés sur la Fig. 2 en fonction de la fraction volumique ϕ. Nous constatons que contrairement à la situation monodisperse, les points expérimentaux ne se placent pas autour d'une unique courbe maîtresse. On retrouve néanmoins les tendances classiquement observées pour les caractéristiques globales des suspensions de particules non colloïdales. A composition fixée, le module d'élasticité est une fonction croissante de la fraction volumique en particules. A fraction volumique donnée, le module d'élasticité réduit des suspensions bidisperses est toujours inférieur à celui de la suspension monodisperse de la même fraction volumique, estimé par la relation de Krieger-Dougherty validée dans [6] :

$$G'(\phi)/G' = (1-\phi/\phi_m)^{-2.5\phi_m} \qquad \text{avec } \phi_m = 57\% \qquad (1)$$

3.2 Contrainte seuil

De la même façon, on a représenté sur la Fig. 3 les seuils de contrainte mesurés en fonction de la fraction volumique en particules. On obtient de nouveau des points dispersés, mais se situant tous en dessous de la courbe représentant l'estimation proposée dans [4] et validée dans [6] :

$$\tau_c(\phi)/\tau_c = \sqrt{(1-\phi)(1-\phi/\phi_m)^{-2.5\phi_m}} \text{ avec } \phi_m = 57\% \qquad (2)$$

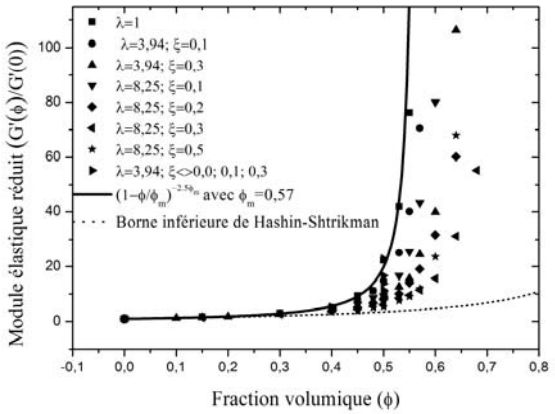


Figure 2: Module élastique réduit en fonction de la fraction volumique en particules pour tous les matériaux étudiés. La ligne continue représente l'Eq. 1 tandis que la ligne pointillée correspond à la borne inférieure de Hashin-Strikman.

permettant d'estimer le seuil de contrainte d'une suspension monodisperse de particules sphériques distribuées de façon isotrope dans un fluide à seuil.

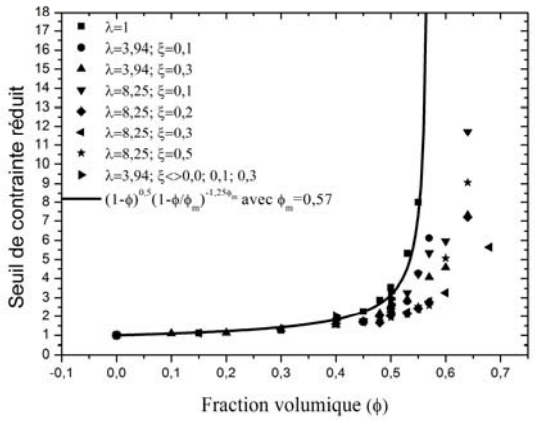


Figure 3: Seuil de contrainte réduit en fonction de la fraction volumique en particules pour tous les matériaux étudiés. La ligne continue représente l'Eq. 2.

4. Module élastique vs contrainte seuil

Il a été montré dans [4] qu'il est possible de relier la contrainte seuil macroscopique d'une suspension isotrope de particules immergées dans un fluide à seuil à son module élastique macroscopique dans son régime linéaire. Cette relation s'écrit :

$$\tau_c(\phi)/\tau_c = \sqrt{(1-\phi)G'(\phi)/G'} \qquad (3)$$

Il est rappelé que la relation (3) a été validée pour le cas monodisperse dans [6]. On a tracé sur la Fig. 4 le module d'élasticité réduit modifié en fonction du seuil réduit modifié. On constate que la relation (3) s'applique encore dans le cas bidisperse.

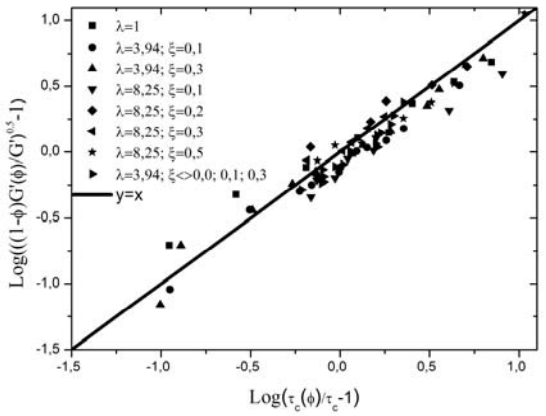


Figure 4: Module élastique réduit modifié en fonction du seuil réduit pour les suspensions bidisperses.

Ce bon accord entre résultats théoriques et résultats expérimentaux permet de valider l'approche théorique détaillée dans [4] dans la situation bidisperse étudiée ici. Par ailleurs, la relation (3) permet de proposer une estimation du seuil de contrainte globale de la suspension dès que l'on dispose d'une estimation du module élastique réduit.

5. Divergence des propriétés rhéologiques : Seuil de percolation des particules

Il a été montré dans [6] que le module élastique réduit d'une suspension isotrope de particules monodisperse pouvait être prédit en utilisant la loi de Krieger-Dougherty (Eq. 1) avec $\phi_m = 57\%$. La quantité ϕ_m pour laquelle G' diverge peut s'interpréter comme un seuil de percolation des particules suspendues dans la pâte : si $\phi < \phi_m$, les particules n'interagissent qu'au travers du fluide tandis que si $\phi = \phi_m$, les particules sont suffisamment proches les unes des autres pour que les interactions de contact entre particules dominent les interactions hydrodynamiques, ce qui provoque une augmentation rapide (divergence) des caractéristiques mécaniques globales du système. Dans les travaux ayant permis de valider l'Eq. 1 avec $\phi_m = 57\%$, la grandeur ϕ_m est un paramètre fitté identifié à partir des résultats expérimentaux. En étudiant les résultats obtenus pour les suspensions bidisperses, on constate que la valeur de la fraction volumique à laquelle se produit la divergence des caractéristiques globales de la suspension suit les même tendances que la fraction d'empilement maximale d'un empilement granulaire sec de même composition [2] ; il est d'autant plus grand que le rapport de taille des particules est grand (à composition fixée) et il dépend de la composition du mélange (à rapport de taille de particules fixé). Ces résultats nous ont conduit à utiliser un modèle permettant d'estimer la fraction volumique d'empilement maximal de particules pour prédire la valeur de ϕ_m en fonction de la composition du mélange.

Nous avons choisi d'utiliser le modèle de De Larrard ([1], [4]) qui permet de rendre compte des phénomènes d'interactions géométriques entre particules. Le lecteur intéressé par une présentation détaillé de ce modèle est renvoyé à la référence [1]. La table 1 présente les valeurs de la fraction volumique d'empilement maximal prédite par le modèle de De Larrard modifié par Bournonville [1] pour les mélanges bidisperses que nous avons étudiés.

	ξ=0.1	ξ=0.2	ξ=0.3	ξ=0.5
80-315 (λ=3.94)	0.60	0.64	0.67	0.64
40-330 (λ=8.25)	0.61	0.66	0.72	0.78

Tableau 1: Valeurs de la fraction volumique d'empilement maximal ϕ_m prédites par le modèle de De Larrard [4] en fonction de la composition du mélange granulaire.

6. Module élastique

Quand les modules élastiques réduits sont tracés en fonction de la fraction volumique normalisée ϕ/ϕ_m, nous trouvons que tous les points expérimentaux se répartissent le long d'une courbe maîtresse (Fig. 5). Les données expérimentales sont alors très bien représentées par l'équation :

$$G'(\phi)/G' = (1-\phi/\phi_m)^{-1.43} \qquad (4)$$

représentée par la ligne continue sur la Fig. 5. Ce résultat peut paraître surprenant dans la mesure où il est en contradiction avec la relation d'Einstein qui s'écrit : $g(\phi) = 1 + 2.5\phi_m(\phi/\phi_m)$ pour les faibles valeurs de ϕ. On peut néamoins penser que compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux, une étude plus détaillée des valeurs du module d'élasticité pour les faibles valeurs de la fraction volumique en particules est nécessaire pour conclure sur ce point particulier.

7. Seuil de contrainte

En reportant l'Eq. 4 dans l'Eq. 3, on obtient l'estimation du seuil de contrainte globale de la suspension :

$$\tau_c(\phi)/\tau_c = \sqrt{(1-\phi)(1-\phi/\phi_m)^{-1.43}} \quad (5)$$

Il est à noter que, contrairement aux modules élastiques, quand nous traçons les seuils de contrainte mesurés en fonction de la fraction volumique normalisée, nous trouvons que les points expérimentaux ne se repartissent pas le long d'une courbe maîtresse. On peut toutefois vérifier la pertinence de l'Eq. 5 en comparant les seuils de contraintes mesurés pour les différentes suspensions aux valeurs prédites par la théorie (voir Fig. 6).

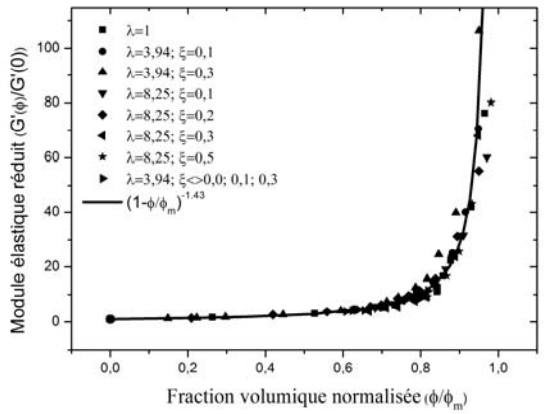


Figure 5: Module élastique réduit des suspensions bidisperses et monodisperses étudiées en fonction de la fraction volumique normalisée en particules.

Le bon accord constaté entre les points expérimentaux et l'Eq. 5 n'est pas surprenant compte tenu du fait que l'Eq. 3 et l'Eq. 4 ont déjà été validées expérimentalement.

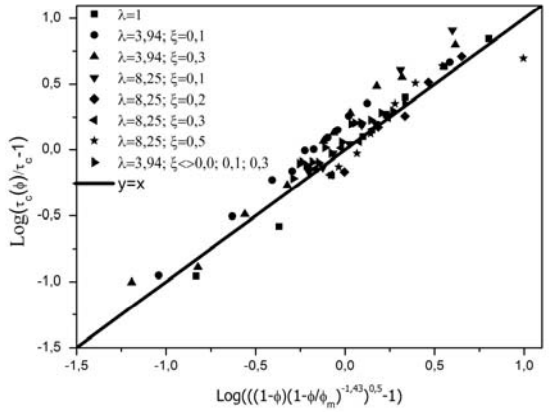


Figure 6: Seuil de contrainte réduit modifié des suspensions bidisperses et monodisperses étudiées en fonction de l'Eq. 5 modifiée.

8. Conclusion

Nous avons mesuré le module d'élasticité et le seuil de contrainte de suspensions bidisperses isotropes en fonction de la fraction volumique en particules. Nous avons trouvé que comme il est observé classiquement pour des particules suspendues dans un fluide newtonien, le module élastique et le seuil de contrainte d'une suspension bidisperse sont plus faibles que ceux d'une suspension monodisperse contenant la même fraction volumique en particules. Nous avons montré que l'effet de la polydispersité sur les caractéristiques rhéologiques de la suspension pouvait être pris en compte par une fraction volumique de percolation, fonction de la composition du mélange. Nous avons alors proposé deux relations théoriques permettant d'estimer le module élastique et le seuil de contrainte des suspensions bidisperses en fonction des caractéristiques du fluide suspendant, de la fraction volumique occupée par les particules et d'une fraction volumique de percolation dépendant de la composition du mélange. Cette fraction de percolation a été estimée en utilisant un modèle d'empilement granulaire de la littérature.

9. Références

[1] Bournonville B., Modification du modèle de Farris pour la prise en compte des interactions géométriques d'un mélange polydisperse de particules. *Rhéologie,* vol.7, 1-8 (2005).

[2] Chang, C., and R. L. Powell, Effect of particle size distribution on the rheology of concentrated bimodal suspensions. *J. Rheol.* 38 (1994) 85-98.

[3] Coussot, P., *Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials,* John Wiley & Sons, New York, 2005.

[4] Chateau X., Ovarlez G., Luu Trung K., Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. *J. Rheol.* 52 (2008) 489–506.

[5] De Larrard F., Sedran T., Angot D., *Prévision de la compacité des mélanges granulaires par le modèle de suspension solide I- fondements théoriques et étalonnage du modèle.* Bull. liaison Labo. P. et Ch., pages 59_70, nov.-déc. 1994.

[6] Mahaut F., Chateau X., Coussot P., Ovarlez G., Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. *J.Rheol.* 52 (2008) 287–313.

[7] Hashin, Z., S. Shtrikman., A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *J. Mech. Phys. Solids,* 11, 127-140, 1963.

Quantification de tests industriels: de la queue du chien à la pénétration

D. Lootens*, P. Jousset*, R. Flatt* et P. Hébraud**.

**Sika Technology A.G. Tüffenwies 16 8048 Zürich*

***IPCMS, 23rue du Loess 67234 Strasbourg Cedex 02*

Résumé : Une vaste batteries de tests qualitatifs sont utilisés industriellement pour caractériser les propriétés rhéologiques des matériaux. Ces tests ne consistent pas en des mesures propres des fonctions de réponse rhéologiques, mais sont utilisés pour comparer les propriétés d'écoulement de matériaux semblables. Ils ont le mérite d'être rapides, simples et peu onéreux. La compréhension de ces tests est cependant nécessaire pour optimiser leur utilisation et éviter de mauvaises interprétations. Nous étudions ici trois de ces tests : le test de l'étalement, utilisé dans l'industrie cimentaire, le test de pénétration qui mesure l'évolution de la résistance des matériaux lors de leur évolution chimique et le test de la queue du chien. Nous montrons que lorsque les propriétés rhéologiques suivent des lois maîtresses, un très petit nombre de paramètres tels que la contrainte seuil ou le module élastique suffisent à décrire l'écoulement. En comparant les valeurs obtenues de ces tests à des mesures de rhéologie proprement contrôlées et à des simulations par éléments finis, nous montrons ainsi que ces tests permettent de mesurer avec une bonne précision les caractéristiques viscoélastiques de nos matériaux.

Mots-clé : Seuil d'écoulement, viscosité, calibration, module de cisaillement

1. Introduction

La mesure des propriétés visco-elastiques des matériaux de construction tels que le ciment ou les adhésifs, aux jeunes âges ou lors de leur solidification est difficile à mettre en œuvre avec les rhéomètres standards. De plus le temps requis pour chaque mesure est souvent long et la disponibilité de rhéomètre n'est pas suffisante pour satisfaire les exigences associées à de larges campagnes d'essais. C'est la raison pour laquelle les industriels sont contraints à utiliser des mesures standardisées telles que le test d'étalement et le test de la queue du chien pour mesurer les propriétés rhéologique aux jeunes âges ou bien l'aiguille de Vicat, le pénétromètre, la balle d'indentation, les aiguilles projetés, voire même le cutter pour mesurer la transition entre l'état liquide et solide. Les résultats obtenus avec ces mesures donnent seulement accès à des valeurs arbitraires tabulées ou non dans une norme. Ces mesures ont le mérite de permettre de faire des études comparatives rapides sans être toutefois directement liées à une mesure physique quantitative. Il n'existe que peu d'études corrélant ces tests avec des mesures rhéologiques classiques.

Dans ce papier nous montrons la corrélation entre une série de tests rhéologiques industriels utilisés pour la caractérisation des propriétés d'écoulement ou de rigidité des matériaux, avec les mesures rhéologiques classiques. L'utilisation de simulation par éléments finis montre qu'il existe une corrélation entre ces mesures et les caractéristiques fondamentales des milieux viscoélastiques comme le seuil d'écoulement ou le module de cisaillement.

2. Caractérisation de l'état mou : de l'étalement à la queue du chien

2.1. Ecoulements de produits industriels.

Un des tests les plus connus et des plus utilisés dans le monde de la construction est le test de l'affaissement du béton qui consiste à mesurer la perte de hauteur d'un cône de béton frais. Lorsque le béton est plus fluide, le moule conique est le plus souvent inversé, comme dans la Figure 1, et on mesure alors le diamètre d'étalement. Longtemps ce test a été perçu comme un prototype de l'empirisme scientifique. Depuis plusieurs années maintenant nous savons que ce test permet de mesurer avec précision le seuil de contrainte du béton. L'étude fine de ce test a pu montrer ses limitations et établir une série d'équations qui

relient la hauteur d'affaissement et de diamètre d'étalement avec le seuil d'écoulement [1,2].

Figure 1. Tests de l'étalement et de la queue du chien.

Le monde de la construction ne se limite pas seulement au béton et d'autres produits comme les adhésifs sont nécessaires pour l'assemblage par collage. Des adhésifs chargés à base de polyuréthanes sont maintenant largement utilisés. Ces adhésifs très visqueux peuvent être considérés comme des suspensions concentrées qui ont un comportement rheo-fluidifiant avec un seuil avant que ne débute leur réactivité chimique. Dans, les suspensions complexes, il est reconnu qu'un temps caractéristiques d'écoulement peut être déterminé et permet la construction de courbes maitresses [4,5]. Cette approche peut être aussi utilisée pour caractériser la rhéologie des adhésifs. Au niveau industriel, on recoure par contre le plus souvent à des expériences très simples, et qualitatives telles que le test de la queue (Figure 1, droite), pour caractériser l'écoulement avant durcissement.

Dans le test de la queue du chien, un cylindre d'adhésif ayant un diamètre de 40mm et une longueur de 60mm est extrudé avec un pistolet sur une surface verticale. Selon la « fermeté » du produit, le cylindre fléchit plus ou moins sous son propre poids. Le degré d'inclinaison de la queue est alors noté de 1 (très bon) à 5 (très mauvais).

2.2. Courbes maitresses: un temps caractéristique

La photo de droite de la Figure 1 montre que le matériau se déforme au delà de la limite d'élasticité. Ce qui signifie que la suspension s'écoule durant ce test. Afin de caractériser les propriétés rhéologiques de nos suspensions, un test d'écoulement a été réalisé avec un rhéomètre à contrainte imposée (Physica Anton Paar), avec une géométrie plan/plan de diamètre 25mm. L'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, pour différent adhésifs est représentée sur le graphique supérieur de la Figure 2.

Nous observons que toutes les courbes présentent toutes un comportement similaire et qu'elles peuvent être superposées sur une courbe maitresse (Figure 2, bas) en effectuant une normalisation d'un facteur θ_{shift} le long de l'axe du taux de cisaillement: $\dot{\gamma}_{shifted} = \dot{\gamma}\,\theta_{shift}$ (1)

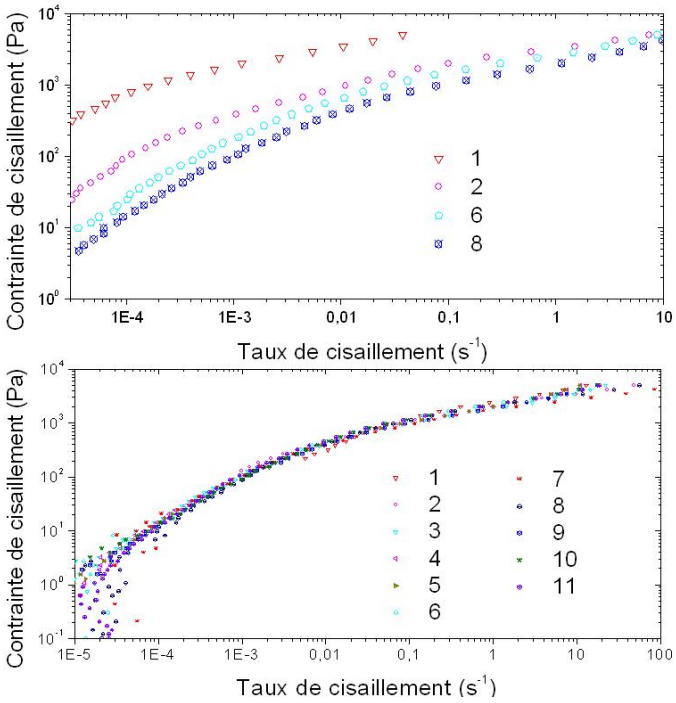


Figure 2. Courbe d'écoulement d'adhésifs notés de 1 à 5 dans le test de la queue du chien. Le graphique supérieur montre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour 4 produits. Le graphique inférieur représente les courbes maitresses. Le numéro des légendes correspond à différents échantillons.

Ainsi les courbes d'écoulement des différents produits se caractérisent uniquement par ce facteur de translation. Le test de la queue du chien mesure la capacité du matériau à supporter son propre poids pendant un temps déterminé. Le temps nécessaire à l'écoulement sous une contrainte donnée est inversement proportionnel à la contrainte de cisaillement et est aussi relié à l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. La courbe de référence ayant été choisie pour le système le moins rigide, le facteur θ_{shift} diminue quand la note de la queue du chien augmente. L'évolution du facteur de translation avec la note suit une loi logarithmique comme on peut le voir sur la Figure 3.

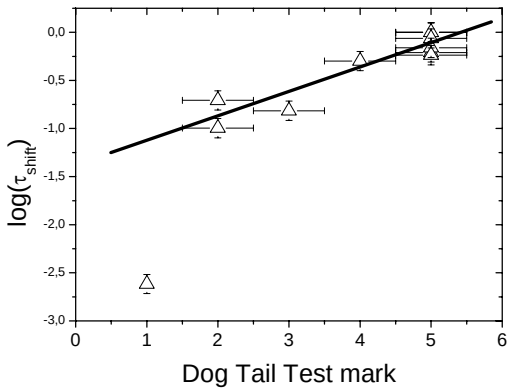


Figure 3. Corrélation entre la note du test de la queue du chien et le facteur de translation utilisé dans la construction de la courbe maitresse de la Figure 2.

Bien que de formulations très différentes, ces adhésifs chargés à base de polyuréthanes présentent des propriétés rhéologiques qui suivent des lois maîtresses, et peuvent être décrites en utilisant un très petit nombre de paramètres : une contrainte seuil, un module élastique à basse fréquence et un temps caractéristique d'écoulement. Nous avons par ailleurs montré que des simulations par éléments finis permettent de reproduire quantitative le comportement durant le test de la queue du chien en utilisant la bonne description rhéologique de ces matériaux [7].

3. Suivi de la prise : une simple pénétration suffit

3.1. Tests de pénétration

L'évolution de la rigidité des matériaux de construction est de première importance pour des raisons d'optimisation de temps de construction. De nombreux tests sont utilisés pour suivre cette évolution, comme par exemple l'aiguille de Vicat, de Proctor, le pénétromètre, le pistolet de Hilti, un simple cutter, voire même la simple pression du pouce (Figure 5).

Figure 5. Une série de tests de pénétration : pénétromètre, proctomètre, cutter et pouce

Dans ces tests nous parlons de suivi de consistance ou simplement de temps de prise. Une partie de ces tests mesure la résistance de pénétration sous une vitesse imposée, une autre partie des tests mesure la profondeur de pénétration sous une contrainte imposée. Dans tous les cas, tous ces tests mesurent la capacité du matériau à supporter la pénétration d'un objet. La plupart de ces mesures sont standardisées et leur comparaison ne peut se faire que relativement à un même matériau. Bien que ces techniques soient très utilisées dans l'industrie, il n'existe que peu de travaux corrélant ces mesures avec les propriétés mécaniques et physiques des matériaux. Une des raisons de l'absence de relations entre ces mesures provient de la difficulté de suivre quantitativement l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux complexes utilisés en construction. C'est la raison pour laquelle les tests de pénétration sont restés empiriques. Le développement récent de la spectroscopie ultrasonore [6] permet de mesurer l'évolution du module de cisaillement durant la cure ou la prise de ces matériaux. Basé sur cette technique, Lootens *et al* [3] ont montré une corrélation entre le module de cisaillement et les tests de pénétration comme on peut le voir sur le graphique de la Figure 6.

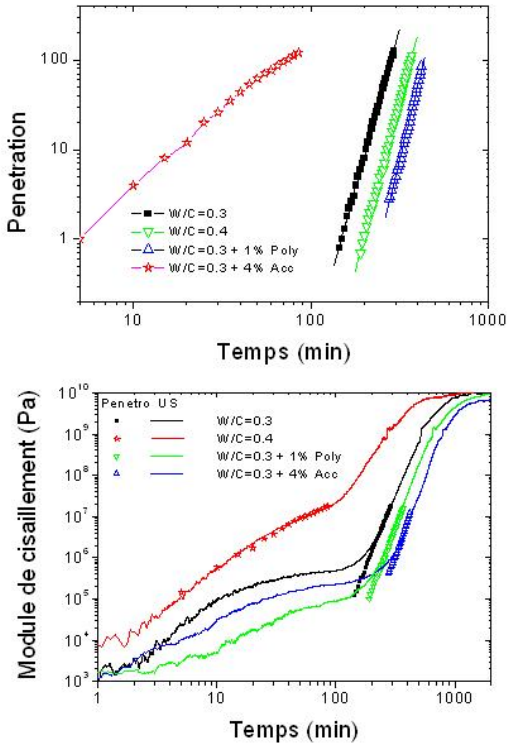


Figure 6. Haut : Pénétration en fonction du temps pour un ciment contenant ou non des accélérateur et retardateur de prise. Bas : Evolution du module de cisaillement mesuré par rhéologie ultrasonore et calculé à partir des résultats de pénétration.

3.2. Simulation

Des simulations aux éléments finis ont montré la corrélation des tests de pénétrations avec le module de cisaillement des matériaux [3]. Dans le cas particulier de pâtes de ciment, nous avons une relation entre le seuil d'écoulement et le module de cisaillement du fait que le seuil d'écoulement reste constant lors de la prise du matériau. De plus, les géométries des aiguilles de pénétration ont pu être prises en compte pour relier le seuil d'écoulement et la force de pénétration de l'aiguille dans le matériau.

3. Conclusion

Les tests industriels ont une réputation d'être « rapides et sales » mais aussi très simple et peu couteux. La compréhension de ces tests est désirée pour permettre d'éviter les erreurs d'interprétation mais aussi de pouvoir optimiser les tests. En comparant les valeurs obtenues à l'aide du test de la queue à des mesures de rhéologie proprement contrôlées et à des simulations par éléments finis, nous montrons ainsi que des tests aussi simples et qualitatifs traduisent de véritables différence de paramètre rhéologique et cela d'une manière quantifiable.

[1] Roussel, N. Correlation between yield stress and slump: Comparison between numerical simulations and concrete rheometers results, Materials and Structures, Vol. 37(4), (2006) 469-477.
[2] N. Roussel, C. Stefani, R. Leroy, From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 817-822.
[3] D. Lootens, P. Jousset, L. Martinie, N. Roussel and R. Flatt. Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. Cem. Concr. Res. (2009).
[4] V. Trappe and D.A Weitz. Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles. Physical review letter, 85 (2) (2000) 449-452
[5] E. Pashkovski, J. Masters, A. Mehreteab. Viscoelastic scaling of colloidal gels in polymer solutions. Langmuir, 19, 3589-3595. 2003
[6] D. Lootens. Ciment et suspensions concentrées modèles: écoulement, encombrement et floculation. University de Paris VI (2004).
[7] D. Lootens, P. Jousset, C. Dagallier, P. Hébraud and R. J. Flatt. The "Dog Tail Test": A Quick and Dirty Measure of Yield Stress. Application to Polyurethane Adhesives. Applied Rheology, Volume 19 · Issue 1, 2009

Transition solide-liquide d'un matériau thixotrope en écoulement d'extrusion et de compression

J. Boujlel, B. Rabideau, S. Rodts, G. Ovarlez, N. Roussel, P. Moucheront, C. Lanos, F. Bertrand, P. Coussot

Université Paris-Est, Laboratoire Navier, LMSGC, 2 Allée Kepler, Champs sur Marne

Résumé : Ce travail présente une étude expérimentale de la transition solide/liquide, d'un matériau fortement thixtrope, dans différents types d'histoire de déformation (compression, cisaillement et extrusion) après différents temps de repos. Nous montrons qu'en extrusion le champ de vitesse au sein de ces matériaux est indépendant du temps de repos préalable. Un résultat analogue est obtenu en compression : les courbes donnant la force en fonction de la déformation sont similaires moyennant un facteur de force qui dépend du temps de repos préalable, suggérant que les champs de déformation sont similaires et que les phénomènes de déstructuration qui se développent au cours de la transition solide-liquide sont également en similitude et ne dépendent que de la déformation imposée.

Mots-clé : Transition solide-liquide ; Force de compression ; Champs de vitesse ; Viscosité ; Thixotropie.

1. Introduction

Les fluides à seuil thixotropes sont des fluides dont les propriétés sont particulièrement complexes. Une de leurs propriétés de base est leur contrainte seuil, c'est-à-dire la contrainte critique au-delà de laquelle le matériau se transforme d'un solide à un liquide. En outre ils sont souvent thixotropes. Un vieillissement au repos est par exemple observé au repos à travers l'augmentation de leur seuil de contrainte apparent avec le temps de repos. En revanche, nous avons pour l'instant presque pas d'informations sur l'évolution de la structure du matériau au cours de l'évolution inverse, c'est-à-dire quand un matériau passe d'un régime solide à un régime liquide. Au cours du cisaillement la microstructure se réorganise, probablement de façon à minimiser la dissipation visqueuse, ce qui conduit à une diminution de la viscosité. Parfois, cette réorganisation est si prononcée qu'elle entraîne l'apparition des bandes de cisaillement lié à un fort rajeunissement dans certaines régions et un vieillissement dans le reste du matériau [2, 6, 7]. Ainsi, les différentes régions du matériau évoluent différemment et peuvent atteindre des états très différents qui rendent difficiles l'analyse de la déstructuration du matériau au cours de l'écoulement.

Ici, afin de surmonter ce problème, nous avons travaillé sur des écoulements complexes dans lesquels la plupart des éléments du matériau sont obligés de subir une déformation importante, de sorte que, en première approximation l'histoire de l'écoulement des différentes régions du matériau est similaire. Un écoulement typique est la compression entre deux plaques parallèles. Un autre test un peu plus complexe que ce dernier est le test d'extrusion, dans lequel le matériau est poussé dans une conduite et forcé de passer à travers une filière de petit diamètre. Ces tests ont été réalisés sur une suspension de bentonite fortement thixotrope

2. Méthodes expérimentales

Pour tous les essais, les échantillons ont été malaxés longuement afin d'obtenir un état initial du fluide identique avant chaque mesure.

2.1. Extrusion

Les expériences d'extrusion ont été effectuées avec une installation décrite dans [4] constituée par un IRM (Bruker Avance 24/80 DBX) couplé à un extrudeur inséré dans l'aimant vertical de 0.5T. Elles consistent à pousser à l'aide d'un piston le matériau dans une large conduite cylindrique (de diamètre 80 mm et de hauteur 1540 mm), à travers une filière (de diamètre 10 mm), permettant ainsi la visualisation du champ de vitesse au sein du matériau.

2.2. Compression & Cisaillement

Les écoulements d'écrasement ont été mis en oeuvre sur une machine de Traction/Compression du constructeur Instron équipée de deux plateaux circulaires [19]. Un volume fixe de matériau (1ml) est initialement placé entre les deux plateaux de façon à former approximativement un cylindre de hauteur ho (2.16mm). Après un temps de repos donné, l'échantillon est écrasé à vitesse constante (0,1mm/s). Pour éviter les problèmes de

glissement à la paroi, les plateaux sont recouverts de papiers abrasifs autocollants.
Durant l'écrasement du matériau, on enregistre les variations de l'effort de compression F en fonction de l'espacement h entre les plateaux.

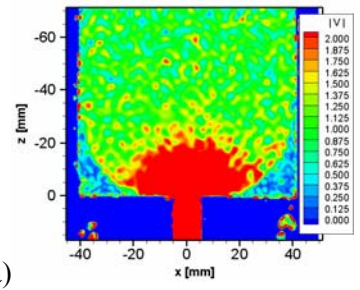
Les expériences de cisaillement simple ont été effectuées sur un rhéomètre Bohlin avec une géométrie Couette [1]. Le matériau est initialement placé dans une géométrie Couette, puis laissé au repos pendant un temps donné et enfin cisaillé à une vitesse constante (1.5 s^{-1}). Au cours du cisaillement, nous suivons l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation apparente.

Les tests de compression et de cisaillement ont été réalisés pour différents temps de repos.

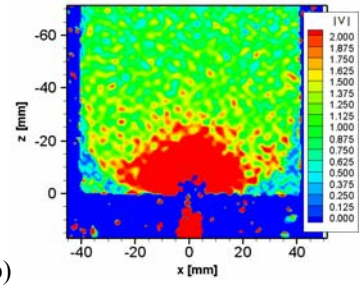
3. Résultats & Discussion

3.1 Extrusion

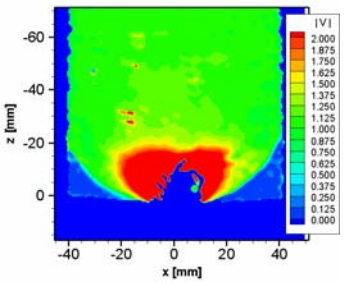
Durant l'écoulement d'extrusion, le matériau peut vieillir ou rajeunir ce qui entraîne l'évolution de ses caractéristiques d'écoulement au cours du temps. Cependant il est possible de montrer à partir de l'analyse des résultats de vélocimétrie RMN qu'il n'y a aucune évolution significative du champ de vitesse pendant la durée de la mesure (Fig.1a, b).



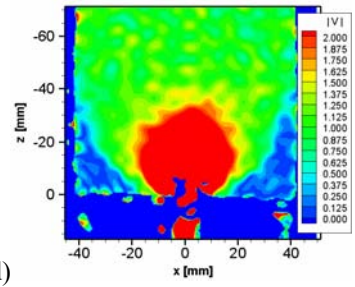
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 1 : Les champs de vitesse de différents types de fluides en écoulement d'extrusion (a) la suspension de bentonite, juste après le malaxage, (b) la suspension de bentonite, après un long temps de repos (18h), (c) le gel de Carbopol [5], un fluide à seuil simple, (d) une suspension de Kaolin, un fluide à seuil simple.

Dans la région loin de la filière on remarque que, indépendamment de la contrainte seuil apparente du matériau, la vitesse du fluide est presque constante et très proche de celle du piston (0.4mm/s). A l'approche de la filière l'écoulement s'accélère et une région de grandes vitesses apparaît juste au-dessus de l'entrée de la filière. Au voisinage de cette région d'accélération, on distingue, dans les coins de la conduite, une région de très faible vitesse. La forme de cette région est très similaire à celle observée dans le cas d'un fluide Newtonien ou d'un fluide à seuil (Fig.1). Cette zone correspond probablement à une zone morte comme dans le cas d'un fluide à seuil. En effet, l'étendue de la zone morte est indépendante de l'histoire de l'écoulement et avec notre système nous avons obtenu des formes très similaires de cette région pour des écoulements juste après mixage ou après 30 heures de repos (Fig.1a, b).

Dans le cas des autres fluides (Carbopol et suspension de kaolin), la transition entre la région d'accélération et la région de faible vitesse s'effectue d'une manière progressive ce qui peut résulter du fait que les parois de la conduite ont tendance à retenir le fluide. Pour les suspensions de bentonite cette transition s'effectue d'une manière brusque ce qui peut être due à la nature thixotrope de la bentonite et plus précisément sa capacité d'avoir différentes évolutions de la viscosité en fonction de l'histoire de l'écoulement. La vitesse élevée observée

dans le cas de la bentonite à proximité de la zone morte est probablement due à une viscosité du fluide plus faible dans ces régions que le long de l'axe central. Cela résulte nécessairement d'une augmentation du rajeunissement dans les régions latérales, et mène à penser à un effet de bandes de cisaillement qui tendrait à apparaître à l'approche de la filière.

3.2. Compression

Sur la figure 2 nous représentons l'évolution de la force normale en fonction de la déformation apparente, définie par $\varepsilon = \frac{h_0 - h}{h_0}$, pour différents temps de repos.

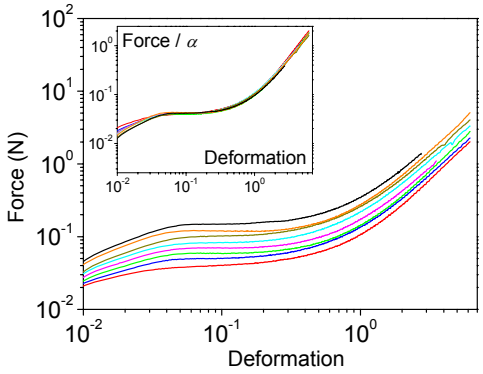


Figure 2 : la force en fonction de la déformation apparente lors des écoulements de compression de la suspension de bentonite, après différents temps de repos (de bas en haut) 0, 3, 10, 20, 30, 60, 90, 180min.

Sur chaque courbe, la force augmente rapidement, à faible déformation (Fig.2), ce qui correspond probablement au régime solide viscoélastique, puis elle atteint un plateau, qui peut être associé à la transition solide-liquide et, enfin, augmente de manière significative. L'aspect des courbes obtenues après différents temps de repos est semblable, de sorte qu'elles peuvent être ajustés en hauteur par un facteur qui augmente de plus en plus avec le temps de repos pour obtenir une seule courbe. Cela montre que le matériau subit probablement la même histoire de déformation et seule la force change par un seul facteur. Comme dans le cas de l'extrusion, cela signifie que, à partir des temps de repos différents, le matériau suit des chemins d'évolution de structure similaires. Plus précisément, nous nous attendons à une sorte de cascade des ruptures de floc de tailles de plus en plus petites que l'écoulement avance, ces cascades sont essentiellement régies par la déformation imposée, et sont donc géométriquement semblables pour une histoire de déformation donnée, et la force nécessaires pour imposer cette déformation suit toujours la même variation a un facteur qui dépend de l'état initiale du matériau.

3.3. Cisaillement

En cisaillement, nous retrouvons le même effet remarqué en compression, les courbes donnant la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation sont décalées vers des valeurs de contrainte plus grandes pour des temps de repos plus grands. (fig. 3).

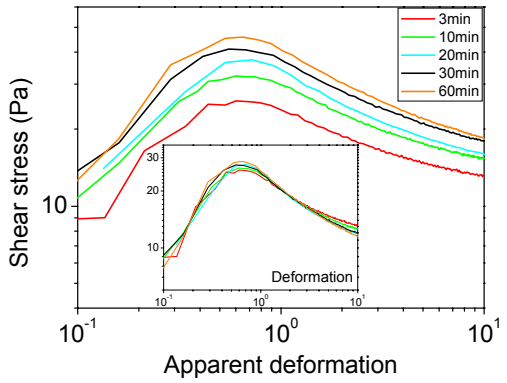


Figure 3 : Contrainte de cisaillement apparente en fonction de la déformation lors d'un cisaillement à vitesse constante (1.5/s) de la suspension de bentonite après différents temps de repos. La géométrie et la Couette rhéomètre ont été décrites dans [1]. Chaque courbe présente un pic qui est, généralement, associé à une zone de transition de comportement (solide-liquide). La diminution de la contrainte au-delà du pic est probablement due à un rajeunissement progressif du matériau dans son régime liquide.

3. 4. Discussion

Un model simple [2, 3] qui a été utilisé pour décrire les grandes tendances observées pendant l'écoulement des systèmes coincés vieillissant tel que le notre, semble être capable d'expliquer les résultats actuels. Ce modèle décrit simplement l'évolution de la viscosité apparente (η) en y incluant un paramètre de structure λ(t), qui peut décrit l l'état de structure du matériau. Ce modèle s'écrit :

$$\eta = \eta_0 (1 + \lambda^n) \qquad (1)$$

$$\partial\lambda / dt = 1/\theta - \alpha\lambda\dot{\gamma} \qquad (2)$$

Dans l'équation de la viscosité (1), η_0 et n (> 1) sont deux paramètres du matériau. L'équation (2), est une équation cinétique qui fait intervenir un terme de structuration au repos contrôlé par le paramètre θ, représentant un temps caractéristique de structuration au repos. Cette équation montre donc une compétition entre

le terme de structuration au repos et celui de déstructuration sous cisaillement.

Ici nous nous concentrons sur la première étape de la transition solide-liquide, qui concerne principalement les processus de déstructuration, ce qui permet de négliger le terme 1/θ dans l'équation cinétique. Comme notre matériau était très vieilli avant le début de l'écoulement, on peut supposer 1>> λ. Dans ce contexte, si l'état initial est λ0 nous obtenons $\lambda(t) = \lambda_0 \exp(-\alpha\gamma)$ où γ représente la déformation totale, et $\eta/\eta(0) = \exp(-n\alpha\gamma)$, où $\eta(0) = \eta_0\lambda_0^{\,n}$ est la viscosité à t=0. Ainsi, ce modèle prédit que le rapport entre la viscosité actuelle et la viscosité initiale est une fonction qui dépend uniquement de la déformation subie par le matériau. Ainsi, pour un comportement tel que décrit ci-dessus, les solutions aux problèmes d'écoulement dans les mêmes conditions aux limites mais à partir de différents états initiaux, sont les mêmes en termes de champ de vitesse. Les distributions de contraintes diffèrent en revanche par un facteur constant égal au rapport des viscosités initiales. Ce résultat peut être appliquée à nos tests d'extrusion et de compression et nous pouvons également nous attendre à ce que le facteur de force qui régit l'impact du repos sur tout type d'écoulement varie de façon similaire pour les différents types d'écoulement : on observe que c'est effectivement le cas en cisaillement simple et en compression (fig. 4).

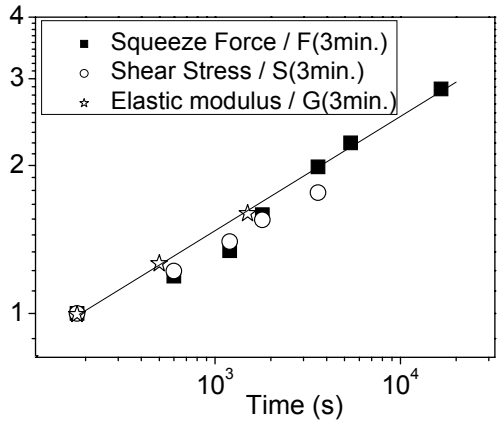


Figure 4 : Facteur de force ou de contrainte obtenues en compression et en cisaillement simple pour les différents temps de repos relativement au comportement après 3 min. de repos.

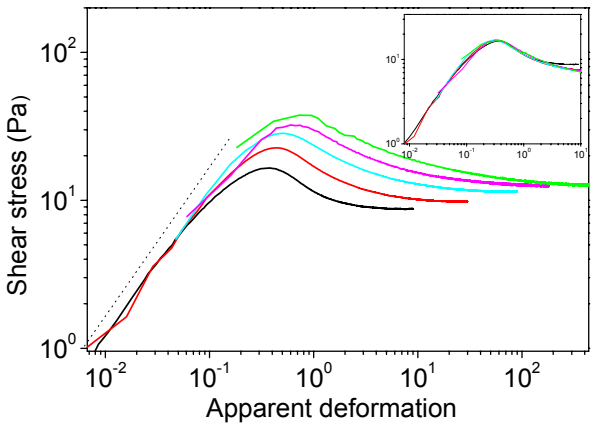


Figure 5 : Contrainte de cisaillement apparente en fonction de la déformation obtenue en cisaillement pour différents taux de cisaillement (temps de repos de 10 min.): (de bas en haut) 0,045, 0,15, 0,45, 1,5, 4,5 1 s^{-1}.

De plus on peut observer (fig. 4 et 5) que ces processus sont également influencés par la vitesse à laquelle la déformation est imposée, ce qui suggère la présence d'effets visqueux. En fait, les courbes donnant la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour la compression ou le cisaillement simple sont simplement décalées par un facteur similaire sur les deux axes (fig. 4 et 5). Cela signifie que tous se passe comme si il y avait une déformation induite par une déformation plus rapide, entraînant une plus grande contrainte par le même facteur.

3. Conclusion

Cesré Ces résultats montrent que les écoulements de tels fluides thixotropes sont semblables pour les mêmes histoires de déformation suggérant que les phénomènes de déstructuration qui se développent au cours de la transition de l'état solide à l'état liquide sont également en similitude. En particulier, les chemins suivis par la viscosité au cours de cette transition sont les mêmes a un facteur associé à l'état initial du matériau.

Références

[1] P. Coussot et al., *J. Rheol.*, 50, 975 (2006)
[2] P. Coussot et al., *Phys. Rev. Lett.*, 88, 175501 (2002)
[3] A. Ragouilliaux et al., *Phys. Rev. E*, 76, 051408 (2007)
[4] B.D. Rabideau et al., submitted to *J. Non-Newt. Fluid Mech.* (2009)
[5] B.D. Rabideau, et al., *Rheologica Acta*, 48, 517 (2009)
[6] G. Ovarlez et al., to appear in *Rheologica Acta* (2009) DOI: 10.1007/s00397-008-0344-6
[7] S. Manneville et al., cond.Mat. arXiv:0904.0863 (2009)

Rhéologie de suspensions de fibres magnétiques

P. Kuzhir[1], M. T. López-López[2], G. Bossis[1], A. M. Gomez-Ramirez[2]

[1] *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS UMR 6622 Université de Nice, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France*
[2] *Department of Applied Physics, University of Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18017 Granada, Spain.*

Mots –clé: Magnétorhéologie, suspension de fibres magnétiques, cisaillement

Ce travail porte sur la rhéologie en cisaillement de microfibres magnétiques. Ces microfibres de cobalt ont été synthétisées par réduction d'ions cobalt dans un polyol en présence d'un champ magnétique. Les fibres mesurent en moyenne 5 microns de diamètre et 37 microns de longueur.

Nous avons étudié expérimentalement le régime élastique (en-dessous du seuil d'écoulement) ainsi que le régime permanent de l'écoulement en cisaillement. Cette étude a été faite en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée pour des suspensions de différentes fractions volumiques en fibres et en présence d'un champ magnétique homogène d'intensité 0 – 512 kA/m. En présence d'un champ magnétique perpendiculaire à l'écoulement, et pour une même fraction volumique, on observe que la contrainte seuil des suspensions de fibres est environ trois fois supérieure à celle obtenue avec une suspension de particules sphériques. Pour tenter d'expliquer ce résultat nous avons calculé la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation en prenant en compte le couple de rappel magnétique et la friction entre fibres et cela pour différents types de microstructure : structure en colonnes, en zigzag, réseau aléatoire de fibres en 3D et en 2D. La contrainte seuil de la suspension correspond à la destruction du réseau de fibres sous l'effet de la déformation appliquée. Le modèle du réseau aléatoire en 2D donne une correspondance satisfaisante avec les expériences pour des fractions volumiques de 5 et 7%. Il ressort de cette étude que la friction entre fibres induite par l'application du champ explique bien l'importante augmentation de contrainte seuil par rapport à une suspension de sphères.

Rhéophysique de nanocomposites à base de biopolymères magnéto-stimulables

Y. Yip Cheung Sang, A. Ponton, J.-M. Di Meglio

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

Résumé : Nous présentons une étude rhéophysique de nouveaux matériaux nanocomposites à base de biopolymères magnéto-stimulables composés de solutions aqueuses d'un polysaccharide extrait d'algues brunes marines (l'alginate de sodium de charge négative en milieu de pH neutre ou basique) dans lesquelles sont introduites des nanoparticules magnétiques de maghémite fonctionnalisées par adsorption d'ions citrate. Les propriétés rhéologiques en écoulement des solutions mixtes alginate de sodium/ferrofluide citraté sans champ magnétique et la formation de gouttes de démixtion microniques sont reliées à une modification de la force ionique du milieu. L'analyse de l'élongation de ces gouttes de démixtion observées à l'échelle locale en présence d'un champ magnétique contrôlé et uniforme de l'ordre de quelques mT a permis de déterminer leur tension interfaciale et leur susceptibilié magnétique. La viscosité locale a ensuite été calculée à partir des temps de relaxation après coupure du champ magnétique.

Mots-clé : biopolymère, alginate, ferrofluide, nanoparticules magnétiques, tension interfaciale

1. Introduction

Parmi la nouvelle classe de matériaux ''intelligents'' qui a retenu l'attention au cours de ces dernières années, les matériaux issus de la matière molle magnéto-sensibles présentent des potentialités importantes pour des applications en bioingénierie ou en médecine [1].
Nous décrivons dans cet article une étude rhéo-physique de nouveaux matériaux nanocomposites à base de biopolymères magnéto-stimulables composés à partir de solutions aqueuses d'un polysaccharide extrait d'algues brunes marines (l'alginate de sodium de charge négative en milieu de pH neutre ou basique) dans lesquelles sont introduites des nanoparticules magnétiques de maghémite fonctionnalisées par adsorption d'ions citrate. L'étude globale des propriétés d'écoulement des solutions mixtes alginate de sodium/ferrofluide citraté sans champ magnétique est d'abord réalisée en rhéologie d'écoulement cisaillé stationnaire et viscosimétrie capillaire. Nous présentons ensuite l'analyse locale en présence d'un champ magnétique contrôlé et uniforme de l'ordre de quelques mT.

2. Système expérimental

2.1 Alginate de sodium

L'alginate de sodium est un polysaccharide totalement ionisé en solution aqueuse (Fluka, de masse molaire $M_W = 10^5$ g/mol). C'est un polyélectrolyte fortement chargé, très sensible à l'ajout de divers sels.

2.2 Ferrofluides

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

2.3 Méthodes

Les mesures de rhéologie en écoulement stationnaire des solutions concentrées en alginate de sodium seul ou avec ferrofluide citraté (fraction volumique en ferrofluide citraté Φ_{FF} comprise entre 0,05% et 2%) sont effectuées par balayage croissant de contrainte entre 0,5 et 800 Pa avec un rhéomètre Haake RS150 et une géométrie cône-plan (diamètre de 60mm et d'angle 1° pour des concentrations comprises entre 2,5g/L et 18g/L et diamètre 35mm et d'angle 2° pour des concentrations comprises entre 18g/L et 50g/L. La viscosité des solutions diluées est déterminée avec un viscosimètre capillaire (diamètre 0,32 mm) de marque Ubbelohde. Toutes les mesures sont faites à 25 ± 0,5 °C.
Les propriétés locales des solutions d'alginate de sodium/ferrofluide citraté ont été étudiées à l'aide d'un dispositif constitué de deux bobines de cuivre associées en parallèle (géométrie de Helmotz) alimentées par un générateur de tension continue (0-10V) générant ainsi un champ contrôlé et uniforme au centre (valeur maximale de 4 mT). Un capillaire en verre de section rectangulaire 300x3000 μm^2, placé au centre des bobines, contient la

solution à étudier. L'observation est réalisée à l'aide d'une loupe binoculaire munie d'une caméra CCD (figure 1).

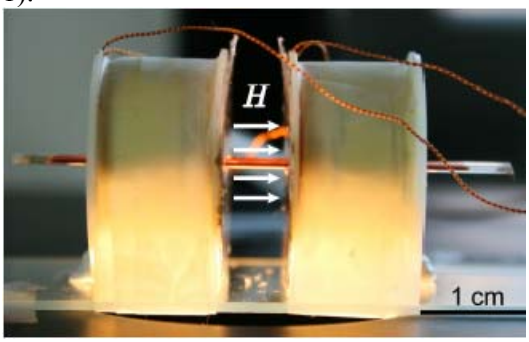


Figure 1 : Dispositif d'observation des propriétés locales. Le diamètre des bobines est de 13,8 mm et leurs centres sont distants de 0,74 cm. Proche du centre, le champ magnétique est uniforme, de direction colinéaire à l'axe de révolution des bobines.

3. Rhéophysique globale des solutions mixtes alginate de sodium/ferrofluide citraté

3.1 Solutions diluées en alginate de sodium $C_{alg} < C_e \sim 2,5$ g/L

La comparaison de la variation de la viscosité cinématique η/ρ en fonction de la concentration en alginate (0 g/L $\leq C_{alg} \leq$ 2,4g/L) pour trois fractions volumiques en ferrofluide citraté (Φ_{FF} = 0,05%; 0,5%; et 2%) avec celle de solutions d'alginate en présence de citrate de sodium de concentrations équivalentes à celles des ions citrates libres présents dans les solutions mixtes alginate/ferrofluide citraté (soit respectivement 0,0013 ; 0,0085 ; 0,0434 mol/L pour Φ_{FF} = 0,05 ; 0,5 ; et 2 %, concentrations déterminées par spectroscopie à absorption atomique) montre que la diminution de la viscosité cinématique avec une augmentation de Φ_{FF} est liée à une modification de la force ionique des solutions (figure 2).

En régime dilué, pour $C_{alg} < C_e$, les chaînes d'alginate sont sous forme de pelotes indépendantes gonflées, en absence de sel, à cause des répulsions électrostatiques internes. L'ajout de ferrofluide ou de citrate de sodium augmente la force ionique ce qui entraîne un écrantage des charges : la contraction des pelotes de polymères induit une diminution de la viscosité jusqu'à ce que toutes les charges du polyélectrolyte soient écrantées : le polyélectrolyte a alors un comportement de polymère neutre [2].

L'ajout d'une solution de citrate de sodium permet d'obtenir une force ionique équivalente à fraction volumique correspondante en nanoparticules. Les courbes obtenues pour les solutions d'alginate/ferrofluide et alginate/citrate de sodium sont identiques avec seule exception la solution à 2 % de nanoparticules qui a une viscosité plus élevée de 20 % par rapport à son équivalent citraté pour la plus forte concentration en polymère. Le comportement des solutions d'alginate à 0,05 et 0,5 % en nanoparticules magnétiques est donc simplement déterminé par la force ionique supplémentaire apportée par le ferrofluide [3]: il ne semble donc pas exister d'affinité spécifique entre chaînes polymères et nanoparticules. Pour la concentration de 2 % en nanoparticules, l'écart avec la courbe de son équivalent citraté semble être attribué à une contribution non négligeable des nanoparticules et à la présence de gouttes de démixtion (gouttes concentrées en ferrofluide de taille submicrométrique observées dans la suite pour des concentrations en alginate supérieures).

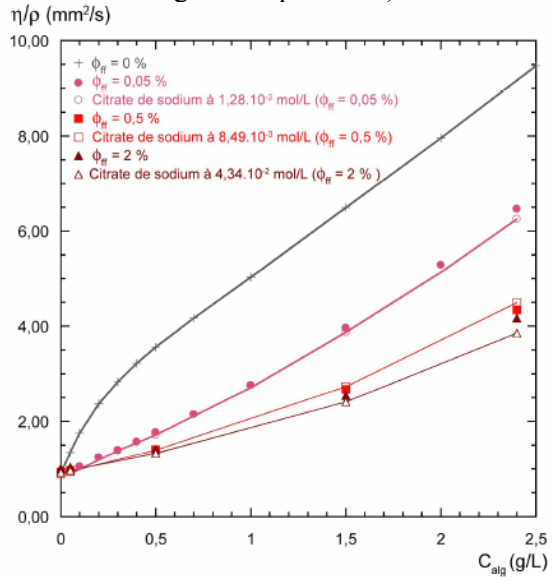


Figure 2 : Viscosité cinématique η/ρ en fonction de la concentration en alginate C_{alg} pour trois fractions volumiques Φ_{FF} de ferrofluide (0,05, 0,5 et 2%) et trois concentrations en ion citrate équivalent à Φ_{FF} considérée.

3.2 Solutions concentrées en alginate de sodium $C_{alg} > C_e \sim 2,5$ g/L

Le comportement rhéofluidifiant d'une solution d'alginate de sodium (C_{alg} = 18 g/L > C_e) est modifié par rapport à celui de solution mixte alginate de sodium/ferrofluide citraté (figure 3). On note une légère diminution de la première viscosité newtonienne (de 0,57 à 0,45 Pa.s) quand la fraction volumique Φ_{FF} en nanoparticules magnétiques augmente de 0 à 0,5%. Comme pour les solutions diluées, cette diminution est associée à une modification de la conformation des chaînes de polyélectrolyte enchevêtrées par augmentation de la force ionique compte tenu de la superposition des courbes qui correspondent à une solution mixte d'alginate avec Φ_{FF} = 0,5% et à une solution d'alginate sans nanoparticules mais de concentration en citrate libre identique (8,49 mol/L pour Φ_{FF} = 0,5%).

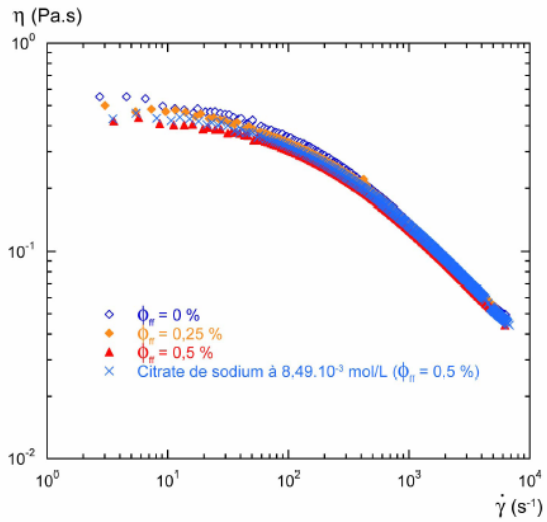


Figure 3 : Viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement d'une solution d'alginate (C_{alg} = 18 g/L) pour différentes fractions volumiques Φ_{FF} en nanoparticules magnétiques.

La modification de la force ionique des solutions diluées ou concentrées d'alginate de sodium induit une démixtion qui se traduit par la formation de gouttes sombres qui se déforment sous l'effet d'un champ magnétique comme l'illustre la figure 4.

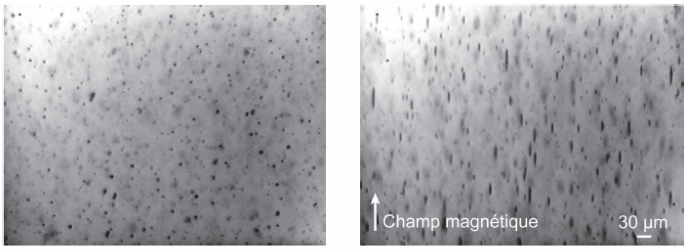


Figure 4 : Photographies obtenues par microscopie optique de solutions d'alginate (C_{Alg} = 18g.L^{-1}) et de ferrofluides (Φ_{FF} = 0,25%) sans champ (a) et avec champ magnétique (b).

4. Etude rhéophysique locale

Nous présentons ici, les premiers résultats de la déformation des gouttes sous champ magnétique et leur dynamique de relaxation après coupure du champ.

La déformation d'une goutte de démixtion (définie par le rapport entre le grand axe 2a et le petit axe 2b) à partir d'une forme sphérique (rayon initial R_0 sous champ nul) est obtenue par augmentation progressive du champ magnétique extérieur B (B = μ_0H où μ_0 est la perméabilité magnétique et H est l'excitation magnétique) à l'aide du dispositif décrit dans le paragraphe 2.3. Un exemple de résultats d'élongation d'équilibre d'une goutte de démixtion est donné sur la figure 5.

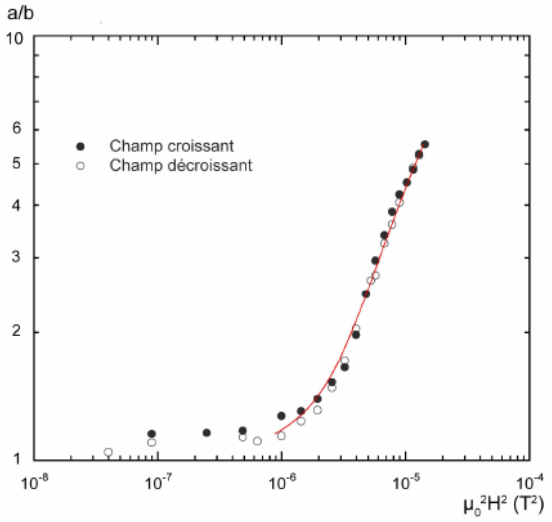


Figure 5 : Elongation typique d'une goutte de démixtion sous un champ magnétique statique. C_{alg} = 25 g/L; Φ_{FF} = 0,25%, R_0 = 4 µm et T =22°C.

Les données expérimentales ont été analysées selon un modèle de bistabilité de gouttes sous champ magnétique développé par J.C. Bacri et D. Salin [4]. Ces auteurs ont montré que l'élongation d'une goutte ellipsoïdale prolate (grand axe 2a, petit axe 2b) de perméabilité magnétique μ_2 dans une phase continue de perméabilité μ_1 supposée proche de la perméabilité du vide ($\mu_1 \sim \mu_0$) résulte d'un équilibre entre l'énergie magnétique E_m et l'énergie de surface E_s qui s'oppose à la déformation. La minimisation à volume constant ($V = (4\pi/3)R_0^3$) de l'énergie totale ($E_m + E_s$) permet de calculer des courbes d'élongation théoriques en fonction du champ normé (H^2R_0/σ où σ est la tension interfaciale) et d'un paramètre dépendant de la susceptibilité magnétique χ ($\mu_2 = \mu_0 (1 + \chi)$ de la goutte. L'ajustement de ces courbes théoriques aux données expérimentales permet de déterminer la susceptibilité magnétique χ et la tension interfaciale σ de la goutte. Dans l'exemple de la figure 5, on trouve $\sigma = 3{,}3.\ 10^{-7}$ N/m et $\chi = 2{,}0$. L'étude de l'élongation sous champ des gouttes de rayon R_0 compris entre 3 et 10µm des solutions mixtes de différentes concentrations en alginate ($10g/l \leq C_{alg} \leq 30$ g/L et une fraction volumique en nanoparticules magnétiques Φ_{FF} = 0,25% a permis de déterminer une tension interfaciale et une susceptibilité magnétique moyenne respectivement égales à $\sigma = 2{,}6.\ 10^{-7}$ N/m et $\chi = 2{,}5$. La déformation des gouttes sous un champ magnétique de faible amplitude (~ 4mT) s'explique ainsi par une très faible tension interfaciale ($\sigma_{eau} = 72.\ 10^{-3}$ N/m à 25°C) et une susceptibilité intermédiaire entre celle des matériaux paramagnétiques ($\chi_{paramagnétique} \sim 10^{-3}$) et des matériaux ferromagnétiques ($\chi_{Fer} \sim 200$).

La dynamique de relaxation des gouttes a été étudiée par application pendant une durée de quelques minutes puis interruption d'un champ magnétique d'intensité comprise entre 1,7 et 3,8 mT. La rétraction des gouttes au cours du

temps est monoexponetielle (figure 6) de temps caractéristique τ_g.

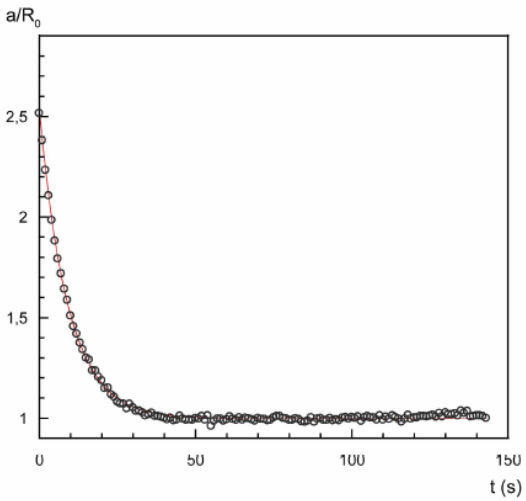


Figure 6 : Rétraction typique d'une goutte de démixtion sous un champ magnétique statique. C_{alg} = 18 g/L; Φ_{FF} = 0,25%, R_0 = 4,4 µm et T =22°C. L'ajustement par une équation de la forme $a/R_0 = 1 + \exp(-t/\tau_g)$ permet d'obtenir τ_g = 9,2s.

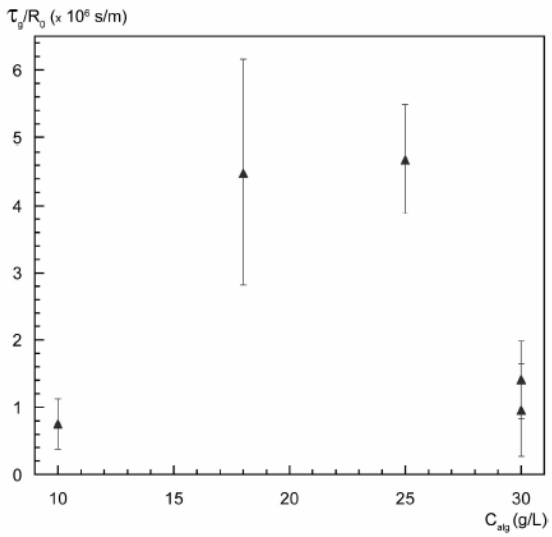


Figure 7 : Variation du temps de relaxation en fonction de la concentration en alginate. Φ_{FF} = 0,25%, 3 < R_0 < 7 µm 4,4 et T =22°C.

Dans le cas où les viscosités des phases continue et dispersée sont différentes, le temps de relaxation des gouttes est relié à la viscosité η de ($\tau_g \sim \eta R_0/\sigma$). A partir des expériences sur les solutions mixtes à trois concentrations différentes (C_{alg} = 10g/L, 18g/L, 25g/L) et Φ_{FF} = 0,25% (figure 7) nous avons trouvé que la viscosité intervenant dans le processus de relaxation et la première viscosité newtonienne de solutions d'alginate sans nanoparticules sont similaires.

5. Conclusion

Une étude rhéophysique de nouveaux matériaux nanocomposites à base de biopolymères magnéto-stimulables composés à partir de solutions aqueuses d'alginate de sodium dans lesquelles sont introduites des nanoparticules magnétiques de maghémite fonctionnalisées par adsorption d'ions citrate a permis d'obtenir des résultats tant à l'échelle macroscopique que microscopique.

La formation de gouttes de démixtion microniques et une diminution de la viscosité cinématique pour des solutions d'alginate diluées et de la première viscosité newtonienne pour des solutions d'alginate semi-diluées ou concentrées avec une augmentation de la fraction volumique des nanoparticules magnétiques a clairement été mis en évidence. Ces résultats ont été interprétés par une modification de la force ionique du milieu.

L'observation de ces gouttes de démixtion a ensuite été réalisée à l'échelle locale dans un capillaire en présence d'un champ magnétique contrôlé et uniforme de l'ordre de quelques mT. A partir de l'analyse de l'élongation de ces gouttes sous champ magnétique, nous avons pu déterminer leur tension interfaciale et leur susceptibilié magnétique. Leur dynamique de relaxation après coupure du champ magnétique est régie par des temps de relaxation de l'ordre de quelques secondes à partir desquels nous avons calculé la viscosité locale.

.

6. Références

[1] Haik, Y., Chatterjee J., Chen C.-J. Synthesis of magnetic nanocomposite gels of ophthalmic application. *Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference*, 3, 109–111 (2003).

[2] Dobrynin A.V., Rubinstein M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Prog. Polym. Sci.*, 30, 1049–1118 (2005).

[3] Zhang H., Wang H., Wang J., Guo R., and Zhang Q. The effect of ionic strength on the viscosity of sodium alginate solution. *Polym. Adv. Technol.*, 12, 740-745 (2001).

[4] Bacri J.-C., Salin D. Instability of ferrofluid magnetic drops under magnetic field. *Journal de Physique Lettres (France)*, 43, 649-654 (1982).

Propriétés mécaniques de gels magnétiques uniaxes

D. Collin [1], G. K. Auernhammer[1, 2], H. R. Brand [3], H. Pleiner [4] et P. Martinoty [1]

[1] *Institut Charles Sadron, UPR 22, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg, France ;*
[2] *adresse actuelle: Max-Planck-Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany*
3 Department of Physics, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany
4 Max-Planck-Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany

Résumé : Cette étude porte sur les propriétés rhéologiques de gels magnétiques uniaxes. Elle a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre piézoélectrique qui permet de caractériser le module de cisaillement d'un matériau sur un domaine de fréquence étendu en appliquant de très faibles déformations. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons soumis à un champ magnétique homogène, selon différentes orientations du champ par rapport à la direction de cisaillement. Deux types de gels ont été étudiés : un gel aqueux réalisé à partir d'un ferrofluide et un gel organique contenant des particules de magnétite.

Abstract : This study is devoted to the rheological properties of uniaxial magnetic gels. The experiments were performed with a piezoelectric rheometer, enabling the shear modulus to be measured over a wide frequency range and for very weak applied strains. The measurements were taken on samples submitted to a homogeneous magnetic field as a function of the orientation of the field relative to the shear direction. Two types of gels were studied: an aqueous gel prepared using a ferrofluid and an organic gel containing magnetite particles

Mots-clé : ferrogel, gel magnétique uniaxe, anisotropie mécanique, nanocomposite, cinétique de formation.

1. Introduction

Les gels magnétiques sont des matériaux composites constitués de particules magnétiques enchâssées dans un réseau polymère. Ces matériaux combinent les propriétés de leurs différents constituants, ce qui leur permet de répondre à la sollicitation d'une contrainte mécanique ou à celle d'un champ magnétique. On peut distinguer deux catégories de gels selon leurs propriétés magnétiques :

(a) Les gels magnétiques isotropes. Connus depuis plus de 10 ans [1], ces gels réagissent à l'application d'un gradient de champ magnétique comme tout système paramagnétique.

(b) Les gels magnétiques uniaxes. De conception plus récente [2-4], ces systèmes sont obtenus en orientant les particules à l'aide d'un champ magnétique homogène, puis en gelant cette orientation par réticulation du réseau polymère. Cette orientation magnétique « gelée » induit une aimantation permanente du gel. Le gel réagit alors non seulement à l'application d'un gradient de champ magnétique, comme le font les gels magnétiques isotropes, mais également à l'application d'un champ magnétique homogène.

Ces gels magnétiques sont dits « intelligents », en raison de leurs aptitudes à réagir à l'application de stimuli, et constituent de ce fait des matériaux intéressants pour la conception de capteurs, d'actionneurs et de matériaux biomimétiques (muscles artificiels).

Pour optimiser la réalisation d'un gel magnétique uniaxe dans le but d'applications, il faut pouvoir répondre à deux questions essentielles : comment ce gel se forme-t-il et quelle est sa réponse mécanique sous cisaillement ? Jusqu'à présent, ces questions sont restées en suspens étant donné que les rhéomètres classiques ne permettent pas de faire des mesures en présence d'un champ magnétique homogène. Le rhéomètre piézoélectrique que nous avons développé durant ces dernières années permet précisément de faire ces mesures, en raison de la taille réduite de la cellule qui peut être introduite dans l'entrefer d'un électro-aimant.

Cet article est organisé de la façon suivante : tout d'abord, nous allons brièvement rappeler les caractéristiques essentielles du rhéomètre piézoélectrique et le protocole suivi pour la réalisation des échantillons, puis nous présenterons des résultats typiques illustrant l'intérêt de ce dispositif pour l'étude mécanique de ces matériaux.

2. Technique et matériaux utilisés

2.1 Dispositif de mesures

Les mesures du module de cisaillement complexe ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de rhéologie d'un type nouveau, appelé piézorhéomètre. Ce dispositif de mesure, développé au laboratoire pour caractériser les propriétés

mécaniques des fondus de polymères [5], des élastomères [6], et des gels [2,7], est un rhéomètre plan-plan fonctionnant à l'aide de céramiques piézoélectriques. Ce dispositif permet d'acquérir des données dans une gamme de fréquences très étendue (de 20 mHz à 10^4 Hz) en appliquant des déformations extrêmement faibles (10^{-5} à 10^{-2}) à un échantillon dont l'épaisseur peut varier d'une dizaine de microns (cas d'un liquide) à 1mm (cas d'un solide). Le piézorhéomètre dispose en outre d'une cellule de mesure dont la taille est suffisamment réduite pour que celle-ci puisse être placée entre les pôles d'un électro-aimant, permettant ainsi d'effectuer des mesures en présence d'un champ magnétique homogène et, une fois le gel formé, de placer cette cellule sous l'objectif d'un microscope afin de visualiser l'organisation des particules magnétiques.

La cellule peut être placée dans l'entrefer de l'électro-aimant selon différentes positions afin d'accéder aux trois orientations nécessaires à la caractérisation des propriétés mécaniques d'un milieu uniaxe : deux orientations planaires (le champ magnétique est appliqué dans le plan de l'échantillon et le cisaillement est appliqué parallèlement ou perpendiculairement au champ magnétique), et une orientation normale (le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon).

Notons enfin que le champ magnétique délivré par l'électro-aimant peut atteindre 1 Tesla et que les expériences de rhéologie présentées ici ont toutes été réalisées à température ambiante sur des échantillons d'une épaisseur de 40 µm.

2.2 Matériaux

Deux types de gels magnétiques uniaxes ont été étudiés :

- un gel organique de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) dans lequel ont été dispersées, avant réticulation, des particules de magnétite (Fe_3O_4) recouvertes d'une fine couche de silice. Ces particules ont tendance à former des agrégats en raison de leurs moments magnétiques importants, dont la taille est de l'ordre du micromètre. Ces particules ont été fournies gracieusement par la société Merck et le gel a été préparé à partir d'un composé commercial (Société Gelest) utilisant plusieurs réactifs.

- un gel aqueux (appelé par la suite ferrogel) réalisé à partir d'un ferrofluide commercial (M-300 de chez Sigma-Hi-Chemical) et d'une solution aqueuse à 7.5 % en poids de poly(vinyle alcool) (degré d'hydrolysation de 98-99 %, Mw = 31000 - 50000 g /mole, de Aldrich Chemical Compagny). Le ferrofluide est une suspension de nanoparticules de magnétite (diamètre ~ 10nm) stabilisées en phase aqueuse par un surfactant. La réticulation est réalisée à un pH de 1.5 par l'adjonction d'HCl et de glutardialdéhyde (solution aqueuse à 50 % en poids de Aldrich Chemical Compagny). Cet abaissement du pH, nécessaire à la réticulation du gel, a pour effet de déstabiliser le ferrofluide (pH ~8) et par suite de favoriser la formation d'agrégats de particules magnétiques. Cet effet est alors compensé par l'effet de réticulation qui bloque la taille des agrégats et gèle leur orientation imposée par le champ magnétique.

L'obtention d'un gel magnétique uniaxe se fait en introduisant l'échantillon en phase sol dans la cellule du piézorhéomètre puis en appliquant un champ magnétique uniforme à l'échantillon durant le processus de réticulation. Les agrégats magnétiques s'alignent d'abord dans la phase sol selon une direction commune pour former des fibres qui progressivement sont bloquées par la réticulation. Comme le montre la fig. 1, la présence de fibres orientées confère au gel une structure très anisotrope. Le gel magnétique obtenu est uniaxe : il réagit sous l'action d'un champ magnétique homogène en alignant son axe d'aimantation parallèlement à la direction du champ appliqué. L'étude des propriétés magnétiques [2] montre que celui-ci présente une réponse magnétique de type ferromagnétique à champ faible qui est modifiée par une contribution paramagnétique aux champs plus élevés.

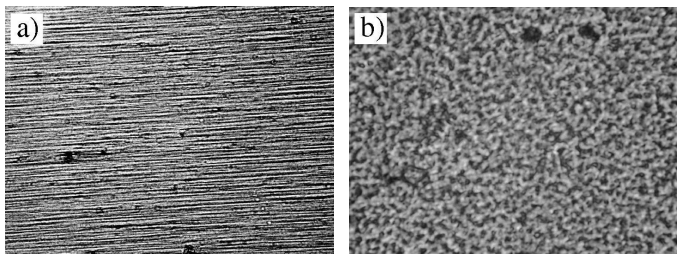


Fig.1 : Texture des gels uniaxes montrant l'existence de fibres orientées parfaitement visibles au microscope optique. L'échantillon a été réticulé en présence d'un champ magnétique uniforme appliqué parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) au plan de l'échantillon. La taille des images est de 170µm × 130µm.

3. Résultats et discussions

3.1 Transition sol-gel des gels magnétiques uniaxes

Nous commençons par présenter les résultats obtenus pour un échantillon à base de PDMS contenant 0.6 % en volume de particules magnétiques. Un champ magnétique homogène de 100mT a été appliqué dans le plan de l'échantillon parallèlement au cisaillement. La figure 2 représente le comportement en fonction de la fréquence

des parties réelle *G'* et imaginaire *G''* du module de cisaillement obtenu en phase sol (a), en phase gel (c) et au voisinage du point de gélification (b). En phase sol, on observe dans le régime hydrodynamique un comportement de type liquide caractérisé par $G'' \sim f$, où f est la fréquence. Au point de gélification, *G'* et *G''* varient selon des lois de puissance qui caractérisent la distribution continue en taille des amas. En phase gel, la réponse basse fréquence du matériau est de type solide avec $G' = constante$ et $G'' \sim f$. Aux fréquences plus élevées, *G' et G''* montrent une déviation à ces comportements liée à l'existence de relaxations internes dans le gel. Les différents comportements observés en phase sol, en phase gel, et au point de gélification sont ceux prévus par la théorie [8]. Des comportements tout à fait similaires sont observés lorsque le champ magnétique est appliqué dans le plan de l'échantillon perpendiculairement au cisaillement.

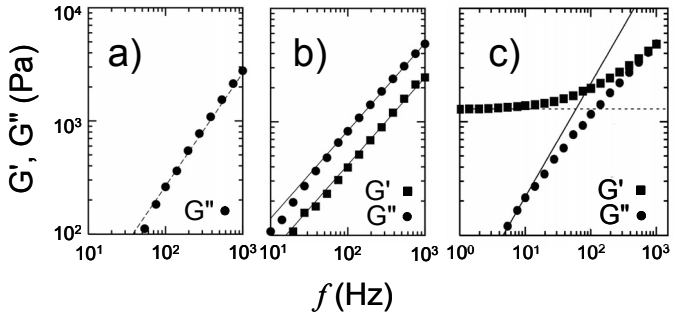


Fig.2 : phase sol (a), point de gélification (b) et phase gel (c) d'un échantillon à base de PDMS contenant 0.6 % en volume de particules magnétiques et soumis à un champ magnétique homogène appliqué dans le plan de l'échantillon parallèlement à la direction de cisaillement.

L'étude de la transition sol-gel dans le composé aqueux à base de PVA ne permet d'acquérir de mesures ni en phase sol, ni au voisinage de la transition, en raison de la très faible viscosité du solvant.

3.2 Suivi mécanique de la formation des gels magnétiques uniaxes

Les résultats qui suivent portent sur le suivi mécanique de la formation des gels à base de PVA. La figure 3a représente la variation de *G'* au cours du temps mesurée à une fréquence de 1Hz. L'échantillon contient 0.5 % en volume de particules magnétiques. Il a été soumis à un champ magnétique homogène de 200 mT appliqué dans le plan de l'échantillon parallèlement au cisaillement. Cette figure montre un accroissement rapide de *G'* suivi d'une saturation aux temps longs. Pour caractériser le mécanisme associé à cette cinétique, les données ont été analysées avec une exponentielle étirée dont l'expression est donnée par :

$$G' = G'_{\infty}\left(1 - \exp\left\{-\left[(t - t_0)/\tau\right]^x\right\}\right) \qquad (1)$$

où G'_{∞} est la valeur de *G'* aux temps longs, t_0 est le temps associé à la formation de l'amas infini, τ est le temps de formation du réseau et x est l'exposant associé au degré d'étirement de l'exponentielle. La cinétique de formation du gel est bien décrite par une exponentielle étirée comme le montre l'ajustement de l'éq. (1) aux données expérimentales (ligne en trait plein). Les paramètres de l'ajustement sont : $G'_{\infty} = (1.261 \pm 0.002) \times 10^4$ Pa, $t_0 = 1.12 \pm 0.08$ h, $\tau = 16.8 \pm 0.1$ h, et $x = 1.01 \pm 0.01$. La valeur de l'exposant trouvée indique que la formation du gel est gouvernée par un mécanisme à un seul temps.

L'insert de la figure 3a montre que la réponse du ferrogel est purement élastique dans le domaine des fréquences considérées et se situe par suite dans le régime hydrodynamique. La comparaison de ce comportement avec celui observé pour le gel à base de PDMS montre que l'étendue du régime hydrodynamique dépend fortement du matériau considéré.

Des comportements similaires (cinétique de formation, réponse en fréquence) sont observés lorsque le gel est formé en présence d'un champ magnétique homogène appliqué perpendiculairement au cisaillement.

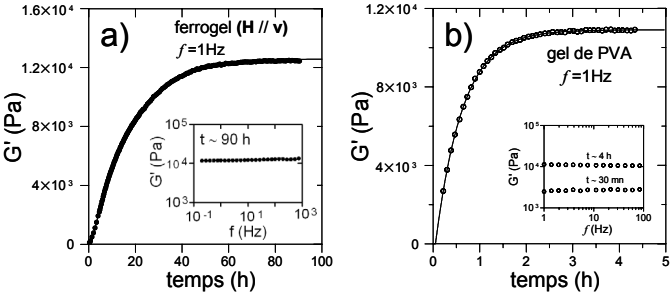


Fig.3 : suivi mécanique de la formation du ferrogel (a) et du gel de PVA (b). Le ferrogel contient 0.5 % en volume de particules magnétiques. Un champ magnétique homogène de 200mT est appliqué dans le plan de l'échantillon parallèlement à la direction de cisaillement. Les lignes en trait plein représentent l'ajustement de l'éq. 1 aux données expérimentales. Les inserts de chaque figure montrent que la réponse mécanique de ces matériaux est purement élastique et indépendante de la fréquence dans toute la gamme des fréquences étudiées.

Nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus pour le gel de PVA nu, c'est-à-dire, sans particule magnétique. La figure 3b représente la variation de *G'* pour ce système au cours du temps. Ces mesures, faites à 1Hz, se situent dans le régime hydrodynamique comme le montre l'insert de cette figure. Comme pour le ferrogel, la cinétique de formation du gel de PVA est bien décrite par une

exponentielle étirée (ligne en trait plein). Les valeurs des paramètres issus de l'ajustement sont : $G'_\infty = (1.091 \pm 0.001) \times 10^4$ Pa, $t_0 = 0.05 \pm 0.006$ h, $\tau = 0.585 \pm 0.007$ h, et $x = 1.00 \pm 0.01$.

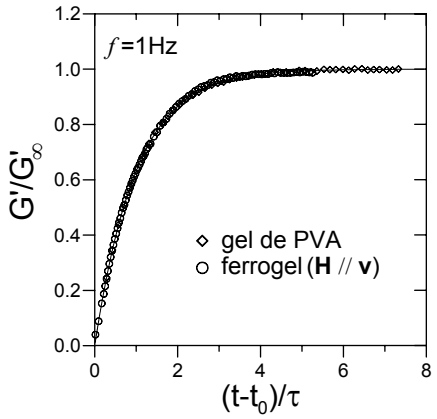


Fig.4 : courbe maîtresse montrant que les cinétiques de formation du gel de PVA et du ferrogel sont gouvernées par le même mécanisme.

Une comparaison directe des échelles de temps entre les figs. 3a et 3b montre que la cinétique de formation du ferrogel est bien plus lente que celle du PVA, ce qui indique que la présence des particules magnétiques ralentit fortement la formation du réseau polymère. Par contre, la présence de ces particules ne modifie pas le mécanisme gouvernant la formation de ces gels, puisque la valeur de l'exposant x est trouvée identique pour ces deux systèmes (x ~1). Ce résultat permet de construire une courbe maîtresse, comme le montre la figure 4, qui permet de représenter l'ensemble des données en fonction de variables réduites bien que les cinétiques de formation soient très différentes.

3.3 Anisotropie des gels magnétiques uniaxes

L'existence de fibres orientées dans les gels magnétiques uniaxes induit une anisotropie de leurs propriétés optiques et magnétiques, à l'origine de la biréfringence optique et de l'aimantation permanente de ces matériaux. Le problème de l'existence d'une anisotropie mécanique n'est actuellement pas résolu. Au cours de l'étude du ferrogel, il est apparu que le module final du gel est extrêmement sensible à la moindre variation de concentration de chacun de ses constituants chimiques, ce qui ne nous a pas permis de déterminer l'existence d'une anisotropie mécanique. Cette anisotropie, si elle existe, est nécessairement très faible, de l'ordre de quelques pour cent. Cette absence d'anisotropie mécanique marquée suggère que les fibres présentes dans le matériau ne sont pas des objets denses, mais plutôt des objets peu compacts.

4. Conclusions

Ce travail a permis d'illustrer sur deux systèmes différents l'intérêt que présente le piézorhéomètre pour l'étude des propriétés mécaniques de gels magnétiques uniaxes. Il a été ainsi possible de suivre mécaniquement la formation de ces gels, et d'observer « in situ » la répartition spatiale des particules magnétiques. Une étude de systèmes présentant des concentrations plus élevées en particules magnétiques devrait permettre d'induire une anisotropie des propriétés mécaniques.

Remerciements

Cette recherche s'inscrit dans le cadre des actions Marie-Curie et Procope, de la Fédération de Recherche CNRS Villermaux et de la Région Alsace.

[1] Zrínyi, M. Barsi, L. Büki, A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields. *J. Chem. Phys.*, 104, 8750-8756 (1996).

[2] Collin, D. Auernhammer, G. K. Gavat, O. Martinoty, P. Brand, H. R. Frozen-in magnetic order in uniaxial magnetic gels: preparation and physical properties. *Makromol. Chem., Rapid Commun*., 24, 737-741 (2003).

[3] Varga, Z. Feher, J. Filipcsei, G. Zrinyi, M. Smart nanocomposite polymers gels. *Macromol. Symp*., 200, 93-100 (2003).

[4] Varga, Z., Filipcsei, G., Zrinyi, M. Smart composites with controlled anisotropy. *Polymer*, 46, 7779-7787 (2005).

[5] Collin, D. Martinoty, P. Dynamic macroscopic heterogeneities in a flexible linear polymer melt. *Physica*, 320, 235-248, (2003).

[6] Rogez, D. Francius, G. Finkelmann, H. Martinoty, P. Shear mechanical anisotropy of side chain liquid-crystal elastomers: influence of sample preparation. *Eur. Phys. J. E.*, 20, 369-378 (2006).

[7] Collin, D. Lavalle, Garza, P.J.M. Voegel, J.-C. Schaaf, P. Martinoty, P. Mechanical properties of cross-linked hyaluronic acid/poly-(L-lysine) multilayer films, *Macromolecules,* 37, 10195-10198 (2004).

[8] Adam, M., Lairez, D. Sol-gel transition. Dans *The Physical Properties of Polymeric Gels*. 87-142, (John Wiley & Sons Ltd; 1996).

Qu'est-ce qui nous empêche de tester les polymères fondus en cisaillement homogène?

Thomas Schweizer

ETH Zurich, Institut des Polymères, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zurich, Suisse

Résumé : Pour la détermination des deux différences des contraintes normales N_1 et N_2, la forme de la bordure de l'échantillon est décisive. Quand on fait pénétrer le cône, l'écoulement d'écrasement induit un renflement de la bordure qui ne peut être amoindri que par un temps de repos très long avant le démarrage du test. L'utilisation d'échantillons avec cône pré-moulé réduit le renflement et le temps de repos nécessaire. Néanmoins, la formation d'une instabilité d'écoulement n'a pas pu être évitée, même pour des déformations $\gamma < 10$. Pour ces déformations, on atteint l'état d'équilibre pour la contrainte de cisaillement p_{21}, mais guère pour N_1 et N_2. Avec le rhéomètre cône-plan partitionné on détermine des valeurs reproductibles de la viscosité, et ceci indépendamment de la forme de l'échantillon (cylindrique ou avec cône pré-moulé). N_2 dépend plus fortement de la forme de la bordure, et sa reproductibilité est inférieure à celle de N_1.

Mots-clé : Cône-plan partitionné, polystyrène monodisperse, instabilité d'écoulement, différence des contraintes normales

1. Introduction

Des données rhéologiques prises sur des fondus de polymères monodisperses sont utiles pour valider les équations constitutives. Ils se prêtent également à vérifier les méthodes rhéologiques, car ces fondus ont tendance à couler de façon plus hétérogène que leurs équivalents polydisperses. Les inhomogénéités d'écoulement sont particulièrement critiques lors de la détermination de la deuxième différence des contraintes normales, car cette quantité dépend sévèrement de la qualité de la bordure de l'échantillon. À l'aide d'un rhéomètre cône-plan partitionné, le comportement d'un fondu monodisperse a été étudié en cisaillement, en faisant attention à ce que les essais soient bien dans le régime homogène de l'écoulement.

2. Expériences

2.1 Le fluide

Il s'agit d'un fondu de polystyrène monodisperse. Toutes les données ont été acquises à 180°C.

Tableau 1: Propriétés principales du fluide

M_w [kg/mol]	206
M_w/M_n [kg/mol]	1.06
Densité à 180°C [kg/m^3]	983.2
η_0 à 180 [Pas]	58600
$\Psi_{1,0}$ à 180°C [Pas^2]	89100

2.2 Préparation des échantillons

Une détermination précise des différences des contraintes normales nécessite que la surface de l'échantillon reste bien lisse et adopte la forme d'une sphère centrée sur l'axe de rotation du rhéomètre. Lors de la pénétration du cône dans l'échantillon l'écoulement d'écrasement induit une bordure fortement renflée avec un rayon de courbure $r_c = \alpha \cdot R$, voir Fig. 1c) [1]. R est le rayon de l'échantillon (Fig. 1d) calculé à l'aide de l'équation (1). La présence d'une bordure renflée induit systématiquement une déformation inhomogène à travers l'épaisseur de l'échantillon et ceci dès le démarrage du test. La bordure la plus sphérique possible s'obtient en gardant le fondu à la température de mesure, permettant ainsi à la contrainte superficielle et à la tendance du fondu à mouiller les surfaces métalliques de réduire le rayon de courbure (Fig. 1c)→d)) [1]. La durée nécessaire peut dépasser une heure, ce qui est impraticable si l'on veut réaliser des séries de tests. De plus, la bordure libre des échantillons de grande taille a tendance à couler sous la gravité ('ventre pendant'). C'est pourquoi, selon une idée de Meissner [2], des échantillons avec cône pré-moulé (α_S = 8.1°) ont été préparés. L'écoulement d'écrasement étant moins prononcé, la courbure idéale de la surface (Fig. 1d) est alors atteinte plus rapidement. L'angle α_S est choisi assez grand pour qu'il y ait de l'écrasement pour mouiller les outils, mais pas trop pour limiter le renflement de la bordure. La durée entre la pose de l'échantillon et le démarrage a été fixée à 30 min.

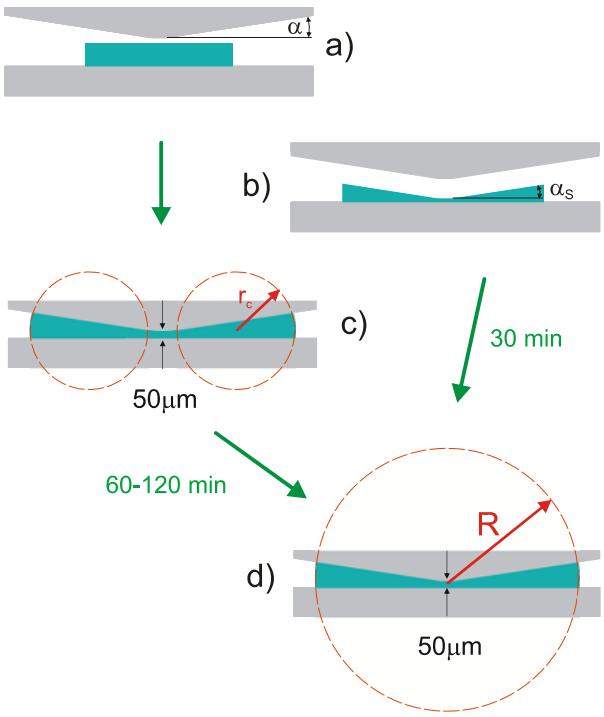


Fig. 1: Conditionnement de la bordure de l'échantillon, a) en partant d'un échantillon cylindrique. b) en partant d'un échantillon avec cône pré-moulé α_S de 8.1°.

2.3 Rhéométrie

Le rhéomètre MTR 25 à cône-plan partitionné est un développement propre de l'ETH de Zurich [3]. L'angle du cône (α = 8.5°) est le même pour tous les tests. Le plan est partitionné en un disque central de rayon R_i et un anneau plus grand que le rayon R de l'échantillon. Avec une densité ρ = 0.9832 g/cm^3, R est calculé à partir de la masse m de l'échantillon:

$$R = (3m/2\pi\alpha\rho)^{1/3} \qquad (1)$$

Des disques centraux de rayon R_i de 6 et 8 mm ont été utilisés dans cette étude. Pour obtenir des signaux assez forts sur l'anneau, les rayons des échantillons R ont été choisis dans le régime $0.3 < (R-R_i)/R_i < 1$. Les couples M_i, M_o et les forces normales F_i, F_o sont mesurés séparément sur le disque et l'anneau. A partir de ces données se calculent les trois contraintes p_{21}, N_1 et N_2:

$$p_{21,i} = \frac{3M_i}{2\pi}\frac{1}{R_i^3} \qquad \text{sur le disque} \qquad (2)$$

$$p_{21,o} = \frac{3M_o}{2\pi}\frac{1}{(R^3 - R_i^3)} \qquad \text{sur l'anneau} \qquad (3)$$

$$N_1 = \frac{2(F_i + F_o)}{\pi R^2} \qquad (4)$$

$$N_2 = \frac{1}{2\pi R^2}\left[\frac{F_i\left(\frac{R}{R_i}\right)^2 - (F_i + F_o)}{\ln\left(\frac{R}{R_i}\right)} - 2(F_i + F_o)\right] \qquad (5)$$

$$N_i = \frac{2F_i}{\pi R_i^2} = N_1 + 2\cdot(N_1 + 2\cdot N_2)\ln\left(\frac{R}{R_i}\right) \qquad (6)$$

Si la contrainte de cisaillement est homogène dans tout l'échantillon ($p_{21,i}$ = $p_{21,o}$), un rayon effectif R_{eff} de l'échantillon peut se calculer à partir des équations (2) et (3) parce que R_i est donné par construction. Si R_{eff} dévie fortement de sa valeur initiale, ceci est une indication que la bordure est en train de se déchirer. Les deux différences des contraintes normales se calculent à partir des équations (4) et (5). Alternativement, l'équation (6) permet de calculer N_1 et N_2 uniquement à partir de F_i, à condition que des expériences à différentes tailles R des échantillons soient disponibles [4].

3. Résultats et discussion

3.1 Limite du cisaillement homogène

Deux procédés sont appliqués pour vérifier l'homogénéité de l'écoulement. Premièrement, le rayon effectif R_{eff} peut être suivi en fonction du temps (Fig. 2).

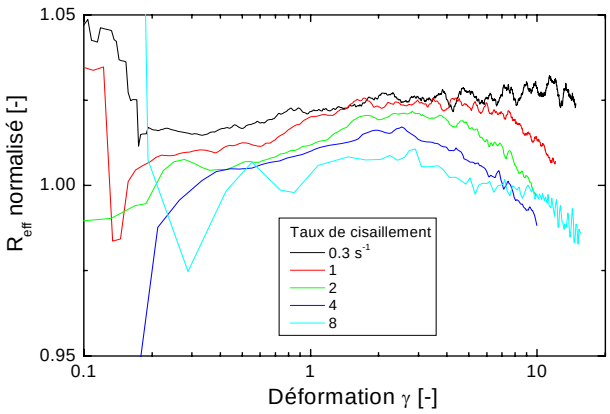


Fig. 2: Rayon normalisé R_{eff}/R, calculé à partir des deux couples M_i et M_o et des équations (2) et (3) en supposant que la contrainte de cisaillement soit homogène dans tout l'échantillon. Taux de cisaillement indiqué. R ≈ 14.5 mm.

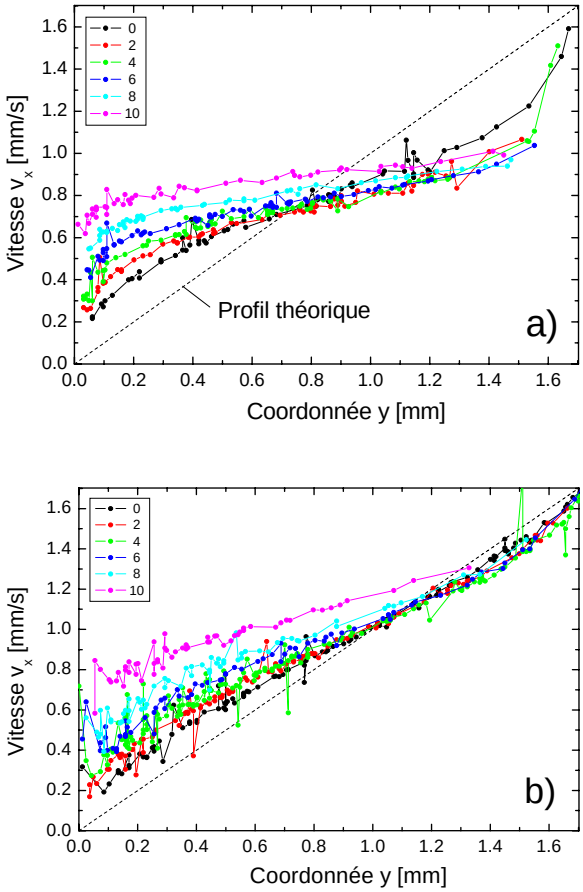


Fig. 3: Profils de vitesse à la surface de la bordure pour un taux de cisaillement de 1 s^{-1}. La déformation γ est indiquée dans la légende. a) Echantillon cylindrique. b) Echantillon avec cône pré-moulé. y est la coordonnée perpendiculaire à la surface de l'outil fixe. La durée entre la pose de l'échantillon et le démarrage du test a été fixée à 30 min dans les deux cas.

Le tracé R_{eff}/R versus γ (Fig. 2) est typique, avec une légère augmentation suivie d'une chute abrupte à une déformation $\gamma < 10$. L'augmentation est liée au renflement progressif de la bordure sous l'effet du cisaillement, la chute est caractéristique de son déchirement.

Deuxièmement, le champ de vitesse à la surface de l'échantillon est déterminé par vélocimétrie par suivi de particules. Dans le cas d'un écoulement homogène, la vitesse des particules doit augmenter linéairement avec la distance au plan (outil fixe). La Fig. 3b) montre que même pour un échantillon avec cône pré-moulé, le profil de vitesse est non-linéaire. Bien que la déviation soit moindre que celle observée pour l'échantillon cylindrique (Fig. 3a), on est loin d'un écoulement homogène.

3.2 Détermination des deux contraintes normales

En partant des deux forces normales F_i et F_o les contraintes N_1 et N_2 peuvent être déterminées par deux méthodes:

Méthode a) À partir de F_i et F_o et à l'aide des équations (4) et (5).

Avantage: Bonnes données dans le régime transitoire. N_1 et N_2 déterminées à partir d'un seul essai. Forte dépendance de $F_o(R, R_i = \text{const.})$ avec R, voir Fig. 4a).

Désavantage: On utilise F_o, agissant sur l'anneau, qui dépend fortement de la qualité de la bordure.

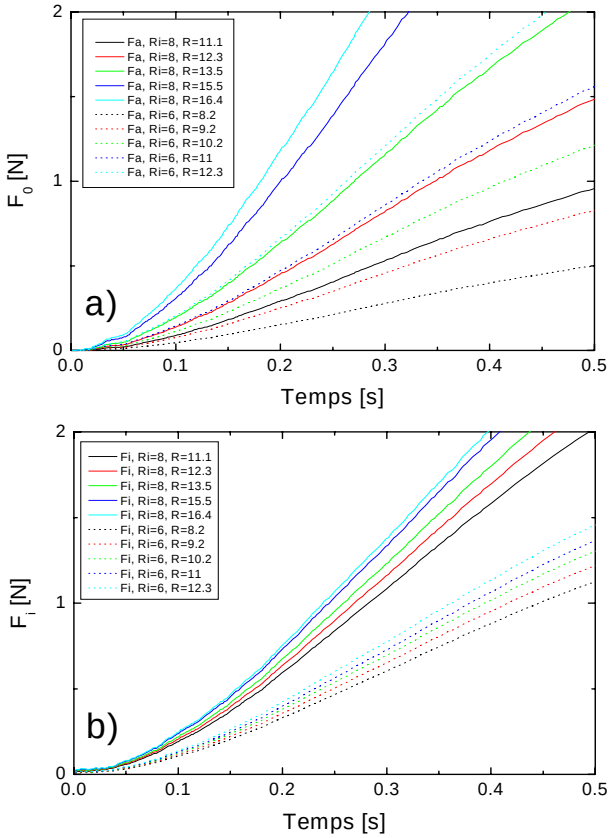


Fig. 4: F_i et F_o calculées à partir des contraintes N_1 et N_2 simulées, correspondant à peu près à un taux de cisaillement de 4 s^{-1} (Simulation: Modèle TCR, $\delta_2 = 1$, voir [5]). Les courbes en traits pleins représentent $R_i = 8$ mm et $12.3 < R < 16.4$ mm, celles en pointillés $R_i = 6$ mm et $12.3 < R < 8.2$ mm.

Méthode b) À partir de F_i et à l'aide de l'équation (6).

Avantage: Les parties extérieures de l'échantillon, soumises primairement aux déchirements, ne contribuent pas au résultat.

Désavantage: Au moins trois essais avec différentes tailles R des échantillons sont à effectuer. Une source inhérente d'erreur est la faible dépendance de $F_i(R, R_i = \text{const.})$ avec R par rapport à celle de $F_o(R, R_i = \text{const.})$ (voir Fig. 4). En conséquence, les résultats en régime transitoire sont fortement entachés d'erreurs.

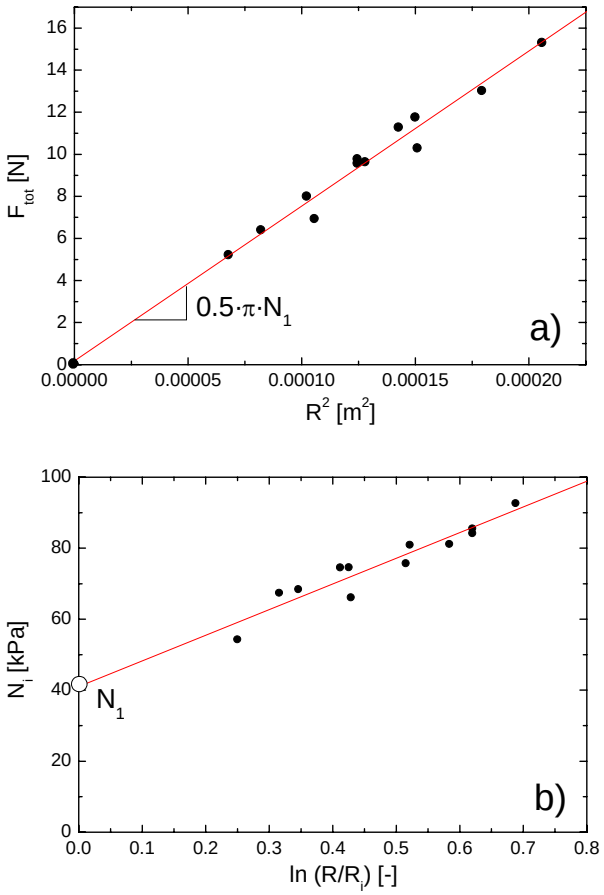


Fig. 5: Evaluation améliorée d'après la méthode b). Fig. 5a): Détermination préalable de N_1 à partir de $F_{tot} = F_i + F_o$. Fig. 5b): Evaluation directe à partir de N_i et de l'équation (6). Le point supplémentaire $(0/N_1)$ a été préalablement déterminé à partir de la Fig. 5a).

Il est avantageux d'utiliser des échantillons larges pour la méthode b), car les signaux sont moins bruités. Le prix à payer est l'incertitude dans l'extrapolation de N_1 à partir de l'analyse linéaire (Fig. 5b). C'est pour ça que l'on détermine d'abord N_1 à partir de F_{tot} versus R^2 (Fig. 5a). L'origine de cette analyse linéaire est connue (0/0) ce qui augmente la fiabilité de la régression. La valeur de N_1 extraite de la pente de F_{tot} versus R^2 est utilisée ensuite comme point supplémentaire dans la représentation N_1 versus $\ln(R/R_i)$. Ceci améliore considérablement la fiabilité de cette dernière régression linéaire.

3.3 Résultats de cette étude

Grâce à la géométrie cône-plan partitionné, la viscosité est la quantité qui peut être déterminée très précisément. Néanmoins, la Fig. 6 montre que les viscosités aux taux de 0.3 et 0.1 s^{-1} se situent au-dessus de la viscosité linéaire $\eta^0(t)$, calculée à partir du spectre de relaxation.

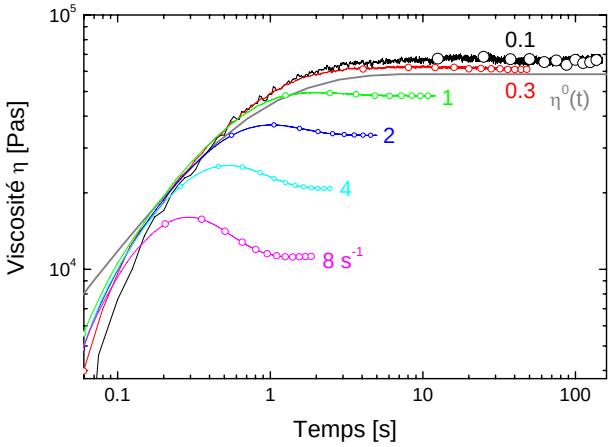


Fig. 6: Viscosité transitoire pour les taux de cisaillement indiqués. La taille des symboles correspond à l'incertitude. Chaque courbe est la moyenne de 5 à 8 expériences.

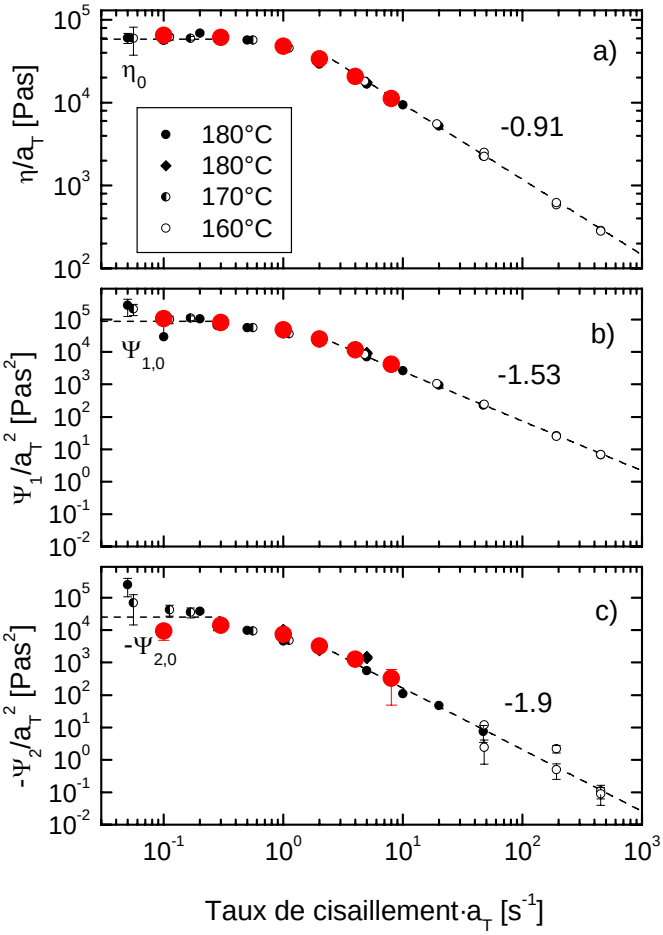


Fig. 7: Comparaison des valeurs d'équilibre de $p_{21}(\gamma \approx 8)$, $N_1(\gamma = 10$, méthode b) et $N_2(\gamma = 10$, méthode b) obtenues dans cette étude à 180°C (symboles larges) avec celles publiées dans [3]. Pour ces dernières, des échantillons cylindriques ont été chargés dans le rhéomètre.

Les tests dynamiques pour déterminer ce spectre ont été effectués conventionnellement (échantillon cylindrique, temps de repos pour équilibration thermique ≈ 10 min). Ainsi, cet effet pourrait être dû à une différente courbure de la bordure (et ainsi à un rayon effectif différent) au début des tests dynamiques et à taux de cisaillement constant (à vérifier).

4. Conclusion

Bien que l'on ait fourni un effort important pour minimiser l'écoulement d'écrasement en utilisant des échantillons à cône pré-moulé, aucune différence n'est observée par rapport aux résultats obtenus sur des échantillons cylindriques (Fig. 7). La Fig. 3b) prouve que même pour un échantillon avec une bordure presque parfaite, la déviation par rapport au profil de vitesse linéaire est considérable, et ceci pour des déformations $\gamma < 10$. En utilisant des échantillons avec cône pré-moulé et un temps d'équilibrage thermique de 30 min, il n'est toujours pas possible de soumettre un fondu de polystyrène monodisperse à un écoulement homogène, même si le nombre de Weissenberg reste inferieur à 1.

Une observation intéressante: la Fig. 2 révèle que la fin du régime homogène est à $\gamma \approx 3$. À la même déformation se trouve le maximum de $|N_2|(t, \dot{\gamma})$. Il est donc envisageable que la chute de $|N_2|$ et la perte d'homogénéité de l'écoulement soient liées (à suivre).

La rhéométrie au cône-plan partitionné est sans doute avantageuse pour la détermination de la viscosité. La tendance des échantillons à bordure libre à se déchirer est toutefois si forte, que même une technique comme le cône-plan partitionné ne peut déterminer précisément la deuxième différence des contraintes normales des fondus dans le cas des polymères monodisperses.

5. Références

[1] Schweizer T, Stöckli M (2008). "Departure from linear velocity profile during shear of polystyrene melts in cone-plate geometry." J. Rheol. 52(3): 713-727.

[2] Meissner J (1992). "Experimental problems and recent results in polymer melt rheometry." Makromolekulare Chemie, Macromolecular symposia, **56**, 25-42.

[3] Schweizer T, Hostettler J, Mettler F (2008). "A shear rheometer for measuring shear stress and both normal stress differences in polymer melts simultaneously: the MTR 25." Rheol. Acta **47**: 943-957.

[4] Schweizer T (2002). "Measurement of the first and second normal stress differences in a polystyrene melt with a cone and partitioned plate tool." Rheol. Acta **41**: 337-344.

[5] Schweizer T, van Meerveld J, Öttinger HC (2004). "Nonlinear shear rheology of polystyrene melt with narrow molecular weight distribution - experiment and theory." J. Rheol. **48**(6): 1345-1363.

Mesure de la force d'adhésion de particules biologiques par détachement induit par écoulement cisaillé: approche locale à l'échelle micronique

[1,2]Serigne Mbaye, [1]Frédéric Pignon, [2]Philippe Séchet, et [3]Jean Martins

[1]*Laboratoire de Rhéologie (UMR 5520, CNRS, G-INP, UJF-Grenoble I)*.*
[2] *Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels (UMR 5519, CNRS, G-INP, UJF-Grenoble I)**
[3]*Laboratoire des Transferts en Hydrologie et Environnement (UMR 5564 CNRS, G-INP, IRD, UJF-Grenoble I)**
**BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9*

Résumé : L'objectif de cette recherche est de caractériser à l'échelle micronique, les propriétés d'adhésion/détachement des bactéries « *Pseudomonas putida* » (en forme de bâtonnet de 1 x 3 µm) sur supports solides, soumises à des écoulements de cisaillement contrôlés,. Le développement d'une chambre d'écoulement cisaillé autorisant l'observation *in-situ* par microscopie optique, a permis de caractériser les profils de vitesses, et les contraintes pariétales nécessaires au détachement cellulaire. Les résultats montrent que la force d'adhésion des bactéries augmente avec la force ionique, la valence de cations ainsi que le temps de contact initial.

Mots-clés : Microrhéologie, Bioadhésion, Détachement, Chambre à écoulement cisaillée, Biofiltration

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

L'adhésion bactérienne sur surfaces est un phénomène très répandu. Elle intervient à la fois dans divers domaines environnemental industriel et médical [1, 2].

Sous certains aspects, elle présente plusieurs inconvénients et peut mener à des conséquences néfastes sur le fonctionnement d'équipements (coque de bateaux, implants médicaux, etc) [3]. Cependant, elle présente plusieurs avantages dans la mise en œuvre de procédés biologiques comme la biofiltration d'eaux contaminées.

La nature complexe de l'adhésion bactérienne [4] et le besoin urgent d'améliorer de tels procédés, nécessitent de comprendre les mécanismes contrôlant les propriétés d'adhésion des bactéries. Pour évaluer la capacité d'adhésion de cellules bactériennes par rapport à une surface, on les soumet à une force extérieure susceptible d'entrainer leur détachement après une phase initiale d'adhésion variable.

Le protocole couramment utilisé est l'écoulement d'un fluide dans une chambre d'écoulement, mettant ainsi en œuvre une force de cisaillement.

Bakker *et al.* [5] ont caractérisé par une méthode numérique l'hydrodynamique pour ce type de dispositif. Pour la caractérisation de l'adhésion, plusieurs travaux ont déjà été effectués [6-7].

La physico-chimie du milieu (température, pH, nature ionique) est bien contrôlable et les propriétés de surfaces des cellules bactériennes et du substrat (charge, potentiel électrique) peuvent être déterminées afin de pouvoir interpréter de façon détaillée le mécanisme d'adhésion.

Le contrôle strict des conditions hydrodynamiques à l'intérieur de la chambre permet d'accéder à de nombreux paramètres expérimentaux tels que la contrainte de cisaillement pariétal, qui est reliée intrinsèquement à la force nécessaire au détachement des bactéries.

2. Matériels et Méthodes

2.1 La cellule de *Pseudomonas Putida.*

P. Putida est une bactérie aérobie, fluorescente qui a une croissance optimale à 25°C. Les surfaces cellulaires sont hydrophiles et chargées négativement, comme cela est montré respectivement par des mesures d'angle de contact et de mobilité électrophorétique [8].

2.2 Culture de *P. putida.*

P. Putida se développe en colonies sur milieu solide LA (Luria-Agar) qui est un mélange de LB (Luria-Bertani) et d'un solidifiant appelé Agar.

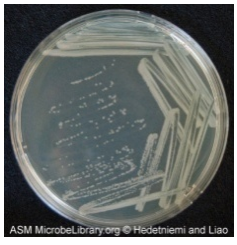


Figure 1: Plaque de LA colonisée par des bactéries *P Putida.*

Une colonie bactérienne y est prélevée pour ensemencer le milieu LB liquide servant à préparer

des suspensions pour des essais ou des stocks pour conservation au glycérol à -20°C.

Pour préparer les suspensions bactériennes, on prélève de la culture ci-dessus décrite, 300 µl que l'on injecte dans 150 ml d'un milieu LB. L'ensemble est cultivé pendant 16h à 30°C. Les cellules sont ensuite culottées du milieu par centrifugation à 8000 trs/min pendant 10 min, puis suspendues dans une solution ionique de concentration connue.

2.3 La chambre d'écoulement cisaillé

Une chambre à écoulement cisaillé [9] a été conçue [9] dans l'optique d'étudier expérimentalement le détachement de cellules de *Pseudomonas Putida* sur une surface de verre.

La chambre est composée des éléments suivants :

- la plaque inférieure (L=75mm, l=25mm), qui est le support d'adhésion, est en verre;
- la plaque supérieure (L=75mm, l=25mm), percée des trous d'entrée, de sortie et d'injection de suspensions bactériennes, est en plexiglas ;
- le joint Gene Frame de dimensions intérieures 28 mm x 17mm x 250µm est collé entre ces deux plaques et délimite ainsi la zone parallélépipédique d'écoulement tout en assurant son étanchéité par rapport au fluide.

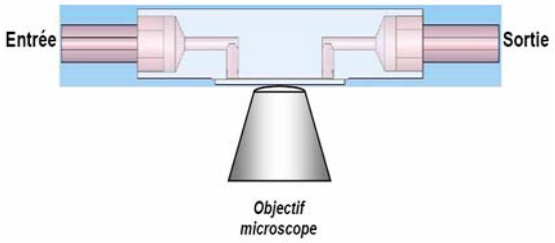


Figure 2 : Représentation Schématique de la chambre micronique d'écoulement cisaillé.

2.4 Expérience de détachement de cellules de *P. Putida* induit par écoulement cisaillé.

L'expérience consiste à appliquer un écoulement cisaillé pouvant entraîner le détachement des cellules bactériennes adhérées sur le support d'adhésion, puis représenter la variation du nombre de cellules restantes en fonction du cisaillement appliqué.

Pour une cellule donnée, le détachement intervient pour des valeurs de la contrainte de cisaillement appliquée supérieure à un seuil.

L'expérience de détachement se déroule selon le protocole suivant:

- Assemblage du système d'écoulement.
- Remplissage de la chambre par une solution (NaCl, $CaCl_2$) de force ionique donnée.
- Injection puis sédimentation de la suspension de cellules bactériennes préalablement préparée.
- Après un temps de contact approprié, on fait une photographie de la surface colonisée pour compter le nombre initial No de cellules adhérées.
- Ensuite on amorce des échelons de débits croissants et après chaque palier, on mesure le nombre de cellules restant fixées. La procédure incrémentale d'augmentation de la contrainte pariétale est appliquée comme le montre la figure 3.

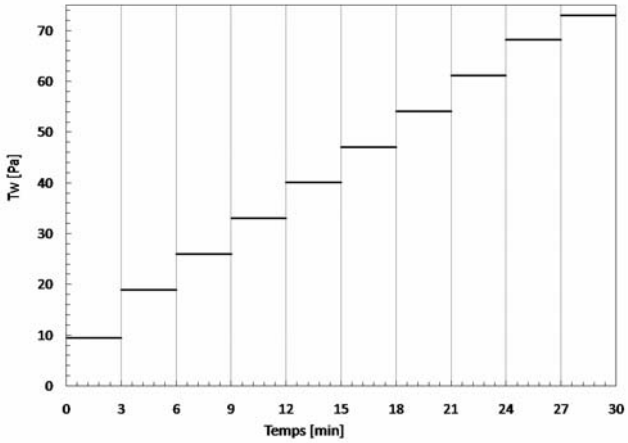


Figure 3 : variation de la contrainte pariétale dans le temps

3 Résultats et Discussion

3.1 Description de l'Hydrodynamique dans la chambre d'écoulement.

Le profil de vitesse théorique est calculé à partir de l'expression de la contrainte de cisaillement à la paroi.

$$Tw = \mu . \frac{du}{dz}_{z=0} = \frac{6\mu Q}{h^2 l} \qquad (1)$$

où µ [Pa.s] est la viscosité dynamique, u [$m.s^{-1}$] la vitesse, Q [$m^3.s^{-1}$] le débit, h [m] l'épaisseur et l [m] la largeur de la chambre. L'intégration de l'équation (1) sur l'épaisseur h donne la solution théorique (2):

$$u(z) = \frac{6Q}{h^3 l} \cdot z(h - z) \qquad (2)$$

La mesure du profil dans la chambre est faite en suivant le déplacement de marqueurs fluorescents avec un microscope optique.

Les profils de vitesse théoriques et expérimentaux sont représentés dans la figure 4 pour 3 débits d'entrée différents (Q1=12,3 µl/min ; Q2=30,9 µl/min et Q3=49,4 µl/min).

Les profils de vitesse suivent la loi de Poiseuille comme le montre la figure 4, la contrainte de cisaillement est partout constante dans cette zone (régime laminaire).

Ces résultats sont en parfait accord avec la simulation numérique du profil de vitesse, effectuée lors de la conception de la chambre d'écoulement.

Cette qualification de l'écoulement est primordiale car elle permet de bien contrôler l'hydrodynamique[6], et ainsi de voir son influence sur les phénomènes d'attachement et de détachement des cellules bactériennes ou des biofilms qu'elles forment au cours du temps.

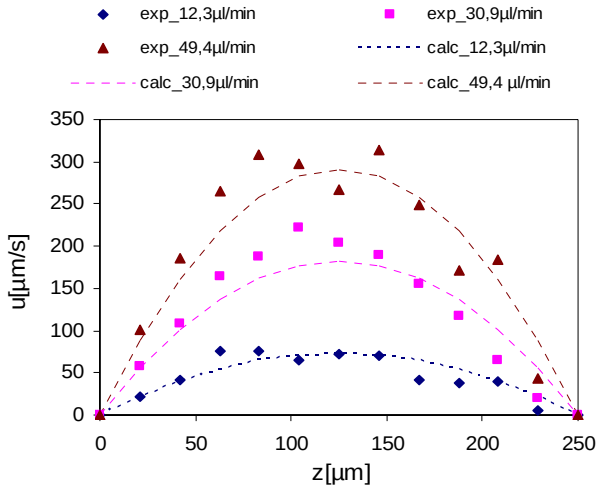


Figure 4 : Evolution du profil des vitesses : les lignes en pointillés sont les vitesses théoriques et les symboles pleins représentent les vitesses expérimentales.

3.2 Effet de la contrainte de cisaillement w.

A partir du protocole de détachement détaillé sur la figure 3 et de la caractérisation des profils de vitesses, la contrainte de cisaillement à la paroi correspondante est calculée (Eq. 1) et représentée dans la figure 5.

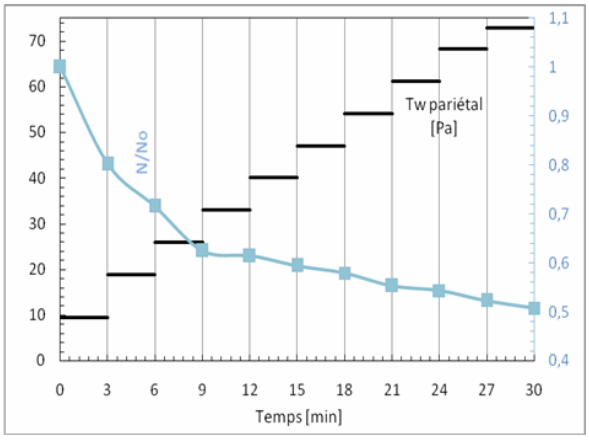


Figure 5 : Variation de la contrainte de cisaillement à la paroi Tw associée à la diminution du nombre de bactéries attachées N/No (No étant le nombre de bactéries attachées initialement).

3.3 Effet du type d'ion sur l'adhésion

Le protocole opératoire est le même que celui décrit à la figure 3. Le détachement est nettement plus rapide dans le NaCl que dans le CaCl2. Cela montre que la valence de l'ion utilisé a une influence sur l'adhésion bactérienne.

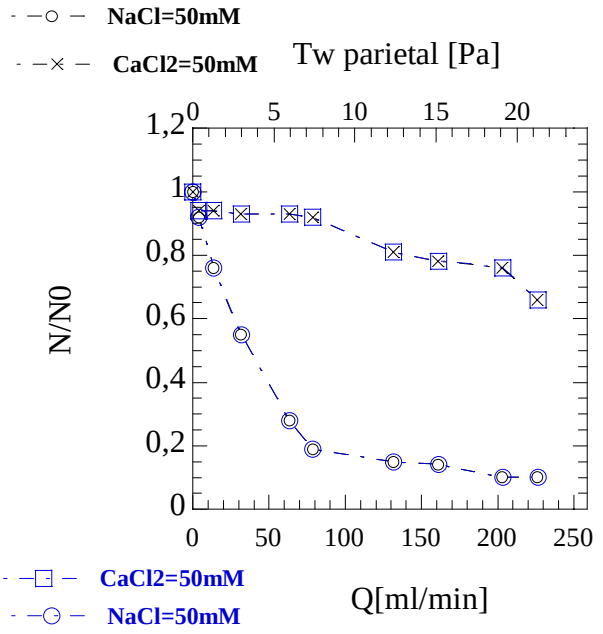


Figure 6 : Influence du type d'ion sur le nombre de bactéries N détachées rapportées au nombre No de bactéries adhérées initialement sur le support.

3.4 Effet de la force ionique sur l'adhésion

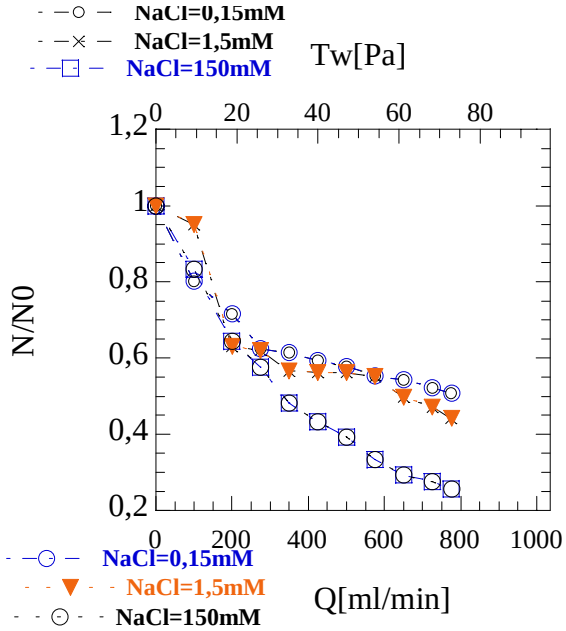


Figure 7 : Effet de la force ionique sur le nombre de bactéries N détachées rapportées au nombre No de bactéries adhérant initialement au support.

La force d'adhésion augmente avec la force ionique. Une explication à cette observation est que la présence des ions Ca^{2+} réduit les répulsions électrostatiques entre le support et la surface des cellules. Cet effet de réduction des couches ioniques semble favoriser l'adhésion notamment par la sécrétion d'exo-polymères ou sous l'effet des forces

attractives de van der Waals pour les très courtes distances.

3.5 Effet du temps de contact initial

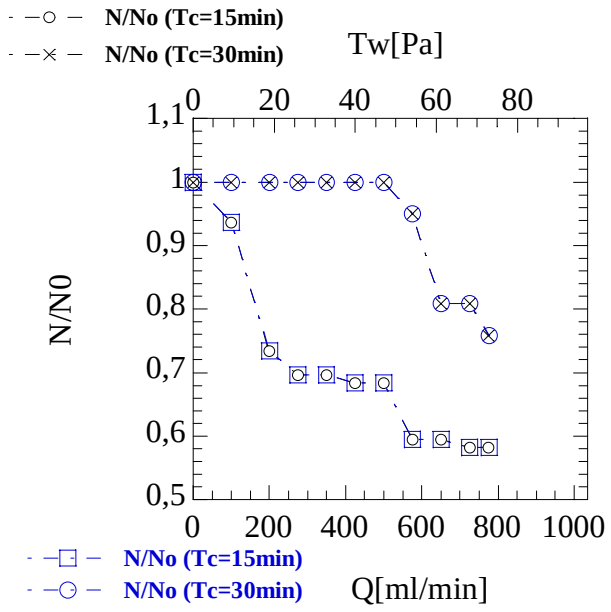


Figure 8 : Effet du temps de contact initial sur l'adhésion de bactéries *Pseudomonas Putida* sur support en verre.

Plus le temps de contact initial est long, plus la force d'adhésion augmente. Cet effet a déjà été mis en évidence sur d'autres types de micro-organismes comme des levures [10]. Au cours du temps de contact, il est ainsi admis que les cellules peuvent sécréter des exo-polymères, appelées adhésines impliquées dans l'adhésion cellulaire.

4 Conclusion

Cette étude avait pour but de décrire le détachement de cellules de *Pseudomonas Putida* à partir d'une surface solide, sous l'effet d'écoulement cisaillé dans une chambre à écoulement cisaillé.

Il a été mis en évidence par une approche locale à l'échelle des micro-organismes que l'adhésion des cellules bactériennes augmente à force ionique croissante. La valence supérieure de l'ion calcium Ca^{2+} par rapport à un ion monovalent (Na^{+}) est aussi un paramètre physico-chimique qui accroit l'adhésion des bactéries sur leur support.

L'augmentation du temps initial de contact sur le support d'adhésion favorise également leur adhésion. Ce phénomène est bien connu et correspond à la sécrétion d'exo-polymères lors du contact des bactéries avec la paroi.

Ces résultats sont importants pour mieux comprendre les phénomènes de colonisation des surfaces et des milieux poreux, en particulier la phase initiale d'adhésion et de détachement des cellules. En effet, cette phase d'adhésion conditionne les premiers instants de croissance d'un biofilm, sa structuration future ainsi que les propriétés rhéologiques du biofilm sous l'influence des forces hydrodynamiques.

Ces résultats obtenus à l'échelle cellulaire locale vont nous permettre de tester des modèles développés à l'échelle des biofiltres dans le but d'améliorer le rendement des procédés de biofiltration des eaux.

5 Références

[1] Garrett T. R. and al., *Progress in Natural Science*, 18, 1049-1056, (2008).

[2] Dunne W. M., *Clin. Microbiol. Rev.*, 15 (2), 155-166 (2002).

[3] Busscher H. J., and van der Mei H. C., *Clin. Microbial. Rev.* 19(1): 127-141 (2006).

[4] Donley R. M., *Emerging infectious diseases*, 8(9), 881-890 (2002).

[5] Bakker *and al., Appl. and Environ. Microbiol*., 69 (10), 6280-6287 (2003).

[6] Gaver D.P., and Kute S.M., *Biophysical Journal*, 75, 721-733 (1998).

[7] Garrett et al. 2008, *Biothecnol. Lett.* 30, 427-433 (2008).

[8] Rochex *et al., Appl Microbiol Biotechnol.*, 65, 727-733 (2003).

[9] Lu *et al., Anal. Chem.*, 76, 5257-5264 (2004).

[10] Castelain M., Pignon F., Piau J.M., Magnin A., Mercier-Bonin M. and Schmitz P., *J. Chem. Phys.*, 127, 135104 (2007).

[Abridged English Version]

The main objective of this study is to describe at micrometric length scale, the detachment of bacterial cell *Pseudomonas putida (*1 x 3 µm) from solid supports, under controlled shear flow. A shear flow chamber was designed and developed in order to realize *in-situ* observations by optical microscopy of biological particles detachments from solid supports. The velocity profile and the corresponding wall shear stresses have been calculated for different values of flow rate and linked directly to the force required to remove bacterial cells from support. It was shown that the adhesion force of cells increases with the ionic strength, the valence of cations and initial contact time.

Key-words: Microrheology, Adhesion, cell, Shear flow cell, Biofiltration

Agrégation et déformation sous écoulement de suspensions concentrées d'érythrocytes.

F. Caton[2], C. Baravian [1], J. Dillet[1], G. Toussaint[3] et P. Flaud[3].

1. LEMTA, CNRS UMR 7563, Nancy, 2. Laboratoire de Rhéologie, CNRS UMR 5520, Grenoble. 3. LMSC, CNRS UMR 7057Paris.

Résumé : Nous présentons dans cette communication l'effet du cisaillement sur la désagrégation, la déformation et l'orientation des érythrocytes humain en conditions quasi physiologiques. Les conditions choisies sont proches du sang total puisque la fraction volumique en érythrocytes est de 40%. Afin de ne pas dépendre de la variabilité biologique, l'agrégabilité et la déformabilité des érythrocytes ont été modifiées en utilisant les techniques habituelles. Au moyen du transport incohérent de lumière, nous avons déterminé simultanément, sous cisaillement, la taille des agrégats ainsi que l'éventuelle déformation et orientation des érythrocytes pour les différents types de suspensions. Nous montrons en particulier que les propriétés microscopiques des globules telles que la rigidité de la membrane ont une influence majeure sur la déformation globale de la suspension alors que d'autres comme leur forme initiale influencent peu cette déformation. Le potentiel de cet instrument en termes de diagnostic est discuté.

Mots-clé : Sang, écoulement, déformation, agrégation, diagnostic.

1. Introduction

Le sang, fluide biologique vital, est un matériau possédant des propriétés mécaniques hors du commun. Cette suspension, bien que contenant environ 50% d'objets en fraction volumique, ont, en conditions circulatoires normales, une viscosité proche de celle de l'eau. Cette propriété remarquable, indispensable pour la distribution d'oxygène à l'organisme, est due en grande partie aux propriétés des érythrocytes (globules rouges) qui, suivant le cisaillement local, peuvent s'agréger et/ou se déformer. Les pathologies associées à des défauts de forme, de déformabilité ou d'agrégabilité des érythrocytes sont généralement sévères.

Pour le diagnostic de pathologies, ces propriétés sont usuellement mesurées par les pertes de charges lors de la filtration du sang total, cette méthode étant peu discriminante. Une méthode plus récente, appelée ektacytométrie, semble beaucoup plus discriminante [1]. Elle mesure par diffraction la déformation sous écoulement des erythrocytes en milieu très dilué (0.2% d'hématocrite) et modifié (osmolarité variable continûment).

Comme le sang total est un milieu concentré et que les objets suspendus ont des tailles de l'ordre du micromètre, il est le siège de diffusion multiple lorsqu'illuminé par un rayonnement, et se prête donc naturellement aux investigations par transport incohérent de lumière. Nous décrirons dans un premier temps les méthodes nous permettant de contrôler la forme, l'agrégabilité et la déformabilité des suspensions concentrées d'érythrocytes. Puis nous montrons comment le transport incohérent de lumière non polarisée nous renseigne sur les propriétés microscopiques des objets en suspension.

2. Système expérimental, méthodes et matériaux.

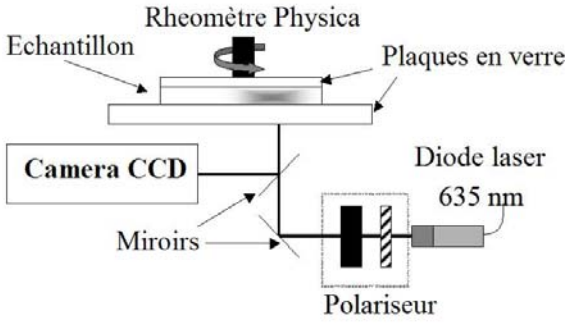


Figure 1 : Système expérimental.

Le système expérimental (figure 1) a été décrit en détail dans Baravian [2] et Dillet [3]. En résumé, une diode laser (632 nm) est focalisée à la surface du matériau étudié, la lumière rétrodiffusée étant collectée par une caméra CCD. Le matériau est cisaillée dans une géométrie plan-plan de 5 cm et d'entrefer 3mm, le plan tournant étant contrôlé par un rhéomètre MCR300, dans une salle climatisée à 25°C. Afin de générer l'équivalent d'une lumière non polarisée, deux polarisation successives circulaires droites et gauches sont envoyées dans le milieux, les images résultantes étant ensuite additionnées [3]. Les expériences ont été réalisées sur des échantillons de sang humain, à des concentrations quasi-physiologiques aux propréités modifiées. Cinq types d'échantillons ont été fabriqués [2]:

nom	Aggrégeant	durci	Forme

D	Non	non	Discoïde
DA	Oui	non	Discoïde
DH	Non	oui	Discoïde
S	Non	non	Spheroïde
SH	Non	oui	Spheroïde

3. Transport Incohérent de Lumière Non Polarisée dans une suspension de discoïdes.

3.1 Indice de réfraction moyen des erythrocytes.

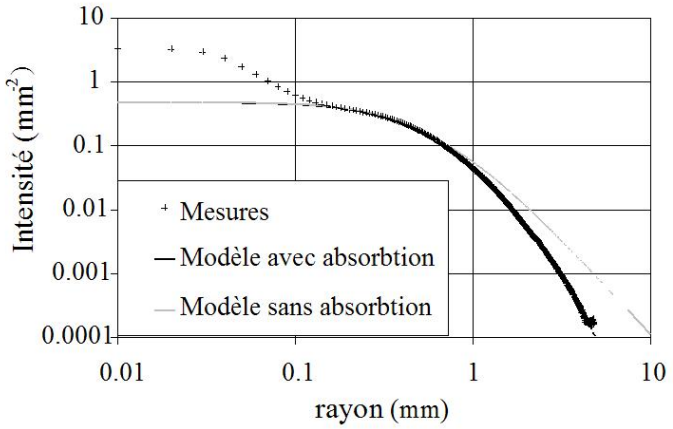


Figure 2 : Distribution radiale de lumière rétrodiffusée. Echantillon non aggrégeant au repos. Le modèle avec absorbtion est confondu avec les données pour r>0.1mm

Un échantillon de discoïdes non aggrégeants (D), au repos, montre une image qui ne présente pas d'anisotropie, en accord avec les travaux sur les suspensions d'objets de faible anisotropie [4,5]. Après intégration angulaire, la courbe obtenue (e.g. figure 2) peut être ajustée en utilisant un modèle prenant en compte l'absorbance du milieu [2], donnant une longueur d'absorbtion de 14mm et une longueur de décorrélation de 0.422mm. A partir de cette longueur de corrélation, la fraction volumique étant connue, on peut, grâce à la théorie de Mie, soit déterminer le volume moyen des erythrocytes, soit leur indice de réfraction. Or, le volume normal des erythrocytes est très bien connu: Ve=92±9 μm^3 [6], soit un rayon sphérique effectif moyen de 2.7µm. Dans un premier temps, on calcule l'évolution de la longueur de décorrélation avec l'indice de réfraction pour une taille de 2.7µm, puis, nous l'inversons pour obtenir l'évolution de l'indice en fonction de la longueur de décorrélation pour cette taille de 2.7µm. Pour la longueur de décorrélation mesurée (0.422mm), on obtient un indice de ne=1.395, en parfait accord avec les mesures récentes ne=1.394±0.008 [7]. Cette mesure va nous permettre de déduire la taille des objets en suspension sous cisaillement.

3.2 Cisaillement et aggrégation.

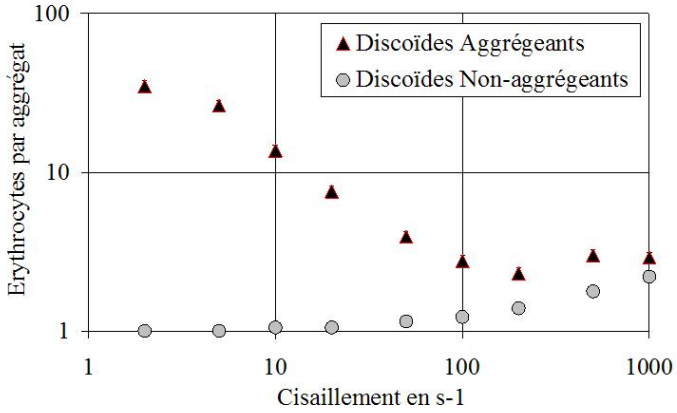


Figure 3 : Evolution du nombre d'érythrocyte par agrégat en fonction du cisaillement appliqué.

Une rampe de cisaillement a été appliquée à un échantillon de discoïdes agrégeant (DA) et à un échantillon non agrégeant (D). Connaissant maintenant l'indice de réfraction des érythrocytes, nous pouvons déduire des mesures de longueur de décorrelation le rayon effectif moyen des agrégats, et donc le nombre d'érythrocytes par agrégat (figure 3). Comme attendu pour l'échantillon agrégeant, le nombre d'érythrocytes par agrégat est de plusieurs dizaines, et décroit fortement avec le cisaillement. De même l'échantillon non agrégeant ne montre pas d'agrégats à cisaillement faible. De façon *a priori* surprenante, le volume des objets semble augmenter avec le cisaillement pour cet échantillon, et pour les cisaillements élevés dans le cas de l'échantillon agrégeant. Mais, pour ces cisaillements, l'image obtenue n'est plus isotrope.

3.3 Cisaillement et déformation des érythrocytes.

La figure 4a) montre l'évolution des images de lumière (non polarisée) rétrodiffusée en fonction du cisaillement, sur une suspension de discoïdes non agrégeants (échantillon D). On observe une déformation progressive de l'image avec le cisaillement, observation beaucoup plus évidente si on soustrait à chaque image l'image obtenue à $10s^{-1}$. Les lobes négatifs définissent l'axe de déformation. L'image en papillon qui apparaît ne doit pas être confondue avec les images similaires obtenues en lumière polarisée. Ici, c'est l'élément M11 de la matrice de Mueller qui est observé. Comme cet élément représente uniquement l'énergie, il est indépendant des effets de polarisation [2]. Sur les images originales (4a), cette anisotropie apparaît commune oscillation de l'intensité avec la position angulaire. Nous définissons l'index d'anisotropie comme le rapport entre l'amplitude de ces oscillations et leur valeur moyenne, mesures effectuées à la position radiale correspondant à la longueur de transport. Cette définition est absolue car elle n'utilise pas de soustraction d'image.

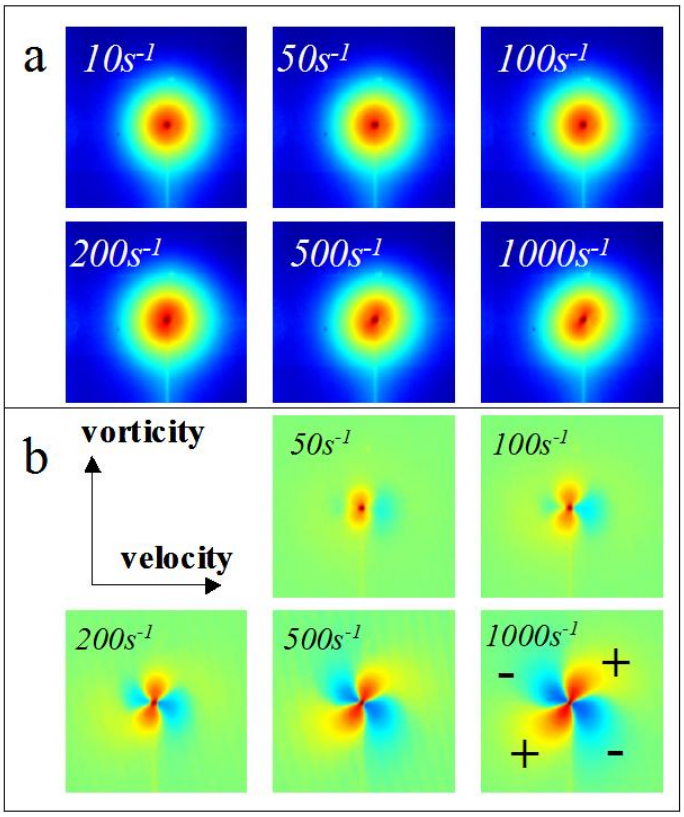


Figure 4 : a) Images brutes de lumière non polarisée rétrodiffusée. b) Différence d'image avec l'image de référence prise à $10s^{-1}$ Echantillon D.

Figure 5, l'évolution de ce paramètre d'anisotropie en fonction de la contrainte appliquée est tracé pour les 5 suspensions considérées. On observe que les suspensions d'objets durcis ne présentent pas d'anisotropie mesurable. En d'autres termes, le développement d'une anisotropie optique est une conséquence de la déformabilité.

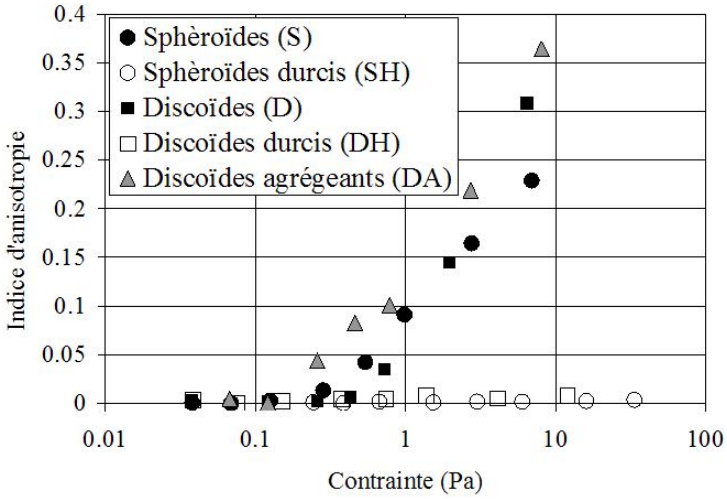


Figure 5 : Indice d'anisotropie des différentes suspensions d'erythrocytes en fonction de la contrainte appliquée.

Géométriquement, cette anisotropie ne peut être due qu'à une anisotropie des objets d'axe principal perpendiculaire au plan d'observation, donc à un étirement dans le plan de cisaillement. D'autre part, puisque des objets anisotropes non orientés donnent une distribution d'intensité isotrope, l'anisotropie optique mesurée est due à une déformation *et* une orientation globale des érythrocytes. Ce lien entre anisotropie et déformation a récemment été quantifié [5]. Par ailleurs le fait qu'aucune anisotropie optique ne soit mesurée dans le cas des érythrocytes durcis montre qu'ils sont soit en tumbling, soit orientés dans le plan de cisaillement. Dans ce cas, les disques apparaissent comme circulaires et aucune anisotropie optique n'est mesurée. Enfin, on observe une déformation dès 0.2 Pa, ce qui correspond à un cisaillement de $10s^{-1}$ sur la figure 3. L'augmentation du volume observée sur cette figure va donc de pair avec la déformation des globules. Cet effet d'augmentation du volume est bien réel puisqu'il a déjà été observé dans d'autres circonstances, en particulier lors du passage d'érythrocytes dans des micro-tubules.

4. Conclusion

En conclusion l'analyse de la de lumière incohérente non polarisée rétrodiffusée par des suspensions concentrées d'érythrocytes montre que l'on peut quantifier en condition quasi physiologiques de nombreuses propriétés importantes de ces cellules. Tout d'abord, nous avons confirmé avec grande précision l'indice de réfraction d'érythrocytes normaux aisni qu'une mesure de l'agrégabilité des suspensions étudiées ainsi que de leur déformabilité.

Ces résultats indiquent que cette technique pourrait s'appliquer sur du sang total, sans modifications. Mieux, en utilisant cette méthode en géométrie de Couette, on pourrait également déterminer la forme des érythrocytes, permettant une caractérisation morphologique complète et donc potentiellement un diagnostic de pathologies communes du sang comme les stomato et xéro-cytoses (volume anormal des érythrocytes), la sphérocytose ou encore la drépanocytose (membrane rigide) qui est la maladie génétique la plus courante en europe.

Bibliographie.

[1] Shin et al. *J. Bios.* 20 1291–1297 (2005).
[2] Baravian et al. *Phys Rev.* E 76 011409 (2007).
[3] Dillet et al. *App. Optics* 45 19 (2006).
[4] Khairullina et al. Zh. Prikl. Spekt., 19 (3), 340 (1973).
[5] Moumini et Baravian, JQSRT 110 1545–1565 (2009).
[6] Lewis et al. *Dacie and Lewis practical haematology* (Churchill livingstone)
[7] Rappaz et al. SPIE IOSE Opt. Diag. Sens (2007).

Expérience et modélisation de la déformation d'une gouttelette sous cisaillement sinusoïdal à fortes amplitudes

L. Benyahia et S. Assighaou

Université du Maine, Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI), UMR Université du Main-CNRS 6120, Avenue O. Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

Résumé : Nous avons étudié la déformation d'une gouttelette newtonienne de polyuréthane (PU) isolée dans une matrice newtonienne de polydiméthylsiloxane (PDMS) soumise à un cisaillement sinusoïdal de fortes amplitudes (LAOS). Quand l'amplitude de la déformation augmente, les oscillations de forme de la gouttelette, déphasées par rapport à celles de la matrice, s'effectuent autour d'une morphologie qui ressemble davantage à un diamant érodé qu'à une sphère. L'évolution qualitative et quantitative de la forme de la gouttelette, au cours des oscillations, est expliquée par la superposition de la relaxation de la goutte et le suivit d'une déformation affine. La confrontation du modèle proposé avec les résultats expérimentaux met en évidence que le comportement de la goutte lors d'oscillations est lié à un temps adimensionnel égal au produit du temps capillaire apparent et la fréquence des oscillations.

Mots-clé : Goutte, déformation, oscillation, LAOS.

1. Introduction

Les propriétés rhéologiques des mélanges de polymères sont reliées à celles des constituants initiaux et à la morphologie résultant du procédé d'obtention. Le modèle le plus simple pour comprendre le lien entre rhéologie et morphologie est de considérer la déformation d'une goutte isolée dans une phase continue. Pour décrire l'anisotropie de forme de la goutte sous déformation, Taylor [1, 2] a introduit un facteur sans dimension D=(L-B)/(L+B) où L et B représentant respectivement le grand et le petit axe de l'ellipse (Fig. 1).

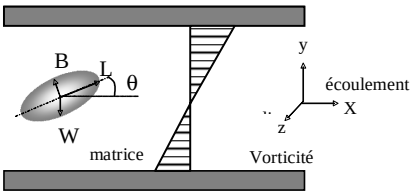


Fig. 1 Schéma d'une goutte, avec ses dimensions caractéristiques, sous cisaillement

D est, par la suite, relié au nombre capillaire $Ca=(r_0\eta_m\dot{\gamma}/\Gamma)$ et au rapport de viscosité $K=(\eta_d/\eta_m)$. η_d et η_m représentent respectivement la viscosité de la goutte et de la matrice, r_0 le rayon initial de la goutte, Γ la tension interfaciale et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement. Si les travaux concernant des gouttes newtoniennes dans des matrices newtoniennes sont largement décrits dans la littérature [3-5], notamment en ce qui concerne la déformation et la rupture dans des champs d'écoulement simple, les expériences sous cisaillement sinusoïdal n'ont fait l'objet que de très peu d'études, pour des fréquences f et des amplitudes γ_0 relativement réduites. Wannaborworn et al. [6] ont observé que, pour de fortes γ_0, la goutte n'oscille pas autour d'une forme sphérique, et la rupture se fait à un Ca apparent supérieur au Ca à $\dot{\gamma}$ constant. Cavallo et al. [7] puis Guido et al [8] ont obtenu des résultats similaires mais ont constaté que, dans le cas de LAOS, les oscillations de la goutte présentent une asymétrie interprétée comme la conséquence des harmoniques liées aux modes propres de vibrations de la goutte.

Dans ce travail, nous proposons d'étudier la morphologie d'une goutte isolée de PU dans une matrice newtonienne de PDMS sous sollicitation sinusoïdale ($\gamma(t)=\gamma_0\sin(2\pi ft)$) sur une large gamme de γ_0, de f et de K. La déformation de la goutte est présentée avec des considérations en lois d'échelles mettant en évidence un comportement universel ; puis une modélisation basée sur les mécanismes d'écoulement est proposée.

2. Partie expérimentale

Deux liquides ont été utilisés : un PDMS (48V30000 de Rhodia, η_m = 32.2 Pa.s.) pour la phase matrice et un PU pour la phase dispersée. Les deux polymères sont des liquides newtoniens et transparents à température ambiante. Ils sont incompatibles (tension interfaciale Γ= 4.5mN/m à 23°C) et ont des densités quasi identiques ce qui rend la sédimentation négligeable à l'échelle du temps de l'expérience. Les indices de réfraction des deux phases sont suffisamment différents, offrant ainsi un bon contraste optique pour les observations.

Les polyuréthanes ont été obtenus par polycondensation de l'hexaméthylène diisocyanate (HMDI) avec un polyol

oxypropylé (poly(oxypropylène)diol) conduisant à des structures linéaires selon le protocole décrit en [9]. En modifiant le rapport stœchiométrique des fonctions isocyanates sur les fonctions alcools, nous pouvons moduler la viscosité du PU. Ainsi, une large gamme de K=[0.01-4.09] a été couverte.

La visualisation des morphologies de la goutte sous cisaillement se fait à l'aide d'un appareil de cisaillement contrarotatif développé au sein du laboratoire PCI. Le système permet d'étudier l'évolution de la goutte dans les deux plans vitesse-taux de cisaillement et vitesse-vorticité (Fig. 1). Plus de détails sur la conception et les performances de l'appareil sont décrits dans les références [10, 11].

3. Résultats

Au démarrage de l'écoulement, la goutte, initialement sphérique, se déforme et s'oriente progressivement dans l'écoulement. La goutte s'allonge dans la direction de l'écoulement et se contracte dans les deux autres directions. Dans le cas des faibles déformations, la goutte redevient sphérique autour de $\gamma(t)=0$ conformément aux observations de Carvallo et al. [12]. Pour les grandes déformations, la goutte ne reprend jamais sa forme sphérique pendant les oscillations. Les observations, le long de l'axe de la vorticité, montrent que la morphologie de la goutte au voisinage de $\gamma(t)=0$ est proche d'un diamant (temps $\mathbf{t_1}$, $\mathbf{t_3}$, $\mathbf{t_5}$ sur la Fig. 2 et 3). Les observations, le long de l'axe du gradient, montrent des formes plutôt elliptiques. Cette forme particulière a également été observée par Hayashi et al. [13] après un double saut de déformation dans deux directions opposées.

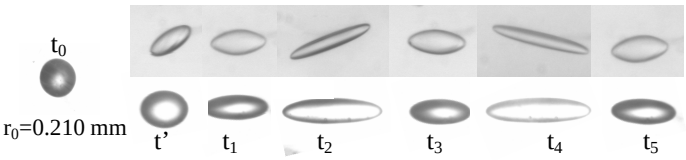


Fig. 2 : Images d'une goutte de PU dans matrice PDMS (f = 0.1 Hz, γ_0 = 2, K=0.34). Haut : plan vitesse/taux de cisaillement. Bas : plan vitesse/vorticité.

La dimension principale de la goutte L, normalisée par $2r_0$ et désignée par λ_L, est une fonction périodique du temps (Fig. 4) dont la période est deux fois plus petite que $\gamma(t)$. On distingue un régime stationnaire précédé par un régime transitoire, qui dure une période égale à l'inverse de la fréquence de $\gamma(t)$. Cavallo et al. [12] ont reporté un résultat similaire pour une goutte de PIB dans du PDMS avec K=1.

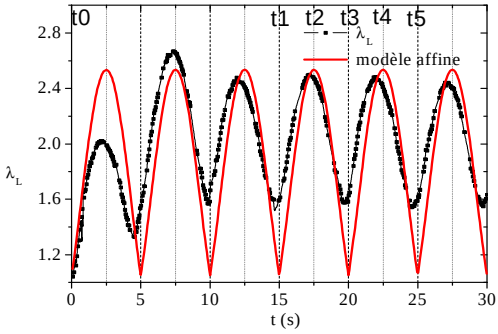


Fig. 3: Evolution temporelle du taux d'allongement λ_L pour une goutte de PU dans du PDMS (f= 0.1Hz, γ_0= 2 et K= 0.34). La courbe continue représente la déformation affine représentée par Eq. 1

Dans le régime stationnaire, $\lambda_L(t)$ suit de très près la déformation de la matrice, dîte affine (courbe continue sur Fig. 3 correspondant à Eq. 1 [14]).

$$\lambda_1(t)=\sqrt{1+\frac{\gamma^2(t)}{2}+\frac{\gamma(t)}{2}\sqrt{4+\gamma^2(t)}} \qquad (1)$$

Cependant, $\lambda_L(t)$ montre trois différences essentielles avec la prédiction du modèle affine : 1) un déphasage (Δ_L) persistant et constant pendant toutes les oscillations ; 2) un maximum (λ_{Lmax}) légèrement plus faible que si la goutte avait suivi de façon affine les déplacements de la matrice ; 3) un minimum (λ_{Lmin}) naturellement différent de 1, car la goutte n'a pas le temps de relaxer entièrement sa forme pendant les sollicitations. La différence entre les extremums de λ_L représente l'amplitude (λ_{Lamp}) des oscillations de la goutte.

λ_{Lmax} est tracé en fonction de λ_1 pour différents K et γ_0. Le comportement est semblable à celui rencontré dans le cas d'une test de relaxation, après un saut de déformation. λ_{Lmax} s'exprime donc simplement en fonction de λ_1 [15].

$$\lambda_{L\max} = p(\lambda_1 - 1) + 1 \qquad (2)$$

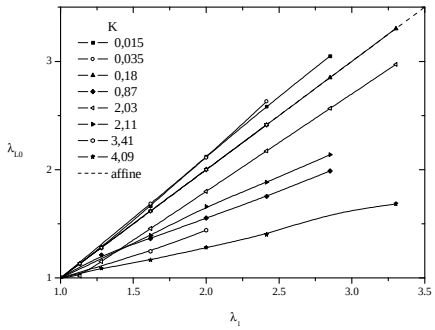


Fig. 4 Variation λ_{Lmax} en fonction de λ_1 d'une goutte de PU dans du PDMS durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz

4. Modèle

Le modèle que nous proposons dérive du modèle affine et rendra compte de 3 différences décrites plus haut. On considère que le comportement de la goutte résulte d'une rétraction possible de sa forme lors des oscillations tout en essayant de suivre de façon affine le déplacement de la matrice. On écrira :

$$\lambda_L(t) = \lambda_{L\max} - \lambda_{Lamp} F(t+\Delta_L) \qquad (3)$$

La fonction F(t) doit 1) rendre compte de la rétraction de la goutte pendant les oscillations et 2) avoir une forme mathématique proche de la prédiction du modèle affine. Une expression simple peut être une fonction linéaire qui dépendrait de λ_1 et satisferait les deux conditions suivantes : à λ_{max} : F(t) = 0 et à λ_{min} : F(t) = 1.

$$F(t) = \frac{[\lambda_{L\max} - \lambda_1(t+\Delta_L)]}{\lambda_{L\max} - 1} \qquad (4)$$

Le déphasage Δ_L est introduit dans l'expression de γ(t).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin[2\pi f(t+\Delta_L)] \qquad (5)$$

Finalement, on suppose que λ_{Lamp} est déterminée par la phase de relaxation. On écrirait donc :

$$\lambda_{Lamp} = \lambda_{L\max}(1_G(t_c)) \qquad (6)$$

G(t) est la fonction de relaxation de forme de la goutte et t_c la durée pendant laquelle la goutte a pu relaxer. L'expression de G(t) dépend de l'amplitude initiale de la goutte [16].

$$\begin{aligned} &\text{Grandes déformations}: \ln(\lambda_L) \propto -\frac{t}{\tau_1} \\ &\text{Petites déformations}: \ln(\lambda_L) \propto e^{-\frac{t}{\tau_2}} \end{aligned} \qquad (7)$$

τ_1 et τ_2 sont les temps caractéristiques de la relaxation de la goutte, respectivement à fortes et faibles déformations. En particulier, τ_1 et τ_2 suivent la prédiction du modèle d'Oldroyd [17] et τ_1=4.4τ_2 pour toutes les amplitudes de déformation et tous les rapports de viscosité K [16].

Finalement, L'expression de λ_L devient, pour les fortes déformations :

$$\lambda_L(t) = p_1\left[\lambda_{1\max}\left[1-\left(1-e^{-\frac{t_c}{\tau_1}}\right)\frac{\lambda_{1\max}-\lambda_1(t,\Delta_L)}{\lambda_1-1}\right]-1\right]+1 \qquad (8)$$

et pour les faibles déformations :

$$\lambda_1(t) = p_1\left[\lambda_{1\max}\left[1-\left(1-\exp\left(\exp\frac{-t_c}{\tau_2}\right)\right)\frac{\lambda_{1\max}-\lambda_1(t+\Delta_L)}{\lambda_{1\max}-1}\right]-1\right]+1 \qquad (9)$$

5. Discussion

Il apparaît que l'expression de λ_L dépend de trois variables d'ajustement : t_c, Δ_L et p_1. Fig. 5 montre un exemple d'ajustement et permet de constater la bonne cohérence entre le modèle et les données expérimentales, tout au moins au niveau du régime stationnaire. La question est alors de savoir quel sens physique véhiculent ces variables et comment peut-on les prédire ? Et quels effets auront les paramètres de l'expérience (γ_0, f et K) sur ces variables ?

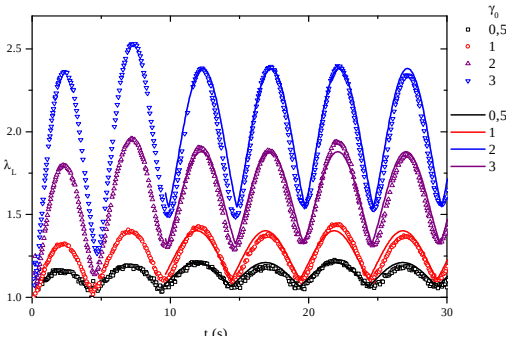


Fig. 5 Variation temporelle de λ_L d'une goutte de PU dans du PDMS (K=2,11, f=0,1 Hz.). Les lignes continues représentent la prédiction du présent modèle (Eq. 8 et 9).

5.1 Effet de γ_0, f et K sur p

Le comportement de λ_{Lmax} en fonction de λ_1 (Fig. 4) est semblable à la réponse d'une goutte suite à un saut de déformation. Dans ce cas, p est relié à K par la relation suivante [1, 2, 15]:

$$p = \frac{3}{4}\frac{5}{2K+3} \qquad (10)$$

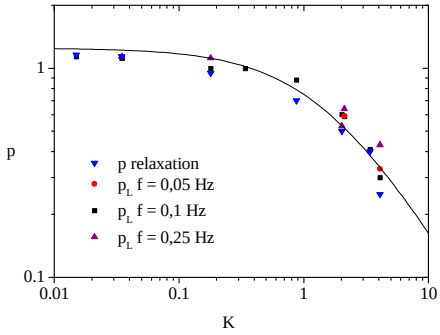


Fig. 6 Variation de p avec K pour une goutte de PU dans du PDMS lors des oscillations et lors d'un saut de déformation. La courbe continue représente l'ajustement des points expérimentaux par l'expression de Eq. 10.

P est relativement constant en-dessous de K=1 puis diminue rapidement quand K augmente. Ce qui est assez prévisible : plus la goutte est visqueuse par rapport à la matrice plus il est difficile de la déformer dans l'écoulement par la même amplitude γ_0. Par ailleurs, p est

3/4 plus faible que la prédiction de Taylor [1, 2]et Delaby et al. [15]. Ce résultat est discuté dans [18].

5.2 Effets de γ_0, f et K sur Δ_L

Le déphasage Δ_L est tracé dans la Fig. 7. Δ_L décroît et tend vers 0 lorsque γ_0 ou f augmentent. Ce résultat est attendu, car plus γ_0 ou f augmentent, plus le taux de cisaillement apparent ($2\pi\gamma_0 f$) s'accroît. Le temps de relaxation caractéristique de la goutte ne lui permet plus de relaxer et donc de suivre de façon affine la déformation de la matrice. C'est, en quelque sorte, la mesure macroscopique de la viscoélasticité de la goutte. Il serait donc pertinent de comparer Δ_L à f, plus exactement $\omega=2\pi f$. Le produit donne un nombre adimensionnel qui est comparé au Ca apparent (voir Fig. 7).

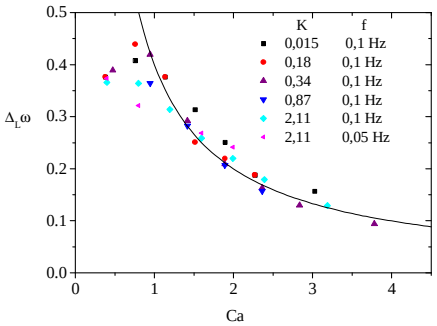


Fig. 7 Variation de Δ_L pour différents rapports de viscosité K d'une goutte de PU dans du PDMS durant des oscillations

Indépendamment de K et de f, les données se trouvent réunies autour de la même courbe.

$$\Delta_L \omega \propto \frac{1}{Ca} \qquad (11)$$

5.3 Effets de γ_0, f et de K sur t_c

t_c est porté en fonction de Ca/ω en Fig. 8. Ca/ϕ est le temps de l'expérience. t_c tend vers 0 pour les faibles déformations et augmente ensuite avec γ_0. tc paraît proportionnel à Ca/ω et ce, quelque soit K.

$$t_c \propto \frac{Ca}{\omega} \qquad (12)$$

6. Conclusion

Nous venons d'étudier le comportement d'une goutte isolée de PU dans une matrice de PDMS lors de cisaillements de faibles et de fortes amplitudes. Aux grandes déformations, la goutte oscille autour d'une forme en diamant à bouts arrondis, et ne repasse jamais par sa forme sphérique. Ce résultat est expliqué par la superposition de la relaxation de la goutte tout en suivant de façon affine la déformation de la matrice. Le modèle proposé a permit d'ajuster les résultats expérimentaux dans le régime stationnaire et de suggérer une analyse en lois d'échelles, qui a révélé un comportement universel de gouttes newtoniennes en oscillation dans une matrice incompatible newtonienne.

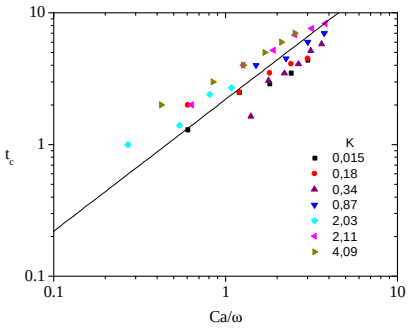


Fig. 8 Variation de t_c lors des oscillations d'une goutte de PU dans du PDMS (f= 0,1 et 0,4 Hz)

7. Références

[1] Taylor, G.I., Proc. R. Soc. London, Ser. A 138 (1932) 41-48.
[2] Taylor, G.I., Proc. R. Soc. London, Ser. A 146 (1934) 201-523.
[3] Grace, H.P., Chem. Eng. Commun. 14 (1982) 225-227.
[4] Rallison, J.M., Annu. Rev. Fluid Mech. 16 (1984) 45-66.
[5] Stone, H.A., Annu. Rev. Fluid Mech. 26 (1994) 95-102.
[6] Wannaborworn, S., Mackley, M.R., Renardy, Y., J. Rheol. 46 (2002) 1279-1293.
[7] Cavallo, R., Guido, S., Simeone, M., Rheol acta 42 (2003) 1-9.
[8] Guido, S., Grosso, M., Maffettone, P.L., Rheol. Acta 43 (2004) 575-583.
[9] Prochazka, F., Nicolai, T., Durand, D., Macromolecules 33 (2000) 1703-1709.
[10] Assighaou, S., Comportement sous grandes déformations de gouttelettes de polymères dans une matrice newtonienne, Université du Maine, 2006.
[11] Assighaou, S., Benyahia, L., Du, G.P.-L., Rhéologie 11 (2007) 45-55.
[12] Cavallo, R., Guido, S., Simeone, M., Rheol. Acta 42 (2003) 1-9.
[13] Hayashi, R., Takahashi, M., Kajihara, T., Yamane, H., J. Rheol. 45 (2001) 627-639.
[14] Jansseune, T., Vinckier, I., Moldenaers, P., Mewis, J., J. Non-Newtonian Fluid Mech. 99 (2001) 167-181.
[15] Delaby, I., Ernst, B., Germain, Y., Muller, R., J. Rheol. 38 (1994) 1705-1720.
[16] Assighaou, S., Benyahia, L., Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, 77 (2008) 036305.
[17] Oldroyd, J.G., Proc. R. Soc. London, Ser. A 218 (1953) 122-132.
[18] Assighaou, S., Benyahia, L., Rheol. Acta (Accepted) (2009).

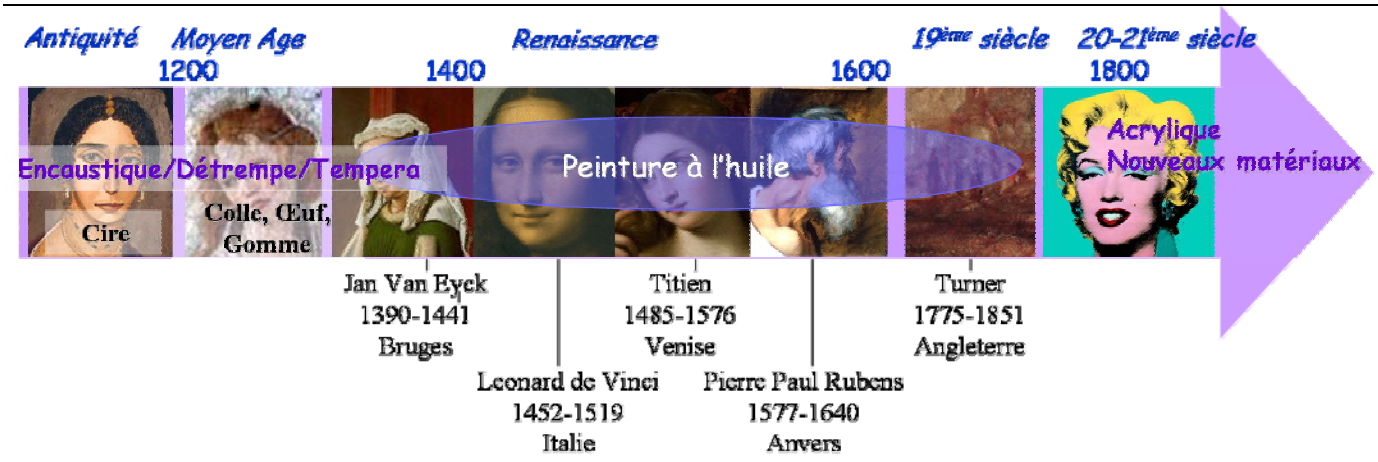
Evolution des propriétés rhéologiques des médiums et liants pour la peinture à l'huile à partir de la Renaissance

L. de Viguerie[1], G. Ducouret[2], F. Lequeux[2], T. Moutard-Martin[3], P. Walter[1]

(1) Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, CNRS UMR171, Palais du Louvre, 14 Quai François Mitterrand, 75001 Paris, France
(2) Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et Milieux dispersés, ESPCI-CNRS UMR 7615, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France
(3) Artiste

Résumé : Les premières recettes de liants et mediums pour la peinture à l'huile en Europe, retrouvées dans la littérature à partir du XVe siècle, indiquent l'utilisation d'huile, de résines, et d'essence. Sur la base d'une étude rhéologique approfondie de préparations que nous avons reconstituées à partir des recettes de la Renaissance à nos jours, nous avons suivi l'évolution de la composition des formulations au cours des siècles. Nous avons corrélé les propriétés rhéologiques des peintures de Van Eyck à Rubens à leur rendu visuel (présence de coulures, traces de doigts ou de pinceaux…). Enfin, les critères définis par l'industrie ont été utilisés pour la formulation des peintures comme autant d'indices pour retrouver les recettes utilisées par les peintres des siècles passés.

Mots-clé : Peinture à l'huile, traces de pinceau, étalement, glacis.



1. Introduction

Les premières études scientifiques de la *Joconde* au début des années 50 ont mis en évidence que « *Léonard de Vinci utilisait des pigments très finement broyés en suspension dans un véhicule lisse, transparent, qui s'est solidifié sans laisser apparaître les traces du pinceau ni la forme de la touche* ».
« *Sa technique défie les méthodes d'analyse* » sera la conclusion de cette étude, suite à ces observations et au manque de lisibilité de la radiographie. Et pourtant ce type d'observations sur le rendu de l'œuvre donne des indications sur la matière picturale utilisée. L'aspect final de l'œuvre dépend des propriétés rhéologiques, elles-mêmes fonction de la formulation de la peinture.

D'un peintre à l'autre, le rendu est différent : l'artiste choisit de révéler ou non des traces de son travail. L'observation de détails d'œuvres, présentés sur les figures 1 et 2, révèle clairement un rendu de la touche, une matière différente. Chez Léonard de Vinci ou Marco d'Oggiono (début du XVIe siècle) le rendu est parfaitement lisse ; au contraire de chez Rubens (1577-1640) ou Jan Lievens (1607-1674), un siècle plus tard, pour lesquels les traces de pinceau sont nettement visibles dans la peinture. Elles semblent d'ailleurs voulues par le peintre, qui créée de cette façon mouvements et volumes.

Quelles sont les propriétés de la peinture qui permettent de tels rendus après application et quelles formulations permettraient de les atteindre?

Figure 1 : Détails de : *Saint Jean Baptiste* (gauche) de Léonard de Vinci (1452-1519) ; *Tête de vieillard* (droite) de Rubens (1577-1640)

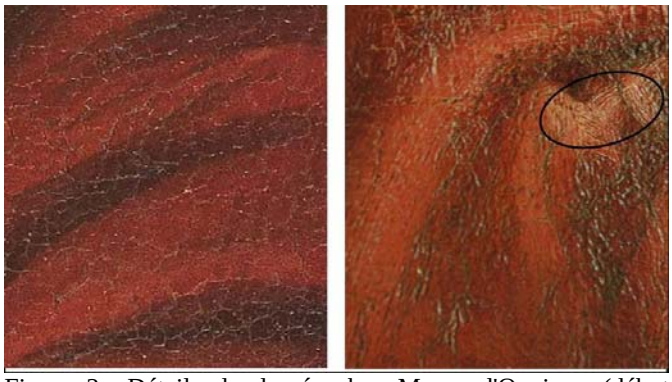


Figure 2 : Détails de drapés chez Marco d'Oggiono (début XVIe siècle), à gauche et Jan Lievens (1607-1674) à droite. Les traces de pinceau y ont été entourées pour faciliter leur repérage.

Nous proposons de reconstituer certaines recettes de peinture, et en particulier de liants, afin d'en comparer les propriétés. Nous nous baserons sur la méthodologie développée par l'industrie des peintures de façon à interpréter les propriétés de nos mélanges du point de vue de l'aspect final des films après application. Nous nous intéresserons tout d'abord aux pratiques de la Renaissance et en particulier à la technique de Léonard de Vinci, puis décrirons qualitativement l'évolution des liants à partir de celui-ci et enfin détaillerons les caractéristiques d'une formulation du XIXe siècle.

2. Peinture à l'huile et glacis à la Renaissance

2.1 La technique des glacis

La Renaissance est une période de grande effervescence artistique. De nombreux peintres recherchent en effet de nouvelles techniques pour améliorer les propriétés visuelles et de conservation de leurs œuvres. La technique des glacis est issue de cette recherche : la superposition de ces fines couches de peintures translucides permet de créer des effets de profondeur et de volume [1]. Cette technique est initiée par les peintres flamands et est ensuite reprise en Italie. Léonard de Vinci lui doit en partie la réalisation de son fameux effet de '*sfumato*' : effet vaporeux '*sans lignes, ni contours, à la façon de la fumée*'. Par la superposition de glacis, composés d'un pigment sombre et très riches en liant organique, il estompe les contours et fond les ombres comme une fumée. La composition des glacis, tant chez Van Eyck que chez Léonard de Vinci est encore assez mal connue.

2.2 Rendu des œuvres et propriétés rhéologiques des glacis

Pendant la Renaissance, le peintre recherche un rendu final parfait sans traces de pinceau. Les glacis de **Van Eyck** (1390-1441) en sont une illustration parfaite. Certains peintres et historiens voient dans sa réussite la superposition d'un grand nombre de glacis obtenus par un mélange d'huile épaissie et d'une quantité suffisamment importante d'essence (qui pourrait être de l'essence d'aspic) pour fluidifier la pâte et permettre le nivellement de la surface. Dans les œuvres les plus anciennes de **Léonard de Vinci**, des traces de doigts sont visibles (par exemple sur la '*Ginevra de Benci*', 1474 [2]). La matière alors utilisée par Léonard a dû être de composition différentes de celle des flamands, plus épaisse et collante. Ses recettes ont ensuite évolué puisque les œuvres de sa maturité ne montrent plus de trace du travail de la peinture. Les propriétés des glacis des œuvres les plus tardives de Léonard de Vinci ont permis la perfection du rendu obtenu. Aucune trace de pinceau ni coulure n'est visible indiquant des propriétés rhéologiques remarquables.

2..3 Critères rhéologiques

D'après les critères définis par l'industrie de la peinture (automobiles, bâtiments…), le nivellement des traces de pinceau est obtenu pour une peinture dont la viscosité est inférieure à 0,2 - 0,3 Pa.s pour des taux de cisaillement faibles (de 10^{-2} à 10^{-1} s^{-1}) et des seuils d'écoulement nuls ou très faibles [3]. Pour permettre le nivellement complet de la surface, obtenu par Léonard, des formulations newtoniennes de faible viscosité ou légèrement

rhéofluidifiantes ont dû être utilisées. Il faut aussi considérer les propriétés d'application de la peinture : si la viscosité est inférieure à 0,5 Pa.s pour des taux de cisaillement élevés (autour de 500 s^{-1}), la peinture s'étale facilement sous l'action du pinceau.

2.3 Reconstitution des glacis de Léonard de Vinci

La reconstitution des recettes de glacis n'a pu être réalisée qu'après une étude approfondie des différents traités et ouvrages du XIIe au XXe siècle. Trois types de documents ont été utilisés :

- Les traités de peinture et livres de recettes anciens (datés entre le XIIe et le XVIIe siècle) ;
- les traités plus récents du XIXe siècle, et début du XXe, dont les auteurs sont à la recherche 'des secrets des maitres anciens';
- enfin, les formulations de l'industrie moderne de peinture artistique et les pratiques des copistes et artistes contemporains.

Malgré la grande diversité des recettes de liants retrouvées, aucune recette de glacis n'apparaît comme telle. De plus certaines recettes sont assez imprécises ou paraissent erronées. Les reconstituer et en étudier les propriétés rhéologiques permet de valider à la fois leur mode de préparation et leur potentiel d'utilisation comme liant des glacis.

Les recettes mentionnent l'incorporation d'huile, préparée ou non par cuisson en présence d'oxyde de plomb, de résine, et d'essence. L'étude rhéologique des différentes préparations reconstituées [3], selon les critères précédemment définis, permet d'établir que, pour les systèmes contenant de la résine la quantité de résine ne doit pas excéder **50 % dans l'essence de térébenthine et 25 % dans l'huile**. Ces systèmes simples, mélanges de résine et d'huile crue et / ou d'essence sont newtoniens. Dans le cas des huiles chauffées en présence de plomb, le seuil d'écoulement présenté par certains mélanges est trop élevé pour permettre le nivellement des irrégularités de la surface. Il apparaît que la viscosité est suffisamment faible pour obtenir un bon nivellement pour des systèmes préparés par cuisson en présence de **moins de 10 % de plomb**. Ces systèmes étant rhéofluidifiants, la viscosité à des taux de cisaillement élevés sera inférieure : on atteint donc aussi les critères d'application aisée pour ces teneurs en plomb.

3. Evolution de la technique et des formulations

Alors que les peintres néerlandais, à la suite de Van Eyck, utilisaient des glacis colorés sur l'ensemble de l'œuvre, Léonard applique ses glacis principalement pour modeler le volume et la profondeur des zones d'ombres. En effet, si les propriétés rhéologiques des glacis subissent peu d'évolution durant la Renaissance, certains changements concernant la technique en elle-même ont eu lieu progressivement afin de permettre aux peintres de peindre plus vite. Au départ, les couleurs sont appliqués sur un fond blanc pour l'ensemble de la peinture. L'application de chaque couche nécessitait d'attendre que la précédente ait séché, au moins deux jours pour des glacis fins. Ceci est l'une des raisons de l'utilisation progressive de couches de peintures opaques.

Puis les peintres vénitiens, à la suite du **Titien** (1485-1576), ont superposé des tons clairs et des tons sombres en couches opaques plus épaisses et ont remplacé le blanc de la couche de préparation par des tons bistre plus ou moins colorés.

Un changement important advient dans le rendu visuel des peintures au début du XVIIe siècle, changement souvent attribué à Peter Paul **Rubens** (1577-1640). Les traces de pinceaux apparaissent et permettent au peintre d'exprimer mouvement et sentiment. D'après Maroger [4], Rubens utilisait le '*véhicule le plus souple et facile qu'un peintre ait jamais eu à sa disposition*'. D'après lui, il s'agissait d'un mélange contenant '*un peu plus d'une cuillère d'huile noire (contenant environ 10 % de PbO) avec une cuillère rase de vernis au mastic*'. Il explique ensuite qu'un mélange d'huile cuite à la litharge et de résine mastic dans certaines proportions ont la propriété de prendre en masse, comme une 'gelée'. Ce médium, avec lequel Rubens aurait peint la 'Kermesse' en 24 heures, est toujours utilisé par les peintres de nos jours et est vendu sous le nom de 'médium flamand'. Il rassemblerait toutes les propriétés requises pour ce type d'œuvres d'art : d'application facile, il est fixé et peut donc être facilement recouvert tout en séchant lentement pour pouvoir être modifié facilement. L'utilisation de ce médium par Rubens reste une hypothèse possible.

Il est certain en revanche que ce type de médium a été utilisé au XIXe siècle en Angleterre notamment par J.M. William **Turner** (1775-1851). Ces peintres utilisaient en effet les '*gumtions*' et '*megilps*' décrits dans la littérature comme des préparations thixotropes à base d'huile et de résine. Elles sont obtenues par addition d'un composé basique de plomb au système ternaire huile / résine mastic/ térébenthine. L'une des différences entre le médium de Rubens et ces mélanges est le mode d'introduction du plomb : pour le médium de Rubens, l'huile est mêlée à la litharge, tandis que de l'acétate de plomb est couramment utilisé pour les *megilps*.

3. Etude des megilps

Nous avons cherché à mettre en évidence les principales caractéristiques de cette préparation souvent louée pour ses qualités par les peintres. Le '*megilp*' reconstitué ne s'écoule pas et présente de fortes propriétés élastiques. G' est en effet supérieur à G'' sur la gamme de fréquence étudiée. Sous cisaillement au-delà d'une contrainte seuil d'environ 40 Pa, le système s'écoule.

L'addition d'une faible quantité de '*megilp*' modifie fortement les propriétés rhéologiques de la peinture (figure 3). Nous avons étudié une peinture à la terre d'ombre, du '*megilp'* seul, et des mélanges peinture - '*megil'* afin d'en comparer les propriétés.
Nous obtenons les résultats suivants :

- Pour un mélange comprenant 10 % de *megilp* et 90 % de peinture, les valeurs des modules G' et G'' sont multipliées par 10 environ par rapport aux valeurs obtenus pour la peinture seule et pour le *megilp* seul.
- Une autre préparation contenant 25 % de *megilp* montre des valeurs de modules assez similaires avec une légère augmentation du seuil d'écoulement.

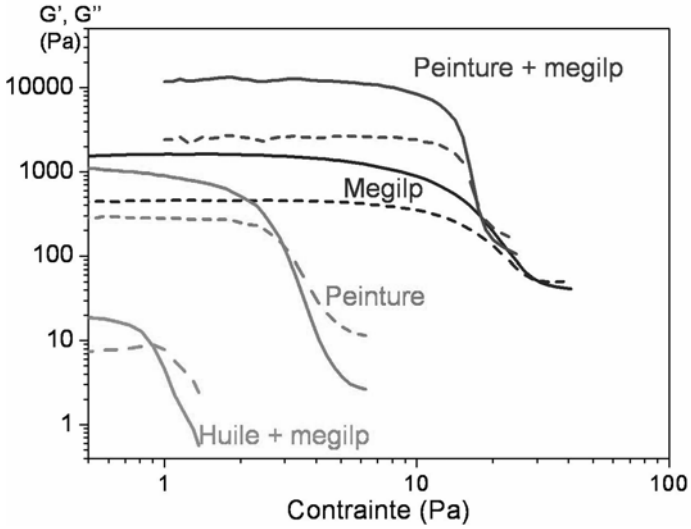


Figure 3 : Propriétés viscoélastiques des systèmes peinture/ megilp. Les tirets indiquent l'évolution de G'', les lignes indiquent celle de G'.

Ainsi un ajout en faible quantité de mélange suffit à modifier les propriétés de la peinture : les propriétés obtenues ne correspondent pas à un intermédiaire entre les propriétés des deux systèmes. Il existe donc des interactions importantes entre les deux. Pour déterminer si la présence de pigment est nécessaire à cette interaction, on mélange 10 % de '*megilp'* à de l'huile seule. Le profil est alors différent : le mélange obtenu est très légèrement rhéofluidifiant avec un seuil d'écoulement proche de 0,9 Pa. Il y a donc bien une interaction spécifique megilp – pigment.

D'autres peintures (la terre d'ombre étant un pigment connu pour sa réactivité) devraient cependant être testées afin de préciser si cette forte influence du *megilp* est due en partie au pigment choisi ou est indépendante de celui-ci.

4. Conclusion

Les propriétés visuelles de l'œuvre sont corrélées aux propriétés rhéologiques de la pâte initiale ; il est ainsi possible de poser des hypothèses sur sa formulation. Une approche similaire à celle utilisée pour la formulation industrielle a été utilisée : les méthodes de caractérisation et les critères définis par l'industrie sont applicables.

Ce type de procédure nous a permis de définir des domaines de composition possible pour les glacis de Léonard de Vinci et suivre l'évolution des liants à travers les siècles. Des systèmes newtoniens utilisés à la Renaissance permettant le nivellement des traces de pinceau. Puis les artistes s'orientent progressivement vers des systèmes présentant des propriétés d'écoulement plus complexes pour créer des effets d'empâtements et faire ainsi apparaître mouvement ou sentiments. Par des expérimentations successives, les artistes ont mis au point des mélanges plus ou moins fluides, thixotropes, ou plastiques, de même que des gels.

5. Références

[1] Dunkerton, J.; Foister, S.; Gordon, D.; Penny, N. *Giotto to Durer*, *Early Renaissance Painting in The National Gallery*, (Londres, 1991).

[2] Brachert, T. A distinctive aspect in the painting technique of the 'Ginevra de'Benci' and of Leonardo's Early works. *Studies in the History of Art*, 84-104 (1969-1970).

[3] de Viguerie, L.; Ducouret, G.; Moutard-Martin, T.; Lequeux, F.; Walter, P. Historical evolution of the oil painting media: a rheological study. *CR Phys.*, DOI: 10.1016/j.crhy.2009.08.006 (2009).

[4] Maroger, J. *A la recherche des secrets des grands peintres* (Dessain et Tolra, Paris, 1986).

Rôle du pétrissage sur les propriétés rhéologiques des pâtes de farines de blé et leur comportement en panification

A. Shehzad, L. Chaunier, H. Chiron, G. Della Valle, D. Lourdin

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

Résumé : Pour différentes conditions d'énergie au cours du pétrissage (Es) de la pâte à pain, le comportement thermo-viscoélastique de la pâte non levurée a été déterminé par DMA et les propriétés bi-extensionnelles par compression uniaxiale lubrifiée (LSF). L' accroissement du module de stockage entre 55 et 70°C, est une fonction décroissante de Es (10-70kJ/kg). Les variations de la viscosité élongationnelle suivent une loi puissance dont les indices, tout comme le rhéo-durcissement, dépendent de la durée de pétrissage. Ces résultats suggèrent que la structure du réseau de gluten est modifiée lors du pétrissage tant par le niveau d'énergie du procédé que par l'intensité du traitement.

Mots-clé : Alvéolation, énergie mécanique spécifique, indice de rhéo-durcissement, module de stockage

1. Introduction

Les propriétés rhéologique de la pâte à pain jouent un rôle important pendant les différentes étapes de panification, en contribuant aux performances du procédé de panification et, en conséquence, à la qualité du pain obtenu [1]. Le pétrissage a un rôle connu dans la construction du réseau de gluten, responsable des propriétés viscoélastiques de la pâte. Pendant le pétrissage, la pâte est développée par l'application de cisaillement et d'extension par les fraseurs, bras des mélangeurs. Les propriétés en cisaillement et extensionnelles contribuent toutes deux à la résistance de pâte à la déformation [2]. La viscosité bi-extensionnelle et l'indice de rhéo-durcissement des pâtes sont couramment déterminés par compression en conditions lubrifiées, « Lubricated squeezing flow » (LSF). Différents protocoles ont été détaillés dans une étude précédente [3]. Les résultats montrent leur influence sur le volume du pain, ainsi que sur son alvéolation [4], [5].

Les propriétés rhéologiques de la pâte en faibles déformations (mesures dynamiques) ont été abondamment étudiées et récemment reliées par DMA à son comportement au cours de la cuisson [6]. Cependant, aucune relation n'a été clairement établie entre conditions de pétrissage et propriétés rhéologiques, notamment en raison des différences de déformation et de vitesses de déformation imposées par les procédés d'une part et les rhéomètres d'autre part.

Dans ce contexte, le but de ce travail est de mesurer les propriétés rhéologiques aux faibles et grandes déformations pour différentes conditions énergétiques de pétrissage, afin de déterminer leur impact sur le comportement ultérieur dans le procédé de panification.

2. Matériels et méthodes

Une farine de blé de type T55, don des Moulins Giraudineau (St-Colomban, F-44), contenant 11% de protéines et 14% d'eau a été utilisée dans le cadre de cette étude. Les pâtes ont été pétries, sans apport de levure, avec des mélangeurs spirale DIOSNA (Osnabrück , D-49086), équipés de capteurs de puissance et de température de pâte. Les ingrédients ont été mélangés à une vitesse de 100 tr/min pour une durée de 4 min (frasage) et les différentes vitesses (80 à 320 rpm) ont été appliquées à la deuxième étape de pétrissage (texturation). La quantité d'eau ajoutée était 62 % et la masse de farine utilisée était 1,8 kg. Les températures du fournil, de la farine et de l'eau étaient 22, 15 et 5°C, respectivement. Les conditions de pétrissage sont présentées au Tableau 1.

Tableau 1: Conditions de pétrissage

Texturation	A	B	C	D	E
Temps (s)	420	420	420	660	180
Vitesse (RPM)	80	320	200	200	200
Es (kJ/kg)	11	62	30	52	13
Tpâtefin (°C)	17,9	28,6	23	27,9	19

2.1 Mesure des propriétés rhéologiques

2.1.1 Analyse thermomécaniques

La comportement viscoélastique de la pâte a été évalué par analyse thermomécanique dynamique. Un analyseur (DMTA MK 3E, Rheometric Scientific, Piscataway, NJ), a été utilisé en mode compression, à une fréquence de 1 Hz avec une amplitude de déformation de 0,1%. Un échantillon de pâte (≈ 0,9 g) est placé entre deux plaques (Ø17mm), après 30 min de repos suite au pétrissage (t_0). Une graisse de silicone a été appliquée autour de l'échantillon pour éviter la perte d'humidité. Une force statique constante (1.10^{-2} N) a été appliquée pour maintenir le contact entre les plaques et l'échantillon pendant l'augmentation de température, de 22 ^{0}C à 120 °C, à 3 °C/min. Un deuxième essai a été effectué après 90 min de repos de pâte (t_1). Les données ont été enregistrées pour calculer les propriétés dynamiques E', E'' et tan δ= E''/E', où E' est le module de stockage, et E'' le module dissipatif.

2.1.2 Compression uni axiale en conditions lubrifiées (LSF)

Pour le mode de déformation élongationnel, les pâtons sont divisés en échantillons de 5 g, puis placés dans des cylindres en Téflon lubrifiés avec de l'huile de paraffine (110-230 mPa.s) et laissés au repos pendant 1h à 25°C. Les échantillons sont démoulés en cylindres homogènes (h = 14 mm) et placés entre deux plateaux parallèles en Téflon lubrifiés ($Ø_{haut}$ = 20 mm, $Ø_{bas}$ = 90 mm). L'essai est réalisé en volume variable. Ce mode opératoire est adapté à la teneur en eau élevée des pâtes en panification française. Le plateau supérieur est relié à la traverse mobile d'une machine de compression (INSTRON 1122 ; Instron Inc, Canton, MA) équipée d'un capteur de force couvrant la gamme [0-100N]. Les cylindres de pâte sont compressés jusqu'à une hauteur finale de 1 mm, à une vitesse constante (V= 5, 10 et 100 mm/min). La mesure est répétée 4 fois. La force appliquée F (N) est directement convertie en contrainte σ (Pa). La déformation biaxiale pendant la compression est calculée selon la méthode utilisée par van Vliet [6].

$$\varepsilon_b = -\frac{1}{2}\ln\frac{h(t)}{h_o} \qquad (1)$$

h_0 et $h(t)$ étant respectivement l'épaisseur initiale et celle durant l'essai à l'instant t. La contrainte est obtenue en fonction de la déformation biaxiale (ε_b) et, pour une déformation donnée (ε_b = 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1), peut être représentée en fonction de la vitesse d'extension biaxiale $\dot{\varepsilon}_b$ (Fig.1) est donc :

$$\dot{\varepsilon}_b = -\frac{V}{2h(t)} \qquad (2)$$

La pente de ces droites définit l'indice d'écoulement n. La pâte ayant une composante élastique et une composante visqueuse, la contrainte nécessaire pour déformer l'échantillon dépend de la déformation et de la vitesse de déformation.

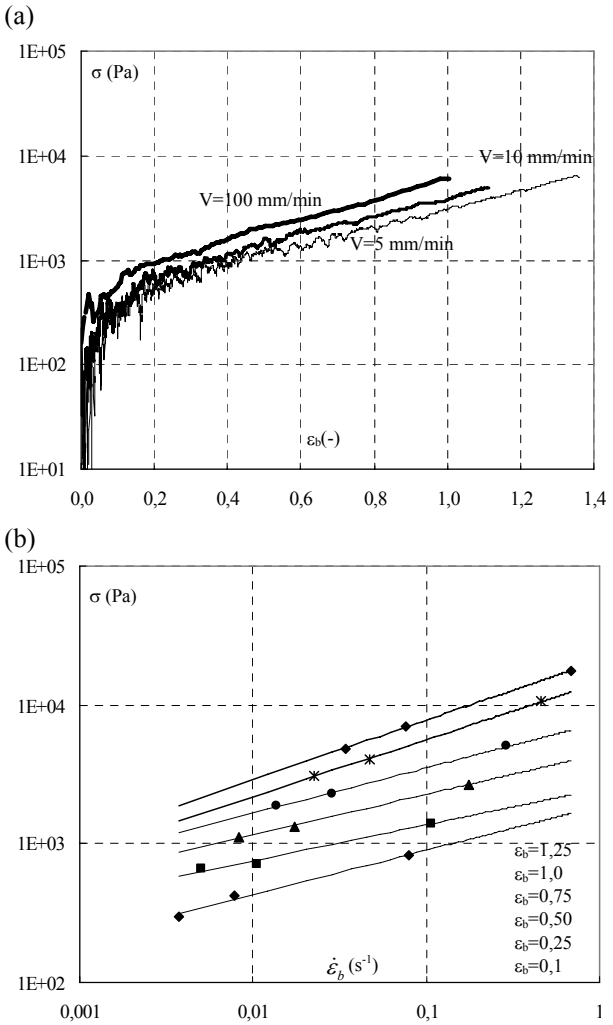


Figure 1. Variations, au cours d'essais LSF (pâte C), de la contrainte en fonction de (a) la déformation (σ *vs.* ε_b) pour 3 vitesses de compression, (b) la vitesse de déformation (σ *vs.* $\dot{\varepsilon}_b$) pour différentes déformation, croissantes de bas en haut

Ainsi, la contrainte correspondante est déterminée pour une vitesse de déformation biaxiale constante, $\dot{\varepsilon}_b$ = 0,01 s^{-1}, assez proche des valeurs rencontrées lors de la fermentation [1].

On peut calculer la viscosité élongationnelle (η) à partir des valeurs de contrainte et de vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}_b$), pour chaque déformation (ε_b).

$$\eta = K\left(\dot{\varepsilon}_b\right)^{n-1} \qquad (3)$$

K est le coefficient de consistance, n, l'indice d'écoulement, ou de rhéofluidification. Pour une vitesse de déformation constante, la courbe Ln(σ) = f (ε_b) est tracée et sa pente $\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \varepsilon_b}\right)_{\dot{\varepsilon}_b = cst}$ définit l'indice de rhéo-durcissement noté SHI (Strain Hardening Index).

3. Résultats et discussion

Les comportements thermo-viscoélastiques de la pâte déterminés par DMA pour les deux temps de repos montrent des caractéristiques semblables : décroissance jusqu'à 55°C, liée à l'accroissement de mobilité du gluten [1], avant un accroissement brutal entre 55 et 70°C, caractéristique de la réticulation du gluten et du gonflement des grains d'amidon (Fig.2) [7].

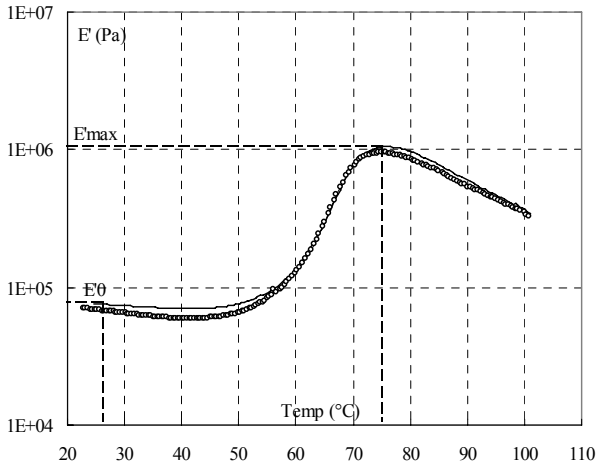


Figure 2. Thermogrammes DMA pour deux temps de repos après pétrissage. C (t_0 O t_1 –)

Afin d'évaluer l'influence du pétrissage sur ce comportement, la valeur maximum du module de stockage (E'_{max}), à ≈ 75°C est rapportée à celle obtenue à l'équilibre initial ≈ 30°C, E'_0. Ce rapport E'_{max}/E'_0 diminue lorsque l'énergie spécifique de pétrissage (Es) est accrue (r^2= 0,81), sans influence notable du temps de repos (Fig.3). Si l'on suppose que le pétrissage n'affecte pas l'amidon, ce résultat souligne la prédominance de la réticulation du gluten dans l'accroissement du module au cours du chauffage. Il suggère aussi que, pour des valeurs de Es plus grande, la réticulation du réseau est moindre au cours de la cuisson, ce qui peut-être dû à la formation d'un réseau plus dense lors du pétrissage. L'agrégation des protéines aurait été initiée durant le pétrissage et la structure du réseau est affectée par l'intensité du traitement.

Les mesures en compression uniaxiale lubrifiée, réalisées pour des déformations 0,1< ε_b < 1,25, ont montré une bonne répétabilité pour les 4 essais, et les courbes étaient

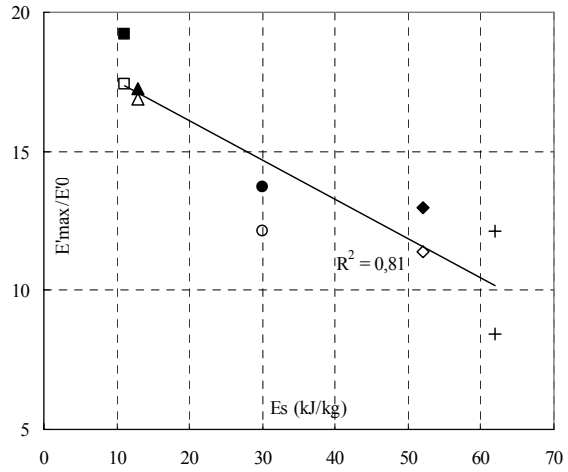


Figure 3. Variations du maximum de module de stockage relatif E'_{max}/E'_0 en fonction d'énergie spécifique pour deux temps après pétrissage (t_0□ t_1 ■), B (t_0△t_1▲), C (t_0 O t_1●), D (t_0◇ t1◆), E (+)

exploitables pour $\varepsilon_b \geq 0,1$. Les pâtes ont un comportement élongationnelle rhéofluidifiant (Fig.4), caractérisé par une loi puissance dont les valeurs des indices K et n sont rapportées au Tableau 2, pour une déformation constante ε_b =0,75 . A l'exception de la pâte E, les valeurs de n sont proches (0,33-0,38), ainsi que celles de K dans une moindre mesure (7180-9450 Pa.s^n).

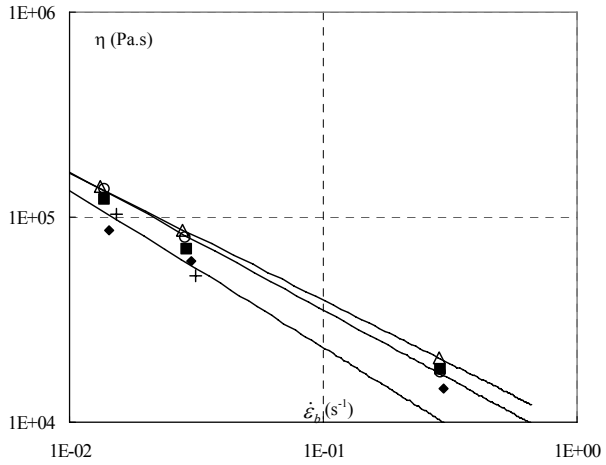


Figure 4. η *vs.* $\dot{\varepsilon}_b$ pour ε_b =0,75. A (■), B (△), C (O), D (◆), E (+)

Tableau 2: Valeurs de SHI,K et n

Ech.	SHI (Pa)	K(Pa,s^n)	n
A	1,69	8350	0,38
B	1,38	9450	0,38
C	1,73	7450	0,33
D	2,02	7180	0,37
E	1,23	3950	0,23

Pour une valeur constante de la vitesse de déformation constante ($\dot{\varepsilon}_b$ =0,01^{s-1}), les variations de σ représentées

sur une échelle logarithmique en fonction de la déformation (ε_b) donnent l'indice de rhéo-durcissement, SHI (Fig.5), dont les valeurs sont comprises entre 1,23 et 2,02 Pa (Tableau 2).

L'influence des variables de pétrissage est moins nette mais la pâte E, pétrie pendant le temps le plus faible, même à puissance moyenne, possède des propriétés différentes des autres pâtes, pour une valeur d'énergie spécifique proche de celle de la pâte A. Toujours à énergie constante, la comparaison des pâtes B et D montre que les valeurs de SHI sont accrues pour des temps de texturation plus élevées, ou des puissances plus faibles.

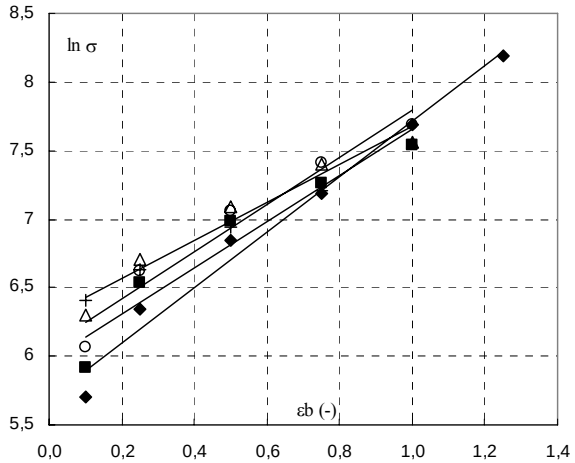


Figure 5. Détermination des indices de rhéo-durcissement SHI, $\dot{\varepsilon}_b$ =0.01^{s-1}. A (■), B (△), C (O), D (◆), E (+)

Ce résultat, même s'il n'est pas aisément interprétable par des modifications de structure du réseau de gluten, suggère des différence de comportement au cours des procédés de panification, ne serait-ce que par l'importance supposée du rhéo-durcissement sur l'alvéolation [8]. D'un point de vue pratique, il souligne les possibles répercussions des modes de pétrissage, différence essentielle entre les processus industriels (anglo-saxon = intensif) et artisanaux (français = doux) [9]. Après vérification de l'impact de ces propriétés sur les caractéristiques du pain, ils pourront donc être utilisés pour élaborer différents protocoles de pétrissage en fonction de la texture de pain visée.

Conclusion

Les mesures des propriétés rhéologiques des pâtes à faible et grande déformations montrent que l'énergie spécifique a une influence significative sur leurs propriétés thermomécaniques dynamiques et donc sur la structuration du réseau de gluten. L'influence des conditions du pétrissage est cependant moins directe sur les propriétés élongationnelles, mais souligne l'importance de l'intensité de cette opération. L'impact technologique des propriétés des pâtes doit maintenant être précisé par l'évaluation de leur comportement au cours des opérations suivantes de la panification, la fermentation notamment.

Références

[1] Bloksma A.H. Rheology of the breadmaking process. *Cereal Foods World*. 35, 228-236 (1990).

[2] Zheng, H., Morgenstern, M.P., Campanella, O.H. and Larsen, N.G. Rheological properties of dough during mechanical dough development. *J. Cereal Sci.*, 32, 293-306 (2000).

[3] Launay, B., Michon, C. Biaxial extension of wheat flour dough: lubricated squeezing flow and stress relaxation properties. *J. Text. Studies.* 39, 496-529 (2008).

[4] Kokelaar, J.J., van Vliet, T. and Prins, A. Strain hardening properties and extensibility of flour and gluten doughs in relation to breadmaking performance. *J. Cereal Sci.*, 24, 199-214 (1996).

[5] Rouillé, J., Della Valle, G., Lefebvre, J., Sliwinski, E., van Vliet, T. Shear and extensional properties of bread doughs affected by their minor components. *J. Cereal Sci.*, 42 (1), 45-57 (2005).

[6] van Vliet, T., Janssen, A.M., Bloksma, A.H., Walstra, P. Strain hardening of dough as a requirement for gas retention. *J. Text. Studies*. 23, 439-460 (1992).

[7] Wang, F. C., Sun, X. S. Thermal expansion of flour-water dough measured with a dynamic mechanical analyzer. *Cereal Chem.*, 76, 87-91 (1999).

[8] Singh, A.P., Battacharya, M. Development of dynamic modulus and cell opening of dough during baking. *J. Texture Studies.* 36, 44-67 (2005).

[9] Roussel, P. and Chiron, H. Les pains français. Evolution, qualité, production. *Mae Erti Ed*., Vesoul, France. 433p (2002).

Transition sol/gel, structure et propriétés d'écoulement de suspensions de micelles de caséines.

[1]F. Pignon, [1]C. David, [1]M. Abyan,[2]J. Perez, [3]G. Gésan-Guiziou, [1]A. Magnin

[1]Laboratoire de Rhéologie (UMR 5520, CNRS, G-INP, UJF-Grenoble I, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France). [2]SWING, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP48 Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette, France.[3]INRA, AGROCAMPUS OUEST, (UMR1253, Science et Technologie du Lait et de l'Œuf, 65 rue de Saint Brieuc, F-35042 Rennes Cedex).

Résumé : Les structures et les propriétés d'écoulement de suspensions de micelles de caséines ont été caractérisées sur une large gamme de concentration. Les mesures de diffusion de rayons x aux petits angles effectuées à l'ESRF et au Synchrotron Soleil, ont permis de mettre en évidence des modifications des interactions micellaires lors de la transition sol/gel. Trois domaines de concentration, correspondant respectivement à des comportements Newtonien, rhéofluidifiant et de fluides à seuils de contrainte, ont été identifiés et reliés aux évolutions des forces d'interactions inter-micelles.

Mots-clés : Micelles de caséines, Transition sol/gel, Colloïdes, SAXS, Seuil de contrainte

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les micelles de caséines sont un des constituants principaux du lait. Elles possèdent une structure auto-assemblée sur des échelles allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Ces micelles sont des agrégats globulaires poly-disperses d'un diamètre moyen de 200 nm. Leur structure interne est constituée principalement d'un réseau complexe de caséines (α_{s1}, α_{s2}, β et κ) et de nano-clusters de phosphate de calcium. De nombreuses investigations physiques et physico-chimiques, ont mis à jour différents modèles de structure interne des micelles de caséines soit sous-micellaire [1] soit de matrice uniforme [2,3]. Ces dernières années l'utilisation de la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) [4] ainsi que de diffusion de rayons x aux petits angles (SAXS) et ultra-petits angles (USAXS) [5,6] ont permis de progresser sur la structure de ces systèmes. L'analyse des courbes de diffusion sur une gamme de vecteurs d'ondes étendus a permis de décrire les micelles de caséines comme des agrégats globulaires avec une organisation interne composée d'une matrice uniforme de protéines réticulées entre elles par les nano-particules de phosphate de calcium distribuées au hasard. Cette organisation est en bon accord avec les mesures plus récentes de cryo-microscopie électronique à transmission [7].

Au delà de cette échelle de longueur correspondant au rayon de giration des micelles, il est intéressant d'avoir accès aux interactions inter-micelles. Notamment lorsqu'on cherche à comprendre les changements de phase que peuvent engendrer une augmentation de la concentration en micelles de caséines. Du point de vue industriel, la compréhension des mécanismes responsables de ces changements de phase sont nécessaires à une bonne mise en œuvre de ces systèmes dans les procédés de traitement, de filtration ou de transformation fromagère en industrie laitière.

De nombreuses approches ont été jusqu'ici utilisées pour explorer ces changements de structure et de texture lors de modifications des paramètres physico-chimiques comme le pH, la force ionique, ou la chelation par des agents complexants comme l'EDTA, ou encore lors de changements de température [7,8]. Plus récemment, des mesures de pression osmotique [9] ont pu décrire l'équation d'état du système sur un domaine étendu de concentrations et en fonction de la force ionique du système. Ces auteurs ont pu montrer qu'il existe trois régimes. Un régime dilué, un régime de transition vers 125 g/L où les micelles commencent à interagir, et un régime concentré au delà de 200 g/L pour lequel la compression extrait l'eau de l'intérieur des micelles.

Afin d'apporter une compréhension supplémentaire des mécanismes impliqués lors de ces changements de phase, ce travail a été mené par une approche complémentaire d'investigation de la structure par SAXS et des propriétés d'écoulement du système par des mesures rhéométriques. Une large gamme de concentrations en micelles de caséines a été explorée. L'influence de contenu ionique et de la présence ou non de protéines solubles a aussi été mis en évidence par re-solubilisation dans différentes phases aqueuses (eau déminéralisée, ultrafiltrat, microfiltrat).

2. Matériaux et Méthodes

2.1. Suspension de micelles de caséines

Différentes suspensions de micelles de caséines ont été préparées sur une large gamme de concentrations (0.27 g/L < C < 216 g/L) ou de fraction volumiques ($0.001 < \phi_v < 0.90$) en micelles de caséines. La concentration de 27 g/L correspond à une suspension pour laquelle la fraction massique en micelles de caséine est équivalente à celle d'un lait écrémé standard (26 g/kg). La poudre utilisée (Promilk 852 B, Ingrédia, 62, Arras, France) est un isolat de protéines obtenu par ultrafiltration d'un lait écrémé pasteurisé suivi d'une déshydratation. Elle contient 74.7 % de caséine micellaire native (PPCN). La fraction volumique en micelles de caséine (ϕ_v) a été évaluée afin de rendre compte de l'encombrement spatial des micelles de caséine [10]. Afin d'éviter tout développement bactérien, de l'azoture de sodium pur (NaN_3, Sigma Aldrich) en poudre a été ajouté à une concentration de 0,2 g/L. Le protocole de solubilisation des poudres est le suivant. Les différents constituants de la suspension (phase aqueuse, poudre et anti-bactérien) sont dispersés et mélangés pendant 1 heure dans des flacons maintenus à 45°C. Dans le cas des suspensions les plus concentrées l'homogénéisation des suspensions est obtenue par une agitation sous vide. Les suspensions sont maintenues à 4°C, pendant une durée maximum de 24 h, avant mesure sous SAXS à 15°C et 23 °C ou rhéométriques à 25 °C. Les phases aqueuses utilisées sont soit de l'eau déminéralisée soit de l'ultrafiltrat soit du microfiltrat préparés à l'UMR-1253 STLO. L'ultrafiltrat contient le lactose et les sels minéraux à des concentrations équivalentes à celle d'un lait écrémé, le microfiltrat contient en plus les protéines solubles. Le pH et la conductivité des suspensions ont systématiquement été mesurés. Dans l'eau déminéralisée, le pH des suspensions diminue à C croissant pour se stabiliser autour de 6.9 ± 0.1 à partir de C = 100 g/L. Dans l'ultrafiltrat ou le microfiltrat, le pH reste stable à une valeur de 6.7 pour toutes les concentrations.

2.2. Diffusion de rayons x aux petits angles

Les mesures SAXS ont permis d'examiner la structure des suspensions dans différentes phases aqueuses. Ces mesures ont été réalisées sur la ligne ID2 de l'ESRF et sur la ligne Swing du Synchrotron Soleil. Les échantillons ont été placés dans des cellules capillaires contrôlées en températures et développées spécifiquement sur ces deux lignes de lumière. Dans le cas de suspensions gélifiées des porte-échantillons avec des fenêtres en mica ont été utilisés. Le vecteur d'onde est défini par $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ (avec θ l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du faisceau incident. Les plages de vecteurs d'ondes sont de 1.5×10^{-2} à 6 nm^{-1} sur ID2 avec une longueur d'onde de 0.995 Å et des distances échantillon détecteur de 1m, 2m et 10m. Sur Swing le vecteur d'onde s'étend de (1.25×10^{-2} à 1.4) nm^{-1}, pour une énergie de 9.03 kev et une distance échantillon détecteur de 6 m.

2.3. Mesures rhéométriques

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotatif à couple imposé (ARG2, TA Instruments). Les géométries utilisées sont des géométries cône-plan en titane (angle 1°, diamètre 60 mm, troncature 29 µm) pour les suspensions les plus diluées jusqu'à 175.5 g/L. Pour les suspensions plus concentrées au delà de 180.9 g/L, les géométries en inox recouvertes de papier de verre (rugosité 200 microns) ont été utilisées pour s'affranchir des phénomènes de glissement (angle 4°21', diamètre 49 mm, troncature 570 µm).

3. Résultats

3.1. Structure des suspensions de micelles de caséines.

Les résultats obtenus pour une suspension de poudre Promilk 852 B dans une eau déminéralisée (fig. 1) à une concentration en micelles de caséine équivalente à celle d'un lait écrémé sont en accord avec les études précédentes [5-7,10]. Pour les faibles vecteurs d'ondes, l'intensité diffusée I(q) peut être modélisée par la loi de Debye-Büche. L'intensité diffusée décroît selon une loi en q^{-4} ce qui met en évidence la forme globulaire des micelles. Dans la région à grands vecteurs d'ondes, l'intensité diffusée décroît suivant une loi en $q^{-2.6}$ puis se termine par un plateau au delà de q = 4 nm^{-1}. Cette décroissance en $q^{-2.6}$ s'explique par la diffusion due aux échelles d'interactions entre les phosphates de calcium et les caséines. La présence du plateau n'est pas compatible avec une organisation interne en sous-micelles. La structure des micelles de caséines est alors décrite comme des agrégats poly-disperses globulaires avec une structure interne composée d'une matrice uniforme de protéines réticulées entre elles par les nano-particules de phosphate de calcium régulièrement distribuées dans l'espace.

Effet du contenu ionique : la dispersion de la poudre dans l'eau déminéralisée entraîne une variation de la force ionique du milieu en fonction de la concentration, car cette force ionique est assurée par les seuls ions libérés lors de l'hydratation de la poudre de PPCN. En conséquence la structure aux faibles concentrations C < 8.1 g/L, est notablement modifiée (perte de cohésion due à la libération de

phosphate de calcium et perte de la forme globulaire).

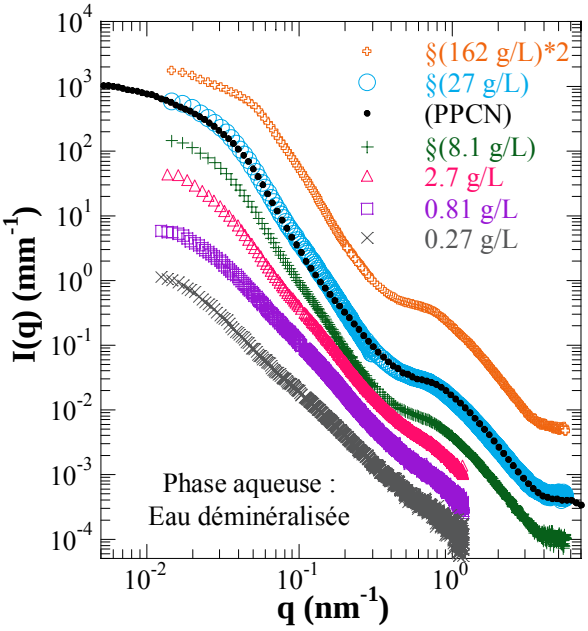


Figure 1 : Courbes de diffusion de rayons x aux petits angles de suspensions de micelles de caséines dans une phase aqueuse d'eau déminéralisée à différentes concentrations, obtenues à Soleil (T = 23 °C ± 1°C) et à l'ESRF§ (T = 15 °C ± 1°C). (PPCN, Pignon *et al.*, 2004).

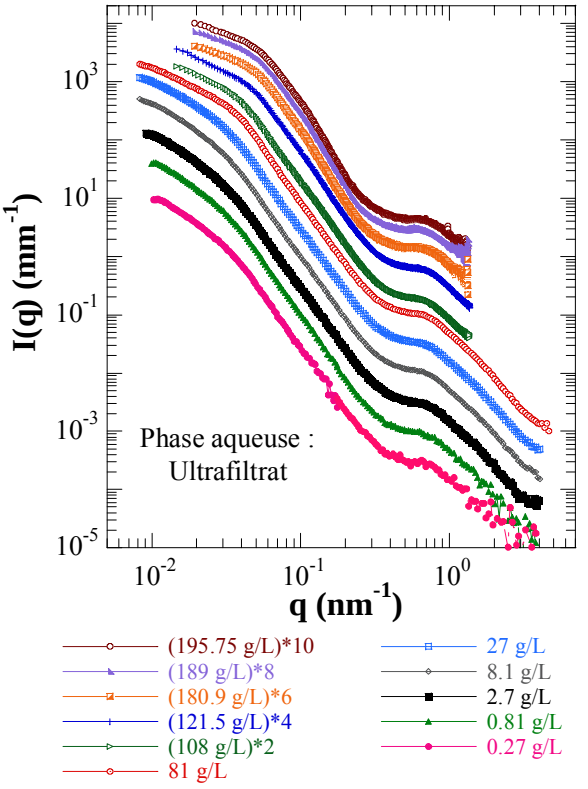


Figure 2 : Courbes de diffusion de rayons x aux petits angles de suspensions de micelles de caséines dans une phase aqueuse d'ultrafiltrat à différentes concentrations, obtenues à l'ESRF (0.27 à 81) g/L et à Soleil (108 à 195.75) g/L. T = 23°C±1°C.

En revanche pour C > 8.1 g/L, le contenu ionique est suffisant et l'intensité diffusée garde la même allure que la diffusion d'un lait écrémé. L'intensité diffusée I(q) est alors équivalente à celles de suspensions préparées dans de l'ultrafiltrat (fig. 2) ou du microfiltrat. Le contenu ionique de ces deux dernières phases aqueuses permet d'apporter les ions nécessaires au maintien des structures micellaires et ceci jusqu'aux plus faibles concentrations mesurées de 0.27 g/L (fig. 2).

Effet de la concentration : l'allure des courbes I(q) (fig. 1 et 2) mettent en évidence que la structure de ces dernières est conservée aux grands vecteurs d'ondes ($q > 2\times10^{-1}$ nm^{-1}) pour des concentrations allant de 27 à 162 g/L, mais qu'elle est modifiée aux petits vecteurs d'ondes ($q < 2\times10^{-1}$ nm^{-1}) pour des concentrations allant de 81 à 162 g/L. Un écrasement de la courbe au delà de 81 g/L, associé à l'apparition d'une rupture de pente s'explique par le rapprochement des micelles de caséine. Le calcul du facteur de structure S(q) met en évidence une augmentation des interactions inter-micelles et un pic d'intensité apparaît qui peut être relié à une évaluation de la valeur moyenne du diamètre apparent des micelles de caséine ($l = 2\pi/q_{pic}$). Une diminution significative de la taille des micelles à concentration C croissante est alors mise en évidence.

3.2. Propriétés d'écoulement des suspensions de micelles de caséines.

Le comportement sous écoulement de cisaillement des suspensions de micelles de caséines dans de l'eau déminéralisée a été caractérisé sur un domaine de concentration allant de 27 à 202,5 g/L. Les résultats (fig. 3) montrent un changement de comportement en écoulement avec l'augmentation de la fraction massique en micelles de caséine. Ces résultats sont en bon accord avec des mesures rhéométriques précédentes [5,10]. A concentration C croissante les suspensions passent d'un comportement Newtonien à rhéofluidifiant puis à seuil de contrainte pour les concentrations les plus élevées. L'étude de l'influence de la nature de la phase aqueuse sur les propriétés d'écoulement a mis en évidence que les régimes Newtoniens et rhéofluidifiants ne sont pas dépendant de la nature de la phase aqueuse (eau déminéralisée, ultrafiltrat, microfiltrat). Les variations des niveaux de contrainte mesurés restent dans les barres d'erreurs des mesures rhéométriques quelque soit la phase aqueuse.

Le passage du comportement Newtonien à rhéofluidifiant a été analysé par la modélisation des courbes d'écoulement par une loi de type puissance :

$\sigma=k\dot{\gamma}^n$, avec k l'indice de consistance du matériau et n l'indice de rhéofluidification. Cette loi a correctement modélisé le comportement des suspensions jusqu'à des concentrations inférieures ou égales à 189 g/L. L'évolution des indices n et k en fonction du contenu en micelles de caséines, montrent un changement marqué au delà de C ≈ 135 g/L ou $\phi_v \approx 0.55$. Au delà de ces valeurs critiques, l'indice de consistance k croît fortement et l'indice de rhéofluidification diminue de manière significative vis-à-vis de l'augmentation de la concentration.

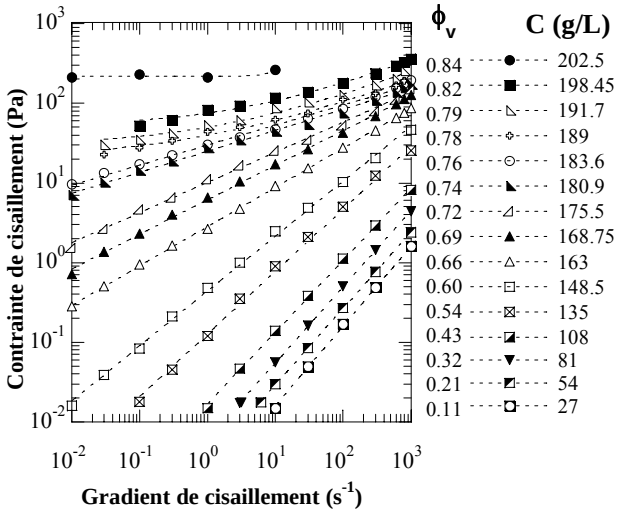


Figure 3 : Courbe d'écoulement en régime permanent de suspensions de micelles de caséines dans de l'eau déminéralisée, en fonction de la concentration. Les pointillées correspondent aux ajustement en loi puissance ou loi d'Herschel-Bulkley. T = 25°C±1°C.

Au delà d'une concentration C ≈ 189 g/L, les suspensions préparées ont alors la consistance de gels. Cette caractéristique se traduit par l'apparition de seuils d'écoulement σ_s qui ont été déduit de l'ajustement de la courbe d'écoulement par la loi d'Herschel-Bulkley : $\sigma=\sigma_s+k\dot{\gamma}^n$. Une loi de percolation du type $\sigma_s = (C - C^*)^n$ permet d'évaluer une concentration de transition sol-gel C^* au voisinage d'une deuxième concentration critique de l'ordre de 185 g/L qui correspond à une fraction volumique de 0.76, proche de la valeur théorique de la fraction volumique d'empilement compact de sphères dures de 0.78 [11] en considérant une polydispersité de 40% [2].

4. Conclusions

La transition de phase sol-gel de suspensions de micelles de caséines a été caractérisée par les changements de la structure déterminés par SAXS et par l'analyse des courbes d'écoulement. Trois domaines de concentrations ont pu être identifiés. Un premier domaine qui s'étend jusqu'à environ 135 g/L, ($\phi_v \approx 0.55$) correspondant à un comportement newtonien des suspensions. Dans le deuxième domaine de concentration le facteur de structure S(q) déduit des courbes de diffusion met en évidence une graduelle augmentation des forces de répulsions inter-micelles à concentration croissante. Les mesures rhéométriques analysées par des courbes en loi puissance correspondent alors un comportement rhéofluidifiant jusqu'à une concentration de 183.6 g/L. Sur le troisième domaine, au delà de 189 g/L, les courbes d'écoulement ajustées par une loi du type Herschel-Bulkley mettent clairement en évidence la présence de seuils de contrainte. L'analyse par une loi de type percolation positionne la transition sol-gel à une concentration critique de l'ordre de 185 g/L ($\phi_v \approx 0.76$) correspondant à un empilement compact des micelles avec une polydispersité de taille de 40%.

6. Références

[1] Walstra P., *Int. Dairy J.* 9, 189-192 (1999).
[2] De Kruif C.G. and Holt C., *Adv. Dairy Chem. I, Part A. Proteins*, 233-276 (2003).
[3] Horne D.S., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11, 148 (2006).
[4] Holt C., De Kruif C.G., Tuinier R., and Timmins P.A., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , 213, 275 (2003).
[5] Pignon F., Belina G., Narayanan T., Paubel X., Magnin A. and Gésan-Guiziou G., *J. Chem. Phys.*, 121, 8138 (2004).
[6] Shukla A., Narayanan T., Zanchi D., *Soft Matter*, 5, 2884-2888 (2009).
[7] Marchin S., Putaux J.L., Pignon F. and Léonil J., *J. Chem. Phys.*, 126, 045101 (2007).
[9] Bouchoux A., Cayemitte P., Jardin J., Gésan-Guiziou G. and Cabane B., *Biophysical J.*, 96, 693-706 (2009).
[10] David C., Pignon F., Narayanan T., Sztucki M., Gésan-Guiziou G. and Magnin A., *Langmuir*, 24, 4523-4529 (2008).
[11] W. Schaertl and H. Sillescu, *J. Stat. Phys.*, **77**, 1007 (1994).

[Abridged English version]

Abstract : The structure and shear flow properties of casein micelle suspensions have been characterized over a wide range of concentration. Small angle x-ray scattering performed at the E.S.R.F. and "Synchrotron Soleil" have allowed to exhibit interaction changes during the sol-gel transition. Three concentration domains corresponding to a change from Newtonian to shear thinning to yield stress behavior, have been emphasis and linked to the casein micelle microstructure.

Communications par affiches

COMMUNICATIONS PAR AFFICHE

N°	Titre - Auteurs	Pages
1	*Shear thickening and migration in particle suspensions.A. Fall, F. Bertrand, D. Bonn et G. Ovarlez*	**171**
2	*Jamming in particle suspensions A. Fall, F. Bertrand, D. Bonn et G. Ovarlez*	**172**
3	*Rhéologie locale de suspensions concentrées. F. Blanc, E. Lemaire et F. Peters*	**173**
4	*Ajout d'un adjuvant organique dans une suspension pour faïences en vue d'améliorer les propriétés rhéologiques et physico mécaniques du produit. H. Chemani*	**174**
5	*Modélisation de la contribution élastique des nanotubes de carbone mono-feuillet au comportement rhéologique de leurs suspensions. C. Cruz, F. Chinesta et G. Régnier*	**175 – 178**
6	*Analyse d'un processus d'agrégation sous cisaillement. D. Anne-Archard, M. Tourbin, C. Rey Rouch et C. Frances*	**179 - 182**
7	*Ciment à comportement rhéologique adjustable. M.H. Noël, P. Hébraud, H. Van Damme et C. Haehnel*	**183 - 186**
8	*Etude des propriétés d'écoulement de mélanges argile-eau dans une extrudeuse à piston.B. Rabideau, P. Moucheront, F. Bertrand, P. Coussot, P. Estelle, Y. Melinge et C. Lanos*	**187 - 188**
9	*Influence du polycarboxylate sur l'hydratation et les propriétés rhéologiques des pâtes cimentaires à base de différents ciments. M. Samar, A. Benmounah, R. Kheribet et M. Saidi*	**189 - 192**
10	*Modélisation du module complexe de cisaillement des suspensions de bentonite. A. Allal, M. Gareche, J.C. Dupin, F. Roby et N. Zeraibi*	**193 - 196**
11	*Comportement rhéologique des fluides de forage à base d'eau, en présence d'un inhibiteur de gonflement. A. Gueciouer, A. Benmounah, M. Samar et R. Kheribet*	**197 – 200**
12	*Effet des sulfates sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires. A. Benmounah, M. Samar, R. Kheribet, A. Gueciouer, M. Saidi*	**201 – 205**

13 *Effets combinés du polynaphtalène sulfonate et des sulfates sur le comportement rhéologique et physicomécanique du CPA et du ciment résistant aux sulfates. R. Kheribet, M. Saidi, A. Benmounah et M. Samar* **207 – 210**

14 *Modification du comportement rhéologique d'une suspension de bentonite de forage par l'ajout de la cellulose polyanionique. K. Benyounes, A. Benchabane et A. Mellak* **211 – 214**

15 *Valorisation de matériaux naturels dans l'élaboration des ciments pétroliers et influence sur les propriétés rhéologiques et physico-mécaniques. M. Khodja-Saber, A. Mellak, J. Duplay, T. Bouziani, F. Hubbert, M. Khodja et Z. Kecaissia* **215**

16 *Comportement rhéologique et physico mécanique des ciments pétroliers bentonitiques en milieux salifères. A. Mellak, M. Khodja-Saber, T. Bouziani et M. Khodja* **216**

17 *Anionic polymers adding effects on the rheological behaviour of aqueous bentonite suspensions. M. Khodja-Saber, A. Mellak et M. Khodja* **217 – 220**

18 *Influence de la température dans la caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite dans des solutions aqueuses de polymère. K. Ben Azouz, K. Bekkour et D. Dupuis* **221 – 224**

19 *Le comportement rhéologique de la pâte de ciment et sa comparaison avec celui du béton : techniques de mesures et analogies d'échelles. F. Fabbris et W. de Carvalho* **225 – 228**

20 *Mise en évidence de l'effet d'échelle et caractérisation rhéologique de mortier et enduit à base de liant hydraulique avec la technique du squeezing flow. W. de Carvalho, F. Fabbris et M. Hervé.* **229 – 232**

21 *Immersion d'une sonde sphérique dans des malaxeurs à bétons : modélisation de la perturbation du champ de vitesse. S. Mokéddem, N. Roquet, B. Cazacliu et C. Lanos* **233 – 236**

22 *Etude de la déformation sous charge des bétons fissurés et renforcés par GFRP. A. Beddiar, M.T. Abadlia et H. Afra* **237**

23 *Modélisation de l'effort tranchant dans le comportement des poutres en béton armé N. Saib, S. Drizi, S. Kaci, O. Haddad et F. Amiar* **239 - 242**

24 *Evaluation du comportement rhéologique de deux bitumes routiers de même classe. S. Saoula, K. Ait Mokhtar, S. Haddadi et E. Ghorbel* **243 - 246**

25 *Influence du vieillissement artificiel des bitumes sur leur comportement rhéologique. K. Ait Mokhtar, S. Saoula, S. Haddadi et E. Ghorbel* **247 - 250**

27 *Rhéologie d'un gel géopolymérique à base de métakaolin. F. Zibouche et H. Van Damme* **251 - 255**

28 *Contribution à l'étude d'un bon nettoyage lors du forage d'un medium radius dans la région de Hassi Messaoud. A. Mellak* **257 - 260**

29 *Utilisation du modèle de Cross pour la caractérisation rhéologique des solutions de polymères. Discussion des paramètres. K. Ebagninin, A. Benchabane et K. Bekkour* **261 - 264**

30 *Comportement rhéoépaississant de polyélectrolytes associatifs à "multistickers" en solution aqueuse Joseph Selb, Piotr Kujawa, Françoise Candau* **265**

31 *Propriétés rhéologiques de polyethylènes basse densité de structures différentes. C. Peiti, B. Vergnes et J.M. Haudin* **267 - 270**

32 *Effets de la composition de polyuréthanes segmentés thermoplastiques sur leur nano-structuration avec ou sans précisaillement. E. Mourier, R. Fulchiron et F. Méchin* **271 - 274**

33 *Interdiffusion/réaction aux interfaces et coalescence des polymères : couplage rhéologie et mesures optiques. K. Lamnawar et A. Maazouz* **275**

34 *Influence des paramètres de mise en œuvre sur les temps de séjour d'un élastomère en micro-extrusion bi-vis. Y. Hung, C. Carrot et Y. Chalamet* **277 - 280**

35 *Etalement d'un liquide réactif dans un cylindre en rotation monoaxiale. J. Viale, F. Nony, P. Mazabraud et J.F. Gérard* **281**

36 *Chemiorhéologie anisotherme et diagramme CHT appliquée à la compréhension du procédé de rotomoulage réactif. J. Viale, F. Nony, P. Mazabraud et J.F. Gérard* **282**

37 *Onset of elastic instabilities in micro-channels flows. D. Broboana, C.M. Balan et C. Balan* **283 - 286**

38 *Résolution numérique des modèles de théorie cinétique des polymères fondus M. Normandin, F. Chinesta et A. Ammar* **287 - 290**

39 *Propriétés mécaniques des élastomères cristaux liquides à chaînes latérales et à chaînes principales. D. Rogez, S. Krause, H. Finkelmann et P. Martinoty* **291**

40 *Description du plateau basse fréquence des modules dynamiques des polymères chargés par le modèle de Leonov.C. Carrot, B. Olalla J.C. Majesté et R. Fulchiron* **293 - 296**

41 *Caractérisation par spectrométrie dynamique de l'état de dispersion de particules minérales dans les polymères. C. Carrot, B. Olalla et R. Fulchiron* **297 - 300**

43 *Détermination des propriétés rhéologiques de pâtes alimentaires en cours de cuisson. M. Wagner, G. Della Valle, J. Abecassis, A. Buelon, D. Lourdin, M.H. Morel et B. Cuq* **301 - 304**

44 *Cuisson-extrusion bi-vis : propriétés d'expansion d'extrudés de maïs en fonction de la vitesse de rotation des vis et du niveau de cisaillement dans la filière. P. Granda, R. Castillo, B. Launay et C. Michon* **305**

45 *Rhéologie de farines plastifiées et morphologies de leurs mélanges avec du PBAT. F. Deme, E. Peuvrel-Disdier, et B. Vergnes* **307 - 310**

46 *Formation et observation de bulles d'air dans des solutions de gélatine. J.B. Boitte, F. Ducept, N. Brambati, A.M. Buchert, L. Benyahia et C. Michon* **311**

47 *Injection de fluides d'Herschel-Bulkley en milieu poreux. X. Clain, J. Canou, C. Chevalier, P. Coussot et J.C. Dupla* **313 – 316**

48 *Calcul de la perméabilité d'un milieu fibreux à l'échelle microscopique. G. Puaux, P. Laure, L. Silva et M. Vincent* **317 - 320**

50 *Rhéologie et microstructures d'un enduit poreux renforcé par des fibres : analyse par compression simple et microtomographie à rayons X. F. Chalencon, L. Orgéas, P.J.J. Dumont, G. Foray, J.Y. Cavaillé, E. Maire et J. Adrien* **321 - 324**

51 *Etude par RheoSAXS de fluides complexes dopés de nanoparticules. J.P. de Silva, M. Impéror, A.S. Poulos, B. Pansu, P. Davidson, D. Constantin et F. Meneau* **325**

52 *Détermination de la viscosité des verres par différentes techniques. S. Berre, A. Baudon et D. Ovono* **327**

53 *Rhéologie non linéaire de verres colloïdaux mous. F. Renou, G. Petekidis et Jörg Stellbrink* **328**

54 *Elasticité de type gel dans des polymères fondus au voisinage de la transition vitreuse. O. Pozo, D. Collin, H. Finkelmann, D. Rogez et P. Martinoty* **329**

55 *Fluage et recouvrance lors d'une indentation sphérique et recouvrance d'un sillon sur surface de polymère. T. Chatel, C. Gauthier, H. Pelletier et R. Schirrer* **331 - 334**

56 *Comparaison des propriétés d'adhésion de fluides à seuil. P. Estellé et C. Lanos* **335 - 338**

57 *Microrhéologie passive par MS-DWS. L. Brunel et C. Tisserand* **339 - 342**

58 *Evaluation de la fragmentation d'aliments solides alvéolaires particulaires par imagerie. A. Nata, L. Chaunier, G. Della Valle, S. Guessasma, et A.L. Réguerre* **343 - 345**

59 *Rhéométrie tridimensionnelle : application aux fluides à seuil. Q. Barral, X. Château, P. Coussot et G. Ovarlez* **347 - 349**

61 *Outils rhéo-optiques pour la caractérisation macroscopique et locale de matériaux transparents. K.S. Pouv, A. Besq et S. Guillou* **351 - 354**

62 *Caractérisation spatio-temporelle de l'écoulement d'un liquide léger sur un liquide dense au repos. A. Ahmad, N. Latrache et B. Nsom* **355**

63 *Anisotropie des contraintes normales et migration de particules dans les suspensions denses F. Boyer, O. Pouliquen et E. Guazzelli* **357 - 360**

64 *Rhéologie des fluides de forage et endommagement de la roche réservoir. M. Khodja, A. Loulachi, M. Khodja-Saber, K. Guellil, J. Duplay et Z. Kessaïssia.* **361 - 365**

Shear thickening and Migration in particle suspensions

[1]Abdoulaye Fall, [2]Francois Bertrand, [1,3]Daniel Bonn and [2]Guillaume Ovarlez
[1]Van der Waals Zeeman Institute, University of Amsterdam, Valckenierstraat 65, 1018XE Amsterdam, The Netherlands
[2]Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil, Université Paris Est, 2, Allée Kepler 77420 Champ sur Marne, France
[3]Laboratoire de Physique Statistique Ecole Normale Supérieure, 24 Rue Lhomond 77231 Paris Cedex 05, France

Groupe Français de Rhéologie

Souhait : Communication Orale

Mots-clés : Shear thickening, Shear induced Migration, noncolloidal suspension, Normal stress, MRI

The rheology of suspensions of noncolloidal particles is still incompletely understood. In particular, some suspensions show shear thickening (continuous or discontinuous) while others do not. We present a combined MRI and rheology study that allows us to follow both the local rheological behavior and the local particle concentration during the Couette flow of suspensions. We observe that dense suspensions (at a volume fraction near 60%) with a particle size of 40 micrometer develop a pronounced gradient in particle concentration. Surprisingly, we find that the shear-induced migration process at the origin of this heterogeneity is strongly accelerated above a well-defined critical shear rate of the order of $10s^{-1}$; while a characteristic strain of the order of 1000 is needed to induce full migration at low shear rate, this characteristic strain is of the order of unity at high shear rate. We show that a model of migration based on gradients in normal stresses accounts for the equilibrium concentration profile and for the change in the migration kinetics with the shear rate; the development of normal stresses scaling as the squared shear rate seems to be a key point to explain this last feature. In this system, migration, in turn, leads to an increase in the apparent (macroscopic) viscosity, in contrast with previous observations in less dense suspensions, showing that migration is at the origin of the shear thickening observed in this system in Couette geometries. We subsequently compare these findings to those in other suspensions for which no shear thickening was observed.

Jamming in particle suspensions

[1]Abdoulaye Fall, [2]Francois Bertrand, [1,3]Daniel Bonn and [2]Guillaume Ovarlez
[1]Van der Waals Zeeman Institute, University of Amsterdam, Valckenierstraat 65, 1018XE Amsterdam, The Netherlands
[2]Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil, Université Paris Est, 2, Allée Kepler 77420 Champ sur Marne, France
[3]Laboratoire de Physique Statistique Ecole Normale Supérieure, 24 Rue Lhomond 77231 Paris Cedex 05, France

Groupe Français de Rhéologie

Souhait : Communication par Affiche

Mots-clés : Noncolloidal suspension, Yield stress, Jamming, Random close packing, frictionless and frictional packings, MRI

We study the emergence of a yield stress of dense suspensions of non-Brownian particles upon increasing particle volume fraction, by combining local velocity and concentration measurements using Magnetic Resonance Imaging (MRI) with global macroscopic rheometric experiments. Generically, the system ‘jams’, i.e., develops a yield stress at relatively low volume fractions due to gravity: the particles are allowed to slightly settle down (without any observable density change) to form a contact network that is able to resist a frictional stress thanks to the stabilizing effect of gravity. However, if the system is carefully density matched, no yield stress is encountered until a volume fraction of 62.7 +/- 0.3%.

Rhéologie locale de suspensions concentrées

F. Blanc, E. Lemaire et F. Peters

Laboratoire de physique de matière condensée (UMR6622, Université de Nice)

Souhait : Communication par affiche

Mots-clé : Rhéologie locale, suspension concentrée, PIV, localisation

Résumé :

Lorsqu'une suspension concentrée est soumise à un écoulement, il est fréquent d'observer que sa concentration en particules ne reste pas homogène. De plus pour des fractions volumiques importantes (supérieures à 55%), un phénomène de localisation de l'écoulement peut apparaître. Les propriétés rhéologiques d'une suspension ne peuvent donc pas être déduites de mesures macroscopiques moyennes et il est nécessaire de recourir à des mesures locales.

Pour cela, il convient de soumettre la suspension à un champ de contrainte connu et de mesurer le champ de vitesse résultant et la concentration locale de particules. Ainsi, la relation entre la contrainte de cisaillement, la fraction volumique et le taux de cisaillement peut être déterminée.

Nous menons cette étude en plaçant une suspension non colloïdale de particules sphériques de taille monodisperse (diamètre 30 µm), de même indice optique et de même densité que le fluide suspendant dans une cellule de Couette (cylindres rotatifs co-axiaux) à large entrefer. En contrôlant la température, les indices optiques du liquide et des particules sont assez semblables pour qu'une suspension contenant 50% de particules ait une transmittance de l'ordre de 80% à travers quelques centimètres.

Le champ de vitesse est déterminé à l'aide d'expériences de PIV dans lesquelles la cellule de Couette est éclairée par un plan laser perpendiculaire à l'axe de rotation des cylindres. Les mesures sont réalisées dans deux configurations différentes : soit une faible part des particules est marquée par un fluorochrome soit c'est le liquide suspendant qui contient le fluorochrome, les particules apparaissant alors comme des disques noirs dans le plan laser. Dans les deux cas, le champ de vitesse est calculé en analysant une série d'images successives enregistrées par une caméra située sous les cylindres. La concentration en particules est déduite de la mesure de l'intensité lumineuse émise par le fluorochrome. Les deux techniques sont comparées.

Ajout d'un adjuvant organique dans une suspension pour faïences en vue d'améliorer les propriétés rhéologiques et physico mécaniques du produit

H. CHEMANI née KECHAF

Vice Présidente du Groupe des Argiles Algériennes

Département Génie des Matériaux ,Faculté de Sciences de L'Ingénieur

Université M'Hamed Bougara Boumerdès 35000 Algérie

Groupe Français de Rhéologie

Souhait : Communication par affiche

Mots clés : Faïences, Barbotine, Adjuvant organique, Propriétés rhéologiques, Propriétés physico mécaniques.

Résumé:

Les industries modernes de la faïence sont très mécanisées surtout dans le domaine façonnage. Malheureusement la qualité du produit qui est directement liée à sa résistance mécanique et, à son accord tesson – émail ne réside pas seulement dans son mode de façonnage mais plus spécialement au choix de matières premières initialement introduites dans le mélange, ainsi qu'aux types d'ajouts qui à leur tour jouent un rôle prépondérant aussi bien dans les propriétés rhéologiques, que physico mécaniques.Quelque soit les groupes auxquels elles appartiennent, pour assurer le progrès technologique dans le domaine des céramiques ; ces produits doivent évoluer de plus en plus , ce qui permettra à la nature et, l'aspect de leur tesson de les éloignés de la terre cuite. Afin de répondre à ces différents critères et, d'une manière satisfaisante, un ajout d'adjuvant organique de type "Esther cellulosique" nous a été proposé dans notre étude de façon à améliorer les propriétés rhéologiques , physico mécaniques et, esthétiques.Suite à l'étude de plusieurs mélanges composés de différents taux d'adjuvants.Une optimisation de ce dernier à permis de sélectionner une formule plus performante et, économique.La résistance mécanique enregistrée par rapport au produit fabriqué à l'échelle industrielle est nettement supérieure.

.

Modélisation de la contribution élastique des nanotubes de carbone mono-feuillet au comportement rhéologique de leurs suspensions

C. Cruz[1], F. Chinesta[2] et G. Régnier[1]

[1] Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (LIM, UMR CNRS 8006, Arts et Métiers ParisTech, 151 bd de l'Hôpital, 75013 Paris, France; [2] EADS Corporate International Chair, Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noë - BP 92101, 44321 Nantes Cédex 3, Nantes, France

Résumé : L'élaboration et mise en forme de composites renforcés par des nanotubes de carbone (NTC) requièrent une compréhension profonde de la rhéologie de leurs suspensions. Ce travail est concentré sur la modélisation de la contribution élastique des NTC mono-feuillet fonctionnalisés au comportement rhéologique de leurs suspensions diluées. On propose le filament semi-flexible comme modèle mécanique équivalent pour représenter un NTC. Une approche numérique par Dynamique Brownienne (DB) a été utilisée pour tester la réponse dynamique de ce modèle physique. La mise au point de la simulation en DB requière la discrétisation du modèle continu dans un système multi-barres en rotation non libre (avec une configuration non-rectiligne en l'absence de forces externes). Cet article présente une description générale de la formulation cinématique pour le modèle multi-barres et met l'accent sur les verrous numériques liés aux restrictions du modèle discrétisé. En particulier une simulation en DB du modèle multi-barres proposé demande la génération de forces Browniennes respectant certaines contraintes, la redéfinition du potentiel de flexion pour un système avec une configuration non-rectiligne et l'utilisation d'un algorithme semi-implicite pour le calcul du tenseur de contraintes.

Mots-clé : Rhéologie, nanotubes de carbone, filament semi-flexible, Dynamique Brownienne

1. Introduction

Un nanotube de carbone (NTC) mono-feuillet est une structure cylindrique constituée fondamentalement par un feuillet de graphite enroulé sur lui-même avec des diamètres entre 0.4 nm et quelques nanomètres et des longueurs qui peuvent attendre plusieurs millimètres [1]. Afin de promouvoir leur dispersion, les NTCs mono-feuillet sont souvent soumis à une fonctionnalisation chimique sur leur paroi extérieure [2].

Une grande partie des applications envisagées pour les NTCs passent par des procédés de transformation en phase liquide. Pour cette raison, on fait souvent appel aux suspensions de NTCs fonctionnalisés dans un fluide Newtonien ou une matrice viscoélastique (polymère fondu). Par conséquent, le contrôle et l'optimisation de ces procédés de transformation nécessitent une compréhension profonde de la rhéologie des suspensions de NTCs [3].

Récemment, Ma *et al* [4] ont publié un modèle pour prédire le comportement rhéologique des suspensions de NTCs mono-feuillet fonctionnalisés à l'intérieur d'une résine époxy. Le comportement classique rhéo-fluidifiant quand la suspension est soumise à un cisaillement simple a été expliqué en termes de compromis entre deux phénomènes : orientation des NTCs dans la direction de l'écoulement et alignement aléatoire dû à l'action des forces Browniennes (interaction thermique avec le solvant). Par ailleurs, lorsque la suspension de NTCs fonctionnalisés est soumise à une déformation oscillatoire en petite amplitude, une réponse élastique non négligeable est observée à des fréquences élevées. Les auteurs ont reproduit ces données en viscoélasticité linéaire avec un modèle d'orientation Fokker-Planck, mais en utilisant une relation empirique du coefficient de diffusion en fonction de la fréquence appliquée. Même si quelques hypothèses existent pour expliquer cette phénoménologie [5], l'origine physique de cette contribution élastique reste encore un mystère scientifique.

Afin d'expliquer cette contribution élastique, nous proposons un modèle mécanique équivalent qui considère le NTC mono-feuillet fonctionnalisé comme un filament semi-flexible. Cette article présente la description générale du modèle physique proposé et discute les différents verrous numériques à surmonter pour évaluer la performance du modèle par Dynamique Brownienne. Finalement, l'article montre une perspective globale des premières prédictions numériques vis-à-vis du comportement expérimental de ces suspensions de NTC.

2. Description générale du modèle

La longueur caractéristique de courbure (L_p) est un paramètre nécessaire pour définir la modélisation de structures à grand rapport de forme. La longueur caractéristique de courbure est un paramètre qui relie la rigidité à la flexion d'un système avec l'intensité de l'énergie thermique autour du système en question. En

termes pratiques, ce paramètre détermine l'échelle de longueur à laquelle un système à rapport de forme élevé présente une courbature significative à cause de l'énergie thermique qui entoure le système. Par exemple, un système où $L/L_p<<1$ peut être considéré comme une simple barre rigide et un système où $L/L_p>>1$ peut être traité comme un filament complément flexible. Traditionnellement, les NTC mono-feuillet fonctionnalisés ont été modélisés comme barres rigides [6-8].

Cependant, quelques évidences expérimentales montrent que les NTC peuvent ne pas être considérés comme des systèmes à barres rigides. En effet, en utilisant une technique de diffraction de rayons X sur une suspension de NTC mono-feuillet le comportement de barre rigide n'a pas pu être constatée de façon évidente [9]. D'ailleurs, en utilisant une technique de fluorescence dans l'infrarouge proche, il a été possible d'observer les vibrations d'origine thermique des NTC mono-feuillets dilués dans un milieu aqueux [10]. En partant de ces deux faits expérimentaux, on a justifié la sélection d'un modèle de filament semi-flexible pour les NTC mono-feuillet en supposant qu'à température ambiante la longueur d'un NTC s'approche de sa longueur de courbure caractéristique L_p.

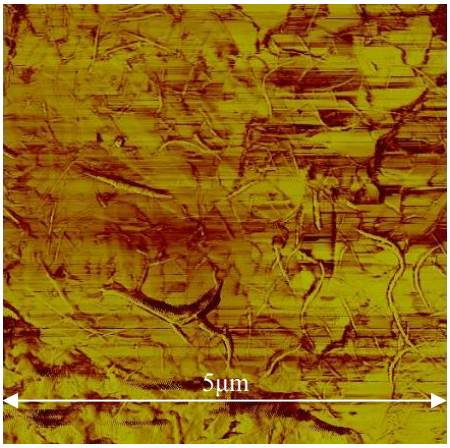


Figure 1. Image AFM des NTCs mono-feuillet en protuberance sur une surface acrylique photo-réticulé (Courtoisie du Dr. Loren PICCO, Physics Department, University of Bristol)

Par ailleurs, le modèle de filament semi-flexible contient une autre hypothèse importante : en l'absence de forces externes le NTC mono-feuillet est une structure légèrement courbée. Il semble évident que cette représentation s'éloigne de l'image idéalisée de structure tubulaire parfaite pour un NTC, mais elle est supportée par deux faits réels :

- même s'il existe tout un débat autour de l'influence des étapes de préparation sur l'observation d'entités nanométriques, les images de nanotubes de carbone prises par STEM, TEM et AFM présentent fréquemment des tortuosités (*Figure 1*)
- l'existence naturelle des défauts topologiques sur la structure d'un NTC, comme par exemple l'instabilité pentagone/heptagone induit une courbure intrinsèque sur la structure tubulaire d'un NTC.

Pour étudier la réponse dynamique du modèle de filament semi-flexible on a choisi une approche numérique par Dynamique Brownienne. Afin d'aborder cette méthode, le modèle de filament semi-flexible a été discrétisé dans un système multi-barres comme celui présenté dans la *Figure 2*. Le modèle multi-barres est composé de *n* billes avec position $\mathbf{r}_i$, connectées par *n-1* barres rigides de longueur *a*. Les billes sont considérées comme les points de résistance hydrodynamique, à l'image de la plupart des modèles mécaniques en théorie cinétique de polymères. D'ailleurs, les barres sont supposées infiniment rigides et soumises à un potentiel interne de flexion afin de prendre en compte la raideur propre des NTC.

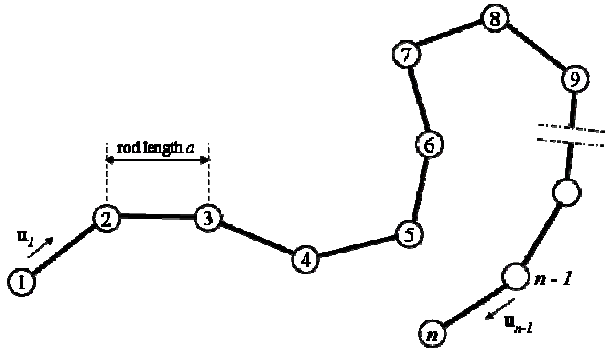


Figure 2. Modèle multi-barres compose par n billes et n-1 barres de longueur a.

2.1 Formulation cinématique

L'évolution dans le temps du système multi-barres est donnée donc par la solution de *n* bilans des forces établis sur chacune des *n* billes du système :

$$\mathbf{0} = \mathbf{F}_i^d + \mathbf{F}_i^b + \mathbf{F}_i^\phi - \mathbf{n}_{ij}\boldsymbol{\lambda}_j \text{ pour } i=1\ldots n \text{ et } j=1\ldots n-1 \quad (1)$$

où $\mathbf{F}_i^d$ est la force hydrodynamique dans la bille *i*, $\mathbf{F}_i^b$ est la force Brownienne dans la bille *i*, $\mathbf{F}_i^\Phi$ est la force du potentiel de flexion dans la bille *i* et $\boldsymbol{\lambda}_j$ est une force de restriction associée à la barre qui connecte les billes *j* et *j+1*. D'autre part, l'operateur $\mathbf{n}_{ij}$ est défini par :

$$\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{u}_j\left(\delta_{i,j+1} - \delta_{i,j}\right) \quad (2)$$

$$\mathbf{u}_j = \left(\mathbf{r}_{j+1} - \mathbf{r}_j\right)/a \quad (3)$$

où $\mathbf{u}_j$ est un vecteur colinéaire à la barre qui connecte les billes *j* et *j+1*. Finalement, afin de compléter un système

d'équations robuste il est nécessaire d'ajouter *n-1* équations qui décrivent l'inextensibilité des *n-1* barres :

$$\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{u}_i - \dot{\mathbf{r}}_{i+1} \cdot \mathbf{u}_i = 0 \tag{4}$$

où $\dot{\mathbf{r}}_i$ est la vitesse instantanée de la bille *i*.

3. Mise au point de la méthode en Dynamique Brownienne

La simulation de la réponse dynamique du modèle multi-barres antérieurement décrit par une approche de Dynamique Brownienne n'est pas simple. D'une part, le modèle contient des restrictions que réduisent les degrés de liberté et imposent certains conditions sur la génération de forces Browniennes et le calcul du tenseur de contraintes; et d'autre part, l'hypothèse de courbure statique requière une redéfinition du potentiel de flexion du système multi-barres. Ci-dessous, on décrit les solutions apportées à ces différents verrous numériques:

3.1 Génération des forces Browniennes

Les forces Browniennes prennent en compte les effets cinétiques des molécules du solvant sur le NTC. Dans le cadre de la Dynamique Brownienne, les forces Browniennes sont décrites à travers d'un processus stochastique. Afin de satisfaire le théorème de fluctuation-dissipation, l'ensemble de forces Browniennes agissant sur un système à un instant précis suivent une distribution normale avec les attributs suivants :

$$\left\langle \mathbf{F}_i^b(t) \right\rangle = \mathbf{0} \tag{5}$$

$$\left\langle \mathbf{F}_i^b(t) \cdot \mathbf{F}_j^b(t') \right\rangle = \frac{2\zeta k_B T}{\Delta t} \delta_{ij} \delta_{tt'} \mathbf{I} \tag{6}$$

où k_b est la constante de Boltzmann, T est la température absolue et Δt est le pas de temps de la simulation. La présence de restrictions physiques dans le modèle multi-barres requière une projection géométrique des forces générées de façon aléatoire (équations 5 et 6) afin d'équilibrer les forces Browniennes dans la direction de une même barre et appliquées aux extrêmes de la même [11,12]. Cette projection respecte la condition suivante:

$$0 = \mathbf{F}_i^b \cdot \mathbf{n}_{ij} \text{ pour } j=1\ldots n-1 \tag{7}$$

3.2 Redéfinition du potentiel de flexion

Pasquali et Morse [13] ont défini un potentiel de flexion pour un système multi-barres rectiligne en l'absence de forces externes :

$$\phi = -\frac{k}{a} \sum_{i=2}^{n-1} \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_{i-1} \tag{8}$$

où Φ est le potentiel de flexion et k est la constante de rigidité. A partir cette définition du potentiel, la force dans chaque bille s'écrit :

$$\mathbf{F}_k^\phi = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_k} = -\frac{k}{a} \sum_{i=2}^{n-1} \frac{\partial (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_{i-1})}{\partial \mathbf{r}_k} \tag{9}$$

Cependant, le modèle proposé dans cet article présente une configuration non rectiligne en l'absence de forces externes; donc pour prendre en compte ce fait le potentiel de flexion est redéfini de la manière suivante :

$$\phi = -\frac{k}{a} \sum_{i=2}^{n-1} \mathbf{Z}_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_{i-1} = -\frac{k}{a} \sum_{i=2}^{n-1} \mathbf{u'}_i \cdot \mathbf{u}_{i-1} \tag{10}$$

où $\mathbf{Z}_i$ est un opérateur qui opère une rotation de θ_i^{eq} (angle entre $\mathbf{u}_i$ et $\mathbf{u}_{i-1}$ dans la configuration en l'absence de forces externes) pour le vecteur $\mathbf{u}_i$, ou ce $\mathbf{u}_i$**'** est le vecteur ayant subi la rotation $\mathbf{Z}_i\mathbf{u}_i$. En conséquence, l'expression de la force de flexion devient:

$$\mathbf{F}_k^\phi = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_k} = -\frac{k}{a} \sum_{i=2}^{n-1} \frac{\partial (\mathbf{u'}_i \cdot \mathbf{u}_{i-1})}{\partial \mathbf{r}_k} \tag{11}$$

L'utilisation directe de l'équation (11) ne donne pas les forces de flexion cohérentes car cette expression se base sur une condition locale équivalente, mais non réelle. Pour calculer correctement les forces de flexion on doit décomposer le système multi-barres de *n* billes en *n-2* sections *p,* constitué par deux barres adjacentes. Chacune de ces sections *p* contient trois billes *k-1*, *k* et *k+1*. Les forces de flexion à calculer pour chaque section sont :

- Force de flexion sur la bille *k-1*:

$$\mathbf{F}_{k-1,p}^\phi = -\frac{k}{a^2} (\mathbf{I} - \mathbf{u}_{k-1} \otimes \mathbf{u}_{k-1}) \cdot \mathbf{u'}_k \tag{12}$$

- Force de flexion sur la bille *k+1*:

$$\mathbf{F}_{k+1,p}^\phi = \mathbf{Z}^{-1} \cdot \left[\frac{k}{a^2} (\mathbf{I} - \mathbf{u'}_k \otimes \mathbf{u'}_k) \cdot \mathbf{u}_{k-1} \right] \tag{13}$$

- Etant donné que le potentiel de flexion d'une section est localement indépendant des autres, alors les forces de flexion par section *p* satisfont l'équilibre dynamique. En conséquence la force de flexion sur la bille *k* s'écrit :

$$\mathbf{F}_{k,p}^\phi = -\mathbf{F}_{k-1,p}^\phi - \mathbf{F}_{k+1,p}^\phi \tag{14}$$

Finalement, une fois les contributions de chaque section *p* calculées, la force de flexion totale sur chaque bille *k* est donné par:

$$\mathbf{F}_k^{\phi} = \sum_{p=1}^{n-2} \mathbf{F}_{k,p}^{\phi} \tag{15}$$

3.3 Calcul du tenseur de contraintes semi-implicite

Pour déterminer la réponse dynamique du système multi-barres il faut évidemment estimer la contribution des NTCs (système multi-barres) au tenseur de contraintes. Dans le cadre d'une simulation en DB on utilise couramment l'expression de Kramers-Kirkwood pour calculer le tenseur de contraintes:

$$\boldsymbol{\tau} = \eta_s \boldsymbol{\kappa} + c \sum_v \left\langle \mathbf{R}_v \otimes \mathbf{F}_v^d \right\rangle \tag{16}$$

où $\boldsymbol{\eta}_s$ est la viscosité du solvant, $\boldsymbol{\kappa}$ est le tenseur homogène de taux de déformation, c est le nombre de NTCs par volume et $\mathbf{R}_v = \mathbf{r}_v - \mathbf{r}_c$ est la position relative de la bille v au centre de masse $\mathbf{r}_c$ de la chaine multi-barres. Afin d'atténuer les oscillations rapides des processus stochastiques durant un pas de temps [14], on fait appel à un schéma semi-implicite pour calculer la contribution du modèle multi-barres au tenseur de contraintes $\boldsymbol{\tau}_p$:

1. Détermination des forces hydrodynamiques, des forces Browniennes projetées géométriquement et des forces du potentiel de flexion au temps t.
2. Actualisation de la position du système au temps $t+\Delta t$ à partir des forces calculées dans le numéral 1.
3. Calcul de la vitesse du système et des forces hydrodynamiques $\mathbf{F}_v^{d,+\Delta t}$ dans la configuration actualisée à $t+\Delta t$, en utilisant les forces Browniennes projetées géométriquement au temps t.
4. Calcul de la contribution du modèle au tenseur de contraintes au temps t comme :

$$\boldsymbol{\tau}_p^t = c \sum_v \left\langle \mathbf{R}_v^{+\Delta t} \otimes \mathbf{F}_v^{d,+\Delta t} \right\rangle \tag{17}$$

4. Conclusion et perspectives de simulation

Un modèle de filament semi-flexible semble être une approximation cohérente pour prédire la réponse mécanique des NTCs mono-feuillet fonctionnalisés. Afin d'étudier la réponse dynamique de ce modèle physique une approche de simulation numérique par Dynamique Brownienne on utilise une discrétisation du modèle continu dans un système multi-barres avec un potentiel de flexion interne et une configuration non-rectiligne en l'absence de forces externes. Etant donné que le système contient des restrictions, la simulation par DB demande une projection géométrique des forces Browniennes obtenues de façon classique, la redéfinition du potentiel de flexion et la mise au point d'un algorithme pour calculer les forces de flexion propres à un système avec une configuration non rectiligne et, finalement, l'utilisation d'un schéma semi-implicite pour le calcul de la contribution des NTCs au tenseur de contraintes global.

Les premiers résultats des simulations par Dynamique Brownienne de la réponse dynamique d'un tel modèle physique montrent un comportement terminal classique et une évolution linéaire du module de conservation à des fréquences intermédiaires, dont la pente dépend notamment de la constante de rigidité du potentiel de flexion, de l'angle de courbure maximal et de la longueur du nanotube de carbone.

4. Références

[1] Pan ZW, Xie SS, Chang BH, Wang CY, Lu L, Liu W, Zhou WY, Li WZ, Qian LX. Very long carbon nanotubes. *Nature,* 394, 631-632 (1998).

[2] Bahr JL, Tour JM. Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds. *Chem. Mater.,* 13, 3823-3824 (2001).

[3] Kharchenko SB, Douglas JF, Obrzut J, Grulke EA, Migler KB. Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials. *Nat. Mater.,* 3, 564-568 (2004).

[4] Ma AWK, Chinesta F, Mackley MR. The rheology and modelling of chemically treated carbon nanotubes suspensions. *J. Rheol.,* 3, 547-573 (2009).

[5] Hough LA, Islam MF, Janmey PA, Yodh AG. Viscoelasticity of single wall carbon nanotube suspensions. *Phys. Rev. Lett.,* 93, 168102 (2004).

[6] Davis VA, Ericson LM, Parra-Vasquez NG, Fan H, Wang Y, Prieto V, Longoria JA, Ramesh S, Saini RK, Kittrel C, Billups WE, Adams WW, Hauge RH, Smalley RE, Pasquali M. Phase behaviour and rheology of SWNTs in superacids. *Macromolecules* 37, 154-160 (2004).

[7] Duggal R, Pasquali M. Dynamics of individual single-walled carbon nanotubes in water by real-time visualization. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 246104 (2006).

[8] Mendes MJ, Schmidt HK, Pasquali M. Brownian dynamics simulations of single-wall carbon nanotube separation by type using electrophoresis. *J. Phys. Chem. B*, 112, 7467-7477 (2008).

[9] Shaefer DW, Zhao J, Brown JM, Anderson DP, Tomlin DW. Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 375, 369-375 (2003).

[10] Tsyboulski DA, Bachilo SM, Weisman RB. Versatil visualisation on individual single-walled carbon nanotubes with near-infrared fluorescence microscopy. *Nano Lett.*, 5, 975-979 (2005).

[12] Fixman M. Simulation of polymer dynamics. I. General theory. *J. Chem. Phys.*, 69, 1527-1537 (1978).

[13] Montesi A, Morse DC, Pasquali M. Brownian dynamics algorithm for bead-rod semiflexible chain with anisotropic friction. *J. Chem. Phys.*, 122, 084903 (2005).

[14] Fixman M. Implicit algorithm for Brownian Dynamics of Polymers. *Macromolecules*, 19, 1195-1204 (1986).

Analyse d'un processus d'agrégation sous cisaillement

D. Anne-Archard[1,2], M. Tourbin[3,4], C. Rey Rouch[3,4], C. Frances[3,4]

[1] *Université de Toulouse ; INPT, UPS ; IMFT. Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France*
[2] *CNRS ; IMFT, Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France*
[3] *Université de Toulouse ; INPT, UPS ; LGC. 6 allée E. Monso - BP 34038 - 31029 Toulouse cedex 4, France*
[4] *CNRS ; LGC, 6 allée Emile Monso - BP 34038 - 31029 Toulouse cedex 4, France*

Résumé : Les suspensions de nanoparticules sont couramment mises en œuvre dans les procédés et donnent lieu à des phénomènes d'agrégation et de fragmentation dans lesquels les conditions hydrodynamiques semblent jouer un rôle important. L'objectif de ce travail est d'examiner ce rôle en étudiant la déstabilisation d'une suspension de silice colloïdale (20% massique) dans des conditions hydrodynamiques parfaitement définies et contrôlées de cisaillement pur. Les expérimentations sont réalisées dans une cellule de Couette montée sur un rhéomètre. Elle est munie d'un dispositif de recirculation pour prévenir les problèmes de sédimentation. La déstabilisation est induite par voie physico-chimique par ajout d'une solution de chlorure de sodium sur une suspension initialement stable de particules de silice de 80nm de diamètre. Des suivis granulométriques et rhéologiques sont effectués au cours de l'opération ainsi que sur les produits finaux et les résultats sont comparés à ceux obtenus en réacteur agité. Le suivi granulométrique montre la présence et l'évolution de plusieurs populations de particules, liées à un mécanisme d'agrégation en plusieurs étapes. Le suivi rhéologique montre corrélativement des comportements très rhéofluidifiants en début de déstabilisation. Le rôle de l'hydrodynamique est mis en évidence à travers la comparaison des expériences réalisées à diverses vitesses de cisaillement dans la cellule de Couette ainsi que par la comparaison avec les résultats obtenus en réacteur agité.

Mots-clé : agrégation, suspension, hydrodynamique, cisaillement, comportement rhéologique

1. Introduction

Dans les procédés de génération ou de traitement des milieux dispersés, les entités en suspension (particules, cristaux, micro-organismes, flocs, agrégats) sont en interaction avec le milieu environnant. L'état d'une suspension colloïdale (stabilité ou agrégation, morphologie, structures, …) dépend des forces d'interaction entre les particules, de la diffusion (mouvement Brownien), des forces de gravité, mais également des contraintes hydrodynamiques induites par l'agitation ou le transport. Celles-ci peuvent générer des modifications granulométriques et structurales et, corrélativement, ces dernières peuvent également modifier l'hydrodynamique de la phase continue. Ce couplage des phénomènes est d'autant plus complexe qu'il est généralement lié à une évolution intrinsèque des milieux au cours du procédé. Les phénomènes de rupture, de restructuration ou de déformation des entités en suspension sont donc également contrôlés par l'hydrodynamique et la compréhension de ces phénomènes est essentielle pour parvenir à une maîtrise des propriétés granulométriques et structurales des suspensions et assurer ainsi aux produits formulés la qualité souhaitée.

L'objectif de ce travail est d'analyser plus spécifiquement l'influence de l'hydrodynamique dans un processus d'agrégation. Il existe en effet, au sein d'un réacteur agité, une large distribution de vitesses de cisaillement et celles-ci jouent un double rôle au cours du processus d'agrégation : augmenter la vitesse de cisaillement va accroître la fréquence de collision entre particules et ainsi favoriser l'agrégation. Mais cette augmentation, parce qu'elle va les solliciter plus durement, va également contribuer à casser les agrégats formés. Ainsi, pour mieux appréhender le rôle de l'hydrodynamique, l'agrégation dans une suspension de silice nanométrique a été étudiée dans deux systèmes : d'une part en réacteur agité, soit un système de référence proche du procédé où l'écoulement est turbulent et complexe et, d'autre part, dans une cellule de Couette qui permet de générer un écoulement de cisaillement pur, laminaire. Les mesures de granulométrie et les analyses rhéologiques effectuées durant ces expériences seront ensuite confrontées pour mettre en évidence l'influence de l'hydrodynamique.

2. Matériel et méthodes

L'ensemble des expérimentations a été réalisé sur une suspension aqueuse de silice colloïdale Klebosol 30R50 (Clariant, France) de concentration 30%

massique. Les particules de silice sont sphériques et monodisperses avec un diamètre moyen en volume de 110nm. Cette suspension, initialement stable et homogène, est déstabilisée par ajout d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Les évolutions de la distribution granulométrique et du comportement rhéologique sont suivies au cours du processus d'agrégation qui évolue sur plusieurs heures.

La mesure de la taille des particules est effectuée par diffraction laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd) sur des échantillons prélevés au cours de l'expérience et sur lesquels le processus d'agrégation est stoppé en modifiant le pH de la suspension selon une technique proposée par Schaer et al. [1], et validée par Tourbin et Frances [2] sur le Klebosol. Les caractérisations rhéologiques sont effectuées sur un rhéomètre Bohlin C-VOR 200 (Malvern Instruments Ltd.) avec des géométries cône-plan (CP 2/60) et plans striés (PP60, rugosités 150µ). L'ensemble des expérimentations est réalisé à 25°C.

Le réacteur agité, d'une contenance de 1L, est muni de quatre chicanes et d'un mobile d'agitation à débit axial (Lightnin A310) tournant à 450tr/min. 450mL de Klebosol sont ajoutés à 300mL de solution de chlorure de sodium de façon à obtenir une suspension à 20% massique en silice et une concentration en sel de 0.8M. Des échantillons sont ensuite prélevés toutes les 30 minutes pour réaliser une mesure granulométrique et une caractérisation rhéologique.

La cellule de Couette est constituée de deux cylindres concentriques sur les parois desquels on a créé des rugosités par collage d'un sable de granulométrie comprise entre 250 et 315µ afin d'éviter le glissement en paroi (Coussot et Ancey [3]). Les diamètres intérieur et extérieur de la cellule sont de 33.2 et 35.5mm sur une hauteur de 55.4mm. Ces dimensions permettent d'assurer une vitesse de cisaillement pratiquement homogène (faible entrefer). Les vitesses de rotation utilisées ont également été déterminées de façon à rester en régime laminaire (faible nombre de Reynolds, faible nombre de Taylor). Le fond de la cellule est conique et un dispositif de recirculation assuré par une pompe péristaltique permet de compenser les phénomènes de sédimentation liés à la densité de la silice et d'assurer ainsi l'homogénéité de la suspension dans la cellule. Le débit de recirculation est choisi de façon à ce que la vitesse de cisaillement maximum reste inférieure ou égale à la vitesse de cisaillement de l'expérience. Cette cellule est montée sur le rhéomètre (*cf.* Fig. 1). Ceci permet une mesure en continu de la viscosité à la vitesse de cisaillement choisie. Les suspensions de silice ayant un comportement rhéofluidifiant, des rhéogrammes en trois points sont obtenus en réalisant deux paliers à des vitesses de cisaillement différentes (par exemple à 20 et 50s^{-1} pour l'expérience à 100s^{-1}) afin de caractériser ce comportement au cours du procédé. Le temps consacré à ces mesures est très faible devant la durée de l'expérience et leur influence sur le procédé est négligeable. L'ensemble du dispositif est présenté sur la figure 1. Les expériences en cellule de Couette ont été réalisées pour des vitesses de cisaillement de 50, 100 et 200s^{-1}.

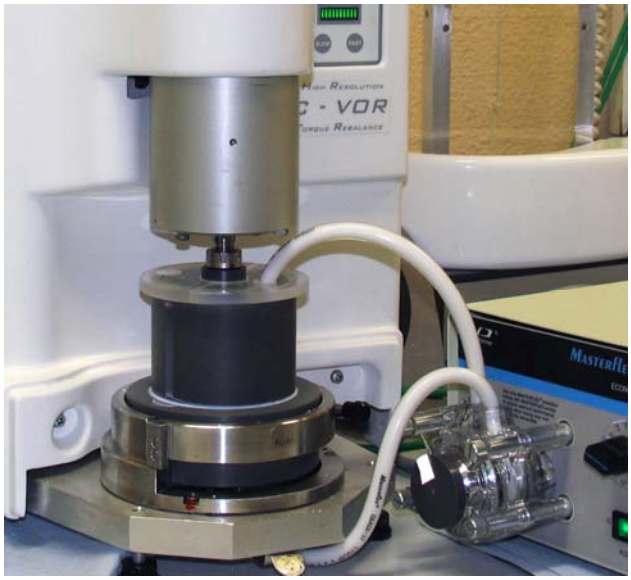


Fig. 1 : Cellule de Couette : dispositif expérimental

3. Résultats

3.1 Evolution de la granulométrie

La figure 2 présente les distributions granulométriques obtenues en réacteur et dans la cellule de Couette après 1 heure d'expérience. Lors de réalisations en cuve agitée sur les mêmes matériaux, Tourbin [4] a montré que, dans un premier temps, la distribution de taille est bi-modale avec des particules primaires de taille 110nm et des petits agrégats de quelques centaines de nanomètres. Dans un second temps, au-delà de 30min, on observe trois familles de particules avec l'apparition de gros agrégats (env. 10µm). Durant cette phase, les fines disparaissent peu à peu et la distribution redevient bimodale avec les deux populations d'agrégats de 1 et 10µm.

On observe, dans le cas des expérimentations en cellule de Couette (*cf.* figure 2), des étapes similaires à celles observées en réacteur. L'influence de la vitesse de cisaillement à laquelle sont soumis les particules et agrégats est bien mise en évidence par ces résultats : la population des gros agrégats est plus importante en nombre/volume et de taille plus élevée lorsque la vitesse de cisaillement diminue.

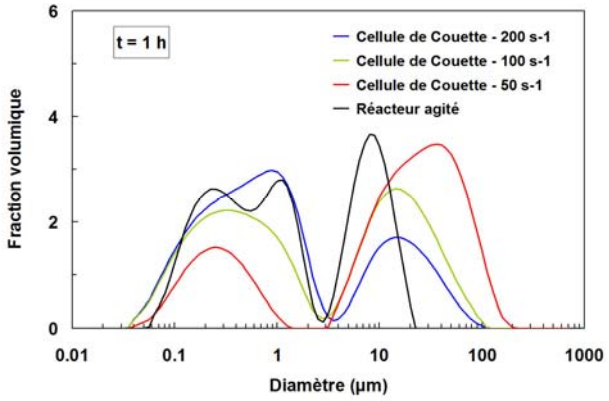


Fig. 2 : distributions granulométriques à $t = 1h$

3.2 Evolution du comportement rhéologique

L'implantation de la cellule de Couette sur le rhéomètre permet de suivre l'évolution temporelle de la viscosité au cours du processus. Celle-ci a également été mesurée toutes les 30' lors de l'agrégation en réacteur. Sur ces résultats, présentés sur la figure 3, on remarque également trois phases : dans un premier temps, la viscosité de la suspension augmente très rapidement. Cette phase correspond à la formation, assez rapide, d'une première famille d'agrégats. Les résultats obtenus montrent qu'elle est plus courte dans les expériences en cellule de Couette (environ 20 minutes) que dans l'expérience en réacteur agité (environ 50'). Ceci peut s'expliquer par la large distribution des vitesses de cisaillement présentes dans le réacteur et qui influencent à la fois la fréquence de collision et la rupture des agrégats formés.

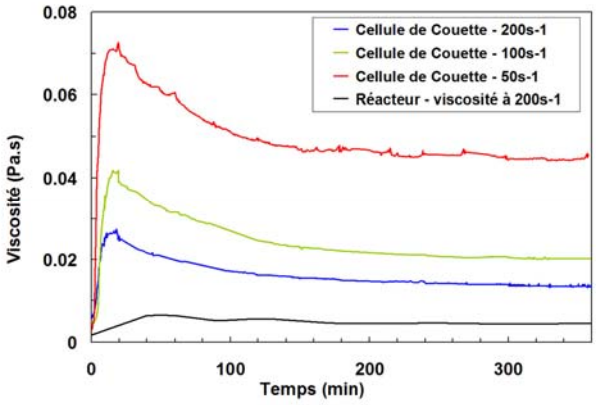


Fig. 3 : Suivi de viscosité au cours du processus

On observe ensuite une deuxième phase, jusqu'à environ 2 à 3h d'expérience, au cours de laquelle la viscosité décroît. Pendant cette décroissance, il y a toujours formation d'agrégats, mais aussi rupture des agrégats les plus gros et éventuellement restructuration (densification des agrégats). Au-delà de 3h, la viscosité est relativement stable et on n'observe plus d'évolution significative, aussi bien sur les distributions granulométriques que sur la viscosité.

La figure 4 présente un exemple de rhéogrammes en trois points réalisés lors d'une expérience en cellule de Couette à la vitesse de cisaillement de $200s^{-1}$. La viscosité évoluant très rapidement durant les premières minutes de l'expérience, le premier rhéogramme est réalisé au temps $t = 18'$.

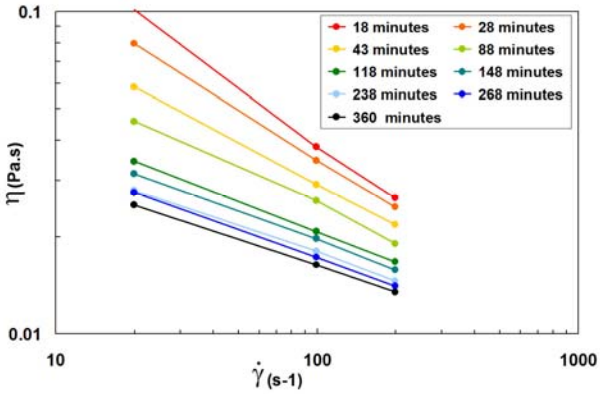


Figure 4 : rhéogrammes en trois points réalisés dans la cellule de Couette. Expérimentation à $200s^{-1}$.

Ces rhéogrammes permettent en particulier d'extraire une viscosité à une vitesse de cisaillement donnée afin de comparer les expériences entre elles. C'est ce qui est proposé sur la figure 5 pour une vitesse de cisaillement de $20s^{-1}$ (les résultats obtenus en réacteur agité sont reportés pour mémoire). L'influence de l'hydrodynamique est clairement mise en évidence et il apparaît en particulier que la fraction plus importante d'agrégats de grande taille observée dans l'expérimentation à $50s^{-1}$ se traduit ici par une augmentation de la viscosité.

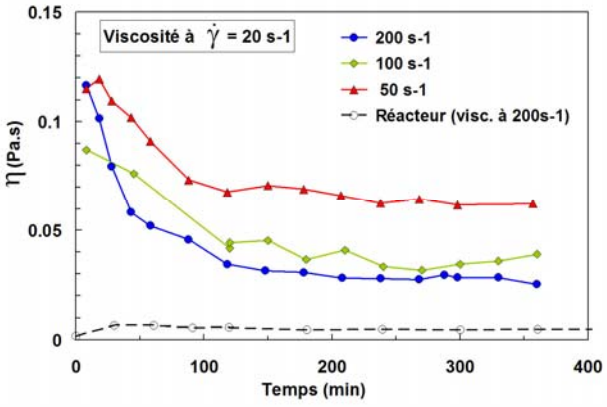


Fig. 5 : Viscosité à $20s^{-1}$: influence de l'hydrodynamique sur le processus d'agrégation

L'ajustement de lois puissance $\tau = K\dot{\gamma}^n$ sur ces rhéogrammes permet d'examiner l'évolution temporelle de la consistance K et de l'indice de comportement n pour les trois vitesses de cisaillement. Ces résultats sont présentés sur les figures 6 et 7. Ils sont cohérents avec ceux observés

en granulométrie : les résultats obtenus en fin d'expérience montrent de faibles écarts entre les suspensions obtenues à 100 et 200s^{-1}. Par contre, l'expérience réalisée à 50s^{-1} conduit à des agrégats plus nombreux et de taille plus importante et, corrélativement, à des viscosités plus élevées.

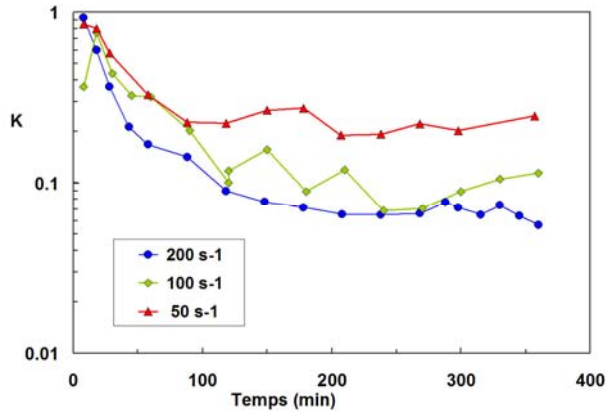


Figure 6 : Evolution de la consistance lors des expérimentations en cellule de Couette.

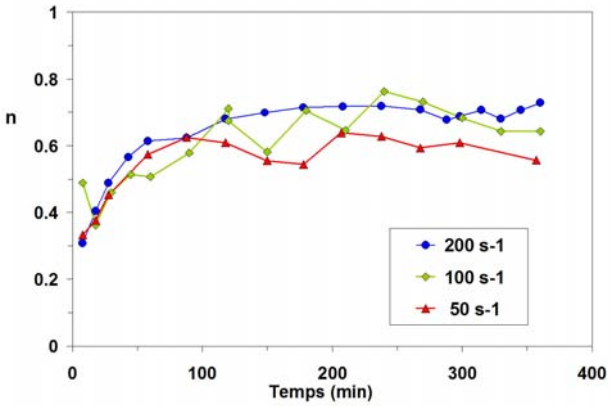


Figure 7 : Evolution de l'indice de comportement lors des expérimentations en cellule de Couette.

Lorsque la granulométrie et la viscosité n'évoluent plus, soit après 6 à 8 heures d'expérience, la suspension est recueillie et conservée dans un récipient hermétique. Elle a la consistance d'un gel se déstructurant très facilement. Un second type de caractérisation est alors entrepris : après 6 jours de repos, un échantillon est prélevé et déposé dans l'entrefer d'une géométrie plan-plan (ϕ 60mm) du rhéomètre. Les plans ont été recouverts de papier de verre pour imposer des conditions de non-glissement. La procédure de caractérisation utilisée consiste à imposer un pré-cisaillement de 200s^{-1} durant 60s afin que l'échantillon se déstructure et arrive à un état de référence, puis à le laisser se restructurer durant un temps variable (de 15' à 180') et enfin de réaliser une mesure des modules élastiques et visqueux, G' et G'', avec un balayage en contrainte ($f = 1Hz$). L'évolution de G' et G'' en fonction du temps de restructuration est présentée sur la figure 8.

Les caractéristiques mécaniques du gel formé se révèlent similaires pour des agrégations réalisées sous un cisaillement de 100 et 200s^{-1}. Par contre, les modules élastiques et visqueux sont beaucoup plus élevés pour une agrégation réalisée à 50s^{-1}.

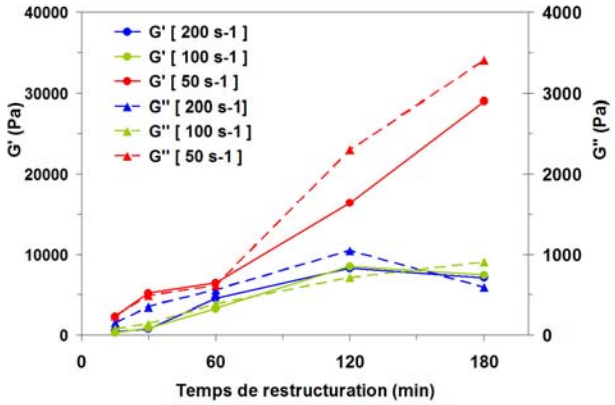


Figure 8 : Evolution de *G'* et *G''* en fonction du temps de restructuration.

4. Conclusion

Le processus d'agrégation de particules de silice en suspension dense a été étudié sous différentes conditions hydrodynamiques : en réacteur agité, qui constitue le système de référence se rapportant au procédé industriel, et dans des conditions de cisaillement pur générées dans une cellule de Couette. L'évolution de la viscosité est similaire dans les deux cas et peut être expliquée par les mécanismes d'agrégation mis en jeu. Les résultats obtenus montrent que les conditions hydrodynamiques influencent le processus d'agrégation en agissant sur la fréquence de collision des agrégats dans la suspension et sur la rupture des gros agrégats. Cette influence se traduit par des comportements rhéologiques différents, aussi bien en cours de procédé que sur le gel obtenu en fin d'expérience.

Références

[1] Schaer E., Ravetti R., Plasari E., Study of silica particle aggregation in a batch agitated vessel. *Chemical Engineering and Processing*, 40, 277-293 (2001).

[2] Tourbin, M., Frances, C., Experimental characterization and population balance modelling of the dense silica suspensions aggregation process. *Chemical Engineering Science*, 63, 5239-5251 (2008)

[3] Coussot, P., Ancey, C. *Rhéophysique des pâtes et suspensions* (EDP Sciences, Paris, 1999).

[4] Tourbin, M. *Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France (2006).

Ciment à comportement rhéologique ajustable

M.H. Noël, P. Hebraud, H. Van Damme, C. Haehnel.

Laboratoire Physico-chimie des Polymères et Milieux Dispersés, ESPCI, Paris/Italcementi Group, Guerville.

Résumé :
Actuellement, les industries cimentières utilisent des polymères, appelés superplastifiants, pour faciliter la mise en place des pâtes de ciment. Cependant, ces suspensions, en présence de superplastifiants, deviennent souvent instables et sédimentent. Le but de ce projet était donc de trouver un nouveau polymère permettant de contrôler la rhéologie des pâtes de ciment. Notre choix s'est porté sur des polymères thermoassociatifs qui présentent des caractéristiques rhéologiques changeantes avec la température. Nous étudierons le comportement rhéologique de ces systèmes thermoassociatifs et nous montrerons comment ces polymères influent sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment. Enfin, nous corrèlerons ces résultats avec des mesures d'adsorption du polymère sur les particules de ciment.

Mots clés : Rhéologie, ciment, suspensions, polymère adaptatif, adsorption.

1. Introduction

Le ciment, en présence d'eau, forme une pâte de fluidité faible. Des molécules organiques,"les superplastifiants", sont ajoutées pour augmenter cette fluidité, sans diminuer les propriétés mécaniques du ciment durci.
L'adsorption de ces polymères sur les grains de ciment entraîne un effet répulsif entre les particules. Ces superplastifiants peuvent être décomposés en deux familles :
- les polymères sulfonés qui agissent par répulsion électrostatique [1],
- les polycarboxylates dont l'effet répulsif est essentiellement de type stérique [2].
Ces répulsions entre particules, induites par le superplastifiant, empêchent la formation d'agrégats de particules et permet donc une meilleure dispersion de la suspension. Ceci a pour conséquence une augmentation de l'ouvrabilité de la pâte de ciment.
Cependant, une certaine quantité de superplastifiant reste toujours dans la solution interstitielle. Cette partie du polymère peut avoir des conséquences importantes sur le comportement de la pâte. En effet, le polymère en solution comprimé entre deux particules va être expulsé de l'espace interparticulaire. La différence de concentration entre cette zone et le reste de la solution va entraîner une floculation de la suspension par déplétion [3]. Cette floculation peut provoquer la sédimentation des particules.

L'objectif de ce travail est donc de contrôler la rhéologie des pâtes de ciment en utilisant une nouvelle molécule organique, basée sur les superplastifiants actuels. Le choix de fonctionnaliser une chaîne polycarboxylate avec des groupements thermoassociatifs a été fait pour obtenir :
- une bonne fluidification de la pâte, tout comme pour des superplastifiants traditionnels,
- une viscosification de la suspension, contrôlée par la température, pour éviter tout problème de sédimentation.

Dans ce document, les différents matériaux utilisés dans ce travail seront d'abord présentés. Par la suite, la rhéologie des solutions aqueuses de polymères thermoassociatifs sera étudiée. Le comportement rhéologique des pâtes de ciment seul et en présence de polymère seront comparés, afin de quantifier l'effet du polymère. Enfin, nous corrèlerons les courbes rhéologiques à des mesures d'adsorption des différents polymères sur les particules de ciment.

2. Matériaux et synthèse

2.1 Choix et synthèse des polymères

Le choix du polymère s'est porté sur une structure peigne constituée d'un squelette hydrophile d'acide polyméthacrylique et de greffons latéraux à base de copolymère de poly(oxyde d'éthylène) et poly(oxyde de propylène) (POE / POP). Deux types de greffons sont utilisés : un copolymère majoritairement composé de POP (POPm) et un copolymère majoritairement composé de POE (POEm).
Pour réaliser le greffage, l'acide polyméthacrylique, le copolymère (POPm ou POEm) et le dicyclohexyl carbodiimide (agent de couplage) sont dissous dans la N-méthylpyrrolidone puis mélangés ensemble à

100°C pendant 8H. Le tableau 1 regroupe les caractéristiques des différents polymères synthétisés.

Nom du polymère synthétisé	Copolymère utilisé	Taux de greffage (molaire)
PMAA-POEm3.5	POEm	3.5%
PMAA-POPm1.3	POPm	1.3%
PMAA-POPm1.5	POPm	1.5%
PMAA-POPm1.9	POPm	1.9%
PMAA-POPm2.5	POPm	2.5%
PMAA-POPm6	POPm	6%
PMAA-POPm10	POPm	10%

Tableau 1 : Caractéristiques des polymères obtenus après greffage.

2.2 Ciment

Le ciment utilisé pendant toute l'étude est un CEM I 52.5N de l'usine de Villiers-au-Bouin d'Italcementi Group.
Une étude de la distribution granulométrique des particules de ciment a été réalisée. Le diamètre moyen des particules est de 13.5 µm. En ce qui concerne les caractéristiques physiques, la densité du ciment est de 3.19 et sa surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 1,189 m^2/g.

3. Rhéologie des polymères en solution

Les greffons thermoassociatifs que nous avons choisis sont à température critique inférieure de démixtion (LCST). Le diagramme de phase de solution aqueuse de polymère LCST est représenté sur la figure 1(a) [4]. Au dessus d'une température critique T_C, ces polymères forment une séparation de phases avec l'eau. Pour éviter cette démixtion dans l'eau, ces polymères sont souvent associés à un squelette hydrophile (de PMAA). Le comportement rhéologique caractéristique d'un polymère hydrophile greffé latéralement par des segments LCST est schématisé sur la figure 1(b) [5].
Dans cette partie, seuls les polymères peignes greffés avec du POPm vont être étudiés. En effet, le caractère thermoassociatif du polymère PMAA-POEm n'a pas pu être observé à une température proche de la température ambiante. L'influence de trois paramètres a été étudiée dans cette étude : la concentration, le taux de greffage et le pH.

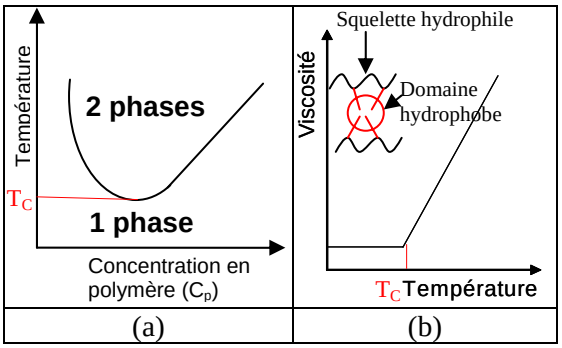


Figure 1 : (a) Diagramme de phases typique des polymères à LCST (T_C : température critique) (b) Comportement rhéologique caractéristique d'un polymère peigne ayant un squelette hydrophile et des greffons LCST.

3.1 Effet de la concentration

Des solutions aqueuses de polymère PMAA-POPm greffé à 10% ont été étudiées à deux concentrations (cf. Figure 2).

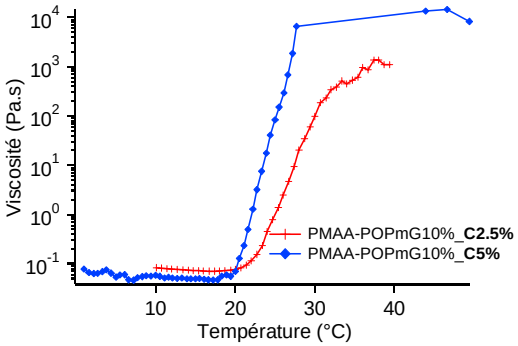


Figure 2 : Viscosités en fonction de la température pour le PMAA-POPm greffé à 10% pour deux concentrations : 2.5% (croix rouge) et 5% (losange bleu).

L'effet thermoassociatif est bien visible pour une température supérieure à 25°C. La concentration de la solution en polymère influe sur l'ampleur du phénomène thermoassociatif. En effet, lorsque la concentration en polymère augmente, une amplification de l'effet thermoassociatif est observée.

3.2 Effet du taux de greffage

L'influence du taux de greffage du polymère est aussi évaluée en observant le comportement rhéologique de solutions de PMAA-POPm de même concentration et à deux taux de greffage différents (cf. Figure 3).

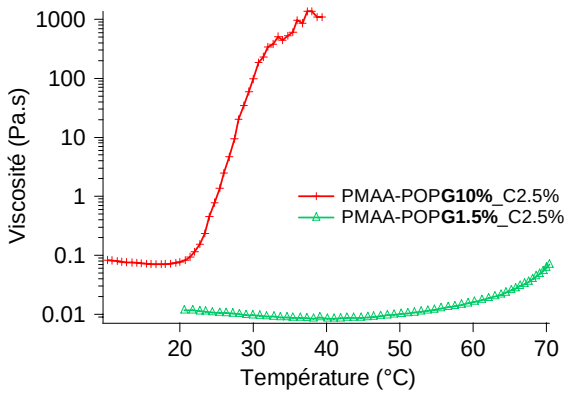


Figure 3 : Viscosités en fonction de la température de PMAA-POPm à deux taux de greffage 10% (croix) et 1.5% (triangle) à une concentration de 2.5% dans l'eau.

L'influence du taux de greffage sur le phénomène thermoassociatif est très importante. En effet, le passage d'un polymère greffé à 1.5% à un polymère greffé à 10% permet d'amplifier d'un facteur 10^4 l'effet thermoassociatif au niveau de la viscosité. De plus, un décalage vers les basses températures est observé lorsque le taux de greffage en POPm augmente. La thermoassociation est donc fortement dépendante de la quantité de polymères thermoassociatifs greffés sur le squelette hydrophile.

3.3 Effet du pH

Le pH est aussi une caractéristique essentielle à étudier. En effet, dans les pâtes de ciment, le pH de la suspension est de l'ordre de 13. Le comportement rhéologique du PMAA-POPm au pH de la solution de polymère dans l'eau (pH=8) et à pH13 a donc été observé (cf. Figure 4).

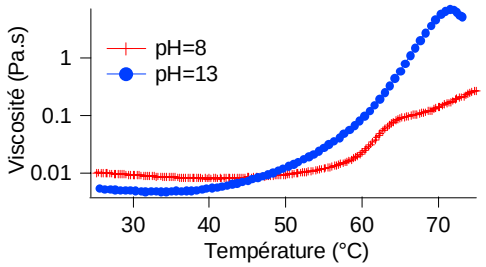


Figure 4 : Mesures de viscosité en fonction de la température d'une solution de PMAA-POPm concentrée à 2% et greffé à 1.9% à pH=8 et pH=13.

La viscosification en température de la solution de polymère est d'autant plus importante que le pH de la solution est élevé. L'augmentation de pH entraîne un renforcement de l'effet thermoassocciatif, se traduisant par un gain en viscosité de plus d'une décade et une diminution de la température d'association, lors du passage de pH8 à pH13. Le pH élevé des suspensions de ciment devrait donc favoriser la thermoassociation du polymère.

4. Rhéologie des mélanges ciment / polymère thermoassociatif

4.1 A température ambiante (20°C).

Les mélanges ciment / PMAA-POPm à différents taux de greffage ont été étudiés à 20°C (cf. Figure 5). A cette température, pour les différents taux de greffage étudiés, l'effet thermoassociatif n'est pas visible.

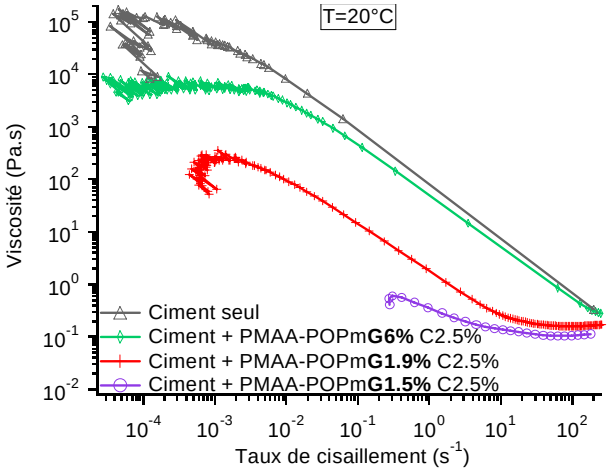


Figure 5 : Comparaison des viscosités à 20°C en fonction du taux de cisaillement de pâtes de ciment en l'absence ou en présence de PMAA_POPm à différents taux de greffage : 1.5% (rond violet), 1.9% (croix rouge) et 6% (losange vert).

Pour tous les polymères PMAA-POPm, une diminution de la viscosité de la pâte de ciment est observée par rapport à la pâte de ciment sans polymère. Le polymère PMAA-POPm permet à température ambiante, comme un superplastifiant traditionnel, un abaissement de la viscosité de la pâte de ciment. Ces polymères améliorent donc l'ouvrabilité des pâtes de ciment à 20°C.

4.2 A 60°C

Ces mélanges ciment / polymère ont ensuite été testés à 60°C pour quantifier l'effet du polymère PMAA-POPm sur les pâtes de ciment (cf. Figure 6).
Cette température a été choisie car pour tous les polymères utilisés, elle est supérieure à la température critique d'association du polymère à une concentration de 2.5% dans l'eau.

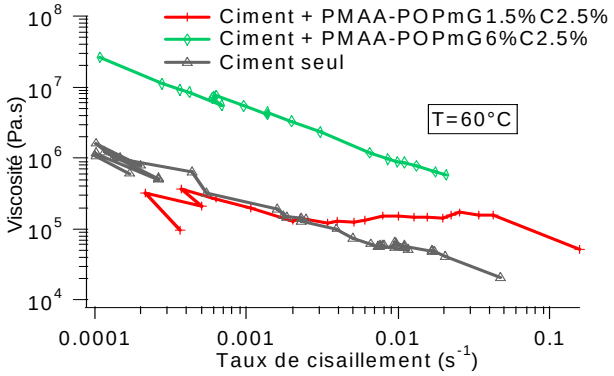


Figure 6 : Comparaison de la viscosité à 60°C en fonction du taux de cisaillement de pâtes de ciment sans ou avec polymère à deux taux de greffage : 1.5% et 6%.

La présence de PMAA-POPm dans les suspensions de ciment à 60°C entraîne une augmentation significative de la viscosité de cette suspension (jusqu'à 30 fois). L'effet thermoassociatif du polymère a un impact sur la rhéologie de la pâte de ciment. Plus le squelette hydrophile est greffé en POPm, plus l'augmentation de viscosité de la pâte est importante.

5. Adsorption du PMAA-POPm sur les particules de ciment.

L'étude de l'adsorption du PMAA-POPm à deux taux de greffage a été réalisée afin de comprendre physiquement quelle partie du polymère (en solution, adsorbée sur les particules) entraîne la viscosification de la pâte.

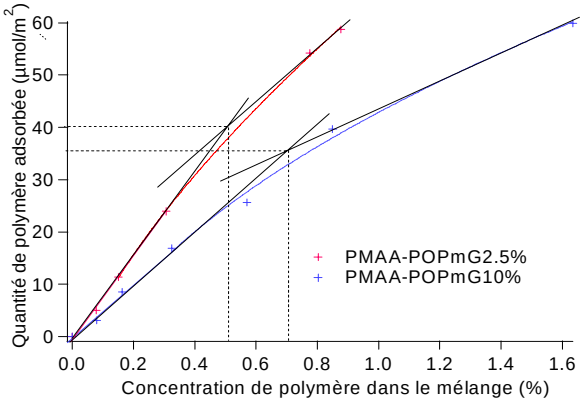


Figure 7 : Quantité molaire de polymère adsorbée sur les particules de ciment pour deux taux de greffage du polymère : 2.5% (losange bleu) et 10% (triangle rouge).

Le polymère, ayant le taux de greffage le plus faible, a une adsorption plus importante sur les particules de ciment. Les polycarboxylates se greffent par les fonctions carboxylates du polymère sur le ciment. Plus le taux de greffage est important, moins il y a de fonctions carboxylates disponibles pour réaliser l'adsorption sur les particules. Le polymère fortement greffé est donc plus présent en solution interstitielle que le polymère faiblement greffé. Si on corrèle ces résultats avec les résultats rhéologiques, on peut en déduire que la partie du polymère adsorbé est celle qui induit la viscosification de la pâte de ciment à 60°C. En effet, si le polymère en solution interstitielle avait été responsable de cet effet épaississant, l'ampleur de la viscosification, lors du passage de 20°C à 60°C, aurait été beaucoup plus marquée pour le polymère fortement greffé que pour le PMAA-POPm le moins greffé. Or, la différence de viscosité, entre les deux températures, reste du même ordre pour les différents taux de greffage.

6. Conclusion

En conclusion, il a été montré que le polymère thermoassociatif PMAA-POPm permet, à la fois de fluidifier des pâtes de ciment Portland, comme un superplastifiant standard, à température ambiante mais aussi, de viscosifier les suspensions de ciment sous l'effet de la température. L'utilisation d'un tel polymère réduit, voire supprime, la sédimentation des particules de ciment.

Remerciements

Je tenais à sincèrement remercier Dominique Hourdet pour son aide précieuse en synthèse de polymère. Je voulais aussi remercier Guylaine Ducouret pour son soutien en rhéologie.

[1] Kauppi, A. ; Andersson, K. M. ; Bergström, L. *Probing the effect of superplastizicer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM.* Cement and concrete research, vol. 35, 133-140 (2004).

[2] Yoshioka, K. ; Tazawa, E. I. ; Kawai, K. ; Enohata, T. *Adsorption characteristics of superplastizicers on cement component mineral.* Cement and concrete research, vol. 32, 1507-1513 (2002).

[3] Neuville, M. *Les fluidifiants du plâtre.* Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, France (2007).

[4] L'alloret, F. ; Maroy, P. ; Hourdet, D. ; Audebert, R. *Chemicals in the oil industry*, Odgen P.H. Cookson L. Books (1998).

[5] Durand, A. ; Hourdet, D. ; Lafuma, F. *Thermoassociative graft copolymers : NMR investigation and comparison with rheological behavior.* Journal of physical chemistry B, vol. 104, 9371-9377 (2000).

ETUDE DES PROPRIETES D'ECOULEMENT DE MELANGES ARGILE-EAU DANS UNE EXTRUDEUSE A PISTON
Utilisation de l'imagerie par résonnance magnétique

B. RABIDEAU[(1)], P. MOUCHERONT[(1)], F. BERTRAND [(1)], P. COUSSOT[(1)], P. ESTELLE[(2)], Y. MELINGE[(2)], LANOS[(2)]

(1) UMR113 - Laboratoire des matériaux et structures du génie civil - Cité Descartes - Parc Club de la Haute-Maison -2, allée Képler - 77420 Champs-sur-Marne

(2) LGCGM, Equipe Matériaux et Thermique de l'habitat – EA 3913 – INSA/IUT Rennes
20 Av des Buttes de Coësmes, CS 14315, 35043 Rennes cedex
Yannick.melinge@insa-rennes.fr

La littérature consacrée à l'étude des propriétés des écoulements de mélanges d'argile et d'eau dans les extrudeuses est assez riche tant vis-à-vis des systèmes discontinus telles que les extrudeuses à piston que continus tels que les extrudeuses à vis. Toutefois, compte tenu du caractère complexe du comportement rhéologique de ces mélanges, il n'en demeure pas moins que de nombreuses questions restent posées.

De façon générale, pour être extrudable, les mélanges sont plutôt fermes et d'un comportement rhéologique plastique dominant. Le seuil limite de cisaillement est de l'ordre de 20 kPa, ce qui assure une tenue du produit en sortie de filière.

Dans ce type de process de mise en forme, il convient d'être attentif aux défauts d'aspect générés lors de l'écoulement : défauts locaux générés par un phénomène qui s'apparente au stick slip, inclusion de bulles en surface ou arrachements localisés. Ces défauts peuvent induire un gonflement en sortie de filière par exemple ou une rotation d'ébauche qui, comme nous l'avons montré lors de travaux antérieurs est associé à l'équilibrage local des quantités de mouvement et des contraintes. Enfin, sans être exhaustif, les propriétés de résistances mécaniques des produits sont directement liées aux propriétés d'écoulement, à la finesse de la structure des matériaux et son homogénéité (air occlus notamment).

Bon nombre de ces défauts sont conditionnés par les propriétés de l'écoulement dans l'extrudeuse et de l'histoire vécue par le matériau au cours du séjour dans le corps de l'extrudeuse et à fortiori au cours du passage de la filière de mise en forme. A ce jour, nous disposons d'outil de prédiction global des propriétés d'écoulement, notamment en présence de comportement plastique, mais l'avènement des moyens de mesures par IRM permettent d'obtenir des informations complémentaires permettant de prendre en compte les phénomènes de drainage au sein de la suspension concentrée et de progresser sur les problèmes d'interfaces. A cet effet on distingue différents cas représentés par le contact du matériau avec les parois du corps de l'extrudeuse (loin de la filière). Dans cet article nous présentons des résultats et des conclusions sur les conditions de glissements/d'adhérence. Au droit de la filière, en présence de zones mortes, nous proposons également des résultats et des conclusions sur les propriétés de friction dans cette zone.

Pour compléter l’interprétation des résultats expérimentaux obtenus après le développement et l’introduction d’une extrudeuse à piston dans un banc IRM vertical à large champ, nous procédons tout d’abord à une étude des propriétés rhéologiques des mélanges eau-argile. Un kaolin est retenu pour ces travaux de manière à négliger les phénomènes de gonflement. Les champs de vitesse et de densité obtenus expérimentalement sont confrontés à une approche analytique des propriétés de l’écoulement avec ou sans condition d’adhérence.

Influence du polycarboxylate sur l'hydratation et les propriétés rhéologiques des pâtes cimentaires à base de différents ciments.

M. SAMAR [(a)], A.BENMOUNAH [(a)], R.KHERIBET [a)], M.SAIDI[(b)]

([a])Laboratoire des matériaux minéraux et composites (LMMC), Université de Boumerdès, Algérie.

([b])Département génie des matériaux, Faculté des sciences de l'ingénieur (FSI), Université de Boumerdès, Algèrie.

Résumé :

Ce travail a porté sur l'étude de l'action d'un superplastifiant de type polycarboxylate sur l'hydratation, les propriétés rhéologiques et physico-mécaniques de trois pâtes cimentaires à base de ciment CEMI, de CPJ, puis de CRS.

L'analyse des résultats a montré que la composition chimique et minéralogiques des ciments utilisés joue un grand rôle sur les points de saturation obtenus, sur l'effet réducteur d'eau et retardateur d'hydratation, ainsi que sur les modifications des grandeurs rhéologiques (seuil de cisaillement et viscosité apparente), en présence du superplastifiant,variables selon la composition chimique et minéralogique de chaque ciment.

En conclusion, on peut dire que notre étude a mis en évidence l'importance de la composition chimique et minéralogique des trois ciments étudiés sur l'effet de ce superplastifiant sur toutes les propriétés des pâtes de ciment étudiées. Il faut ajouter aussi que l'essai d'étalement a montré que les trois coulis de ciments étudiés, après deux heures d'hydratation, ont conservé leurs propriétés rhéologiques.

MOTS CLES: coulis de ciment, superplastifiant, seuil de cisaillement, viscosité apparente, rhéologie, ATD-ATG, chaleur d'hydratation.

I- Introduction :

Le problème de compatibilité des superplastifiants avec les ciments s'est toujours posé lors du changement du superplastifiant ou du ciment. Afin d'apporter une contribution à la résolution de ce problème, on se propose d'étudier l'influence d'un polycarboxylate sur le comportement rhéologique et l'hydratation de pâtes cimentaires à base de différents types de ciment.

Pour notre étude nous avons choisi 03 types de ciment de compositions chimiques et minéralogiques différentes: un CPA, un CRS et un CPJ.

Nous avons tout d'abord déterminé le point de saturation en polycarboxylate pour chacune des pâtes préparées, puis étudié leur comportement rhéologique, avec et sans superplastifiant, à l'aide d'un rhéomètre AR2000.

Puis nous avons étudié l'influence du superplastifiant sur le processus d'hydratation de chacun des 03 ciments, par analyse thermogravimétrique et par calorimétrie.

II. Caractérisation des ciments :

Tableau n°1. Composition chimique

Ciments Oxydes	CPA (%)	CRS (%)	CPJ (%)
SiO_2	25.38	21.57	19.99
Al_2O_3	4.48	3.8	4.97
CaO	65.00	65.05	60.94
Fe_2O_3	2.39	4.6	3.39
MgO	0.74	2.130	2.2
Na_2O	0.44	0.009	0.19
K_2O	0.6	0.51	0.61
SO_3	2.28	1.82	2.34
Cl	0.002	0.00933	0.0070
Perte au feu	1.61	1.155	4.97

Tableau n°2 : composition minéralogique

ciments	Minéraux de clinker (%)				
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	CaO_L
CPA	57.23	17.17	8.83	9.52	1.62
CRS	53	24	2.04	14	01
CPJ	57	19	06	12	01

Tableau N°3 : caractéristiques physiques

R mec ciments	Résistance à la Compression (MPa)			Résistance à la flexion (MPa)		
	2 jours	7 jours	28 jours	2 jours	7 jours	28 jours
CPA	21.99	42.73	57.75	3.975	7.03	8.35
CRS	16.38	31.47	54.425	4.665	6.225	9.285
CPJ	27.81	39.16	54.86	6.185	7.29	9.01

Viscosity (Pa.s)

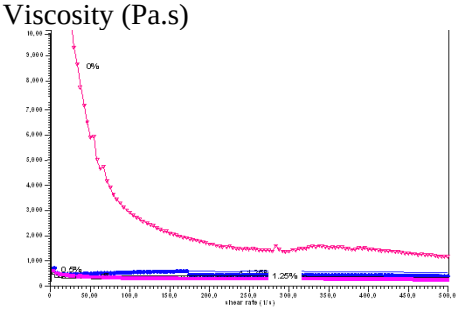


Fig N° 2 : Evolution de l'écoulement d'un CPJ en fonction du % en polycarboxylate.

Tableau n°4, Résistances mécaniques

	CPA	CRS	CPJ
Poids spécifique	3.12	3.18	3.06
SSB(cm2/g)	3403	3144.7	3660.76
Consistance normale (%)	28	27.8	28.2
Début de prise (h,mn)	3h : 10min	3h : 26min	2h : 54min
Fin de prise (h,mn)	5h : 20min	4h : 55min	4h : 05min

Viscosity (Pa.s)

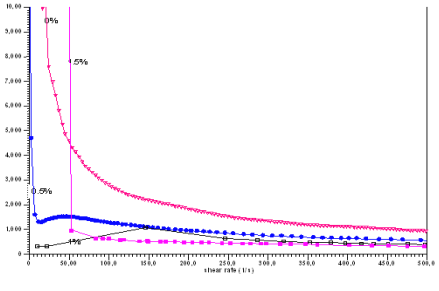


Fig N° 3 : Evolution de l'écoulement d'un CRS en fonction du % en polycarboxylate

III. Rhéologie des pâtes de ciments :

L'appareil que nous avons utilisé est un appareil AR2000 à cylindres coaxiaux à la géométrie « vanne ».

III.1 .Détermination de point de saturation en polycarboxylate de chaque ciment:

Le protocole de formulation des pâtes de ciment consiste à fixer la quantité d'eau et varier la quantité de polycarboxylate dans le mélange.

Les résultats obtenus par le rhéomètre sont présentés comme suit:

Viscosity (Pa.s)

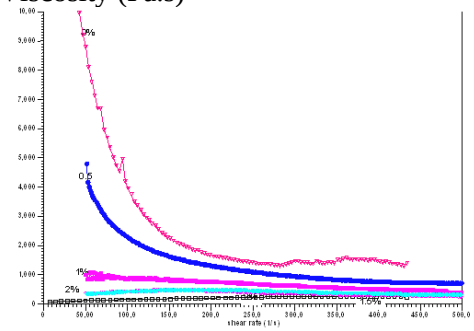


Fig N° I. : Evolution de l'écoulement d'un CPA en fonction du % en polycarboxylate.

Lorsque la teneur en polycarboxylate augmente, la viscosité de la pâte cimentaire diminue , grace à l'effet dispersant de polycarboxylate qui provoque une répulsion stérique entre les particules de ciment, en réduisant leur agglomération, par la longueur de la chaîne principale ainsi que son greffage par des chaînes latérales non adsorbantes et qui se prolongent dans la solution lorsque le polymères s'adsorbe.

Le point de saturation varie d'un ciment à l'autre, c'est la teneur au delà de laquelle le superplastifiant n'a plus d'effet, ainsi :

Le point de saturation de CPA est de 2 %, celui du CPJ est de 1.25% et pour le CRS, il est de 1.5%.

Cette variation du point de saturation entre les ciments est influencée par la capacité d'adsorption du polycarboxylate sur les anhydres et les hydrates des ciments.

Selon Nawa et Uchikawa [22], l'adsorption du polycarboxylate, croit dans cet ordre :

CSH >Ca(OH) >C_3A> C_4AH_{13}> C_3AH_6> ettringite >monosulfoaluminate >>C_3S.

Sur cette base il est logique que le CPA ait le point de saturation le plus élevé (grâce à sa teneur en silicate et en C_3A supérieures à celles du CRS et du CPJ).

III.2 .Viscosité apparente et contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement après 8mn d'hdratation:

A. Pate cimentaire à base de CPA :

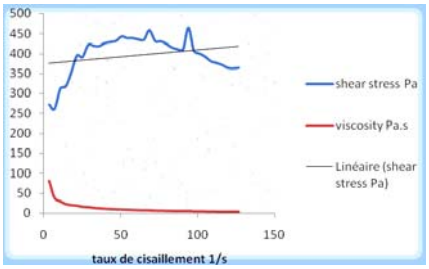


Fig N°4: sans polycarboxylate

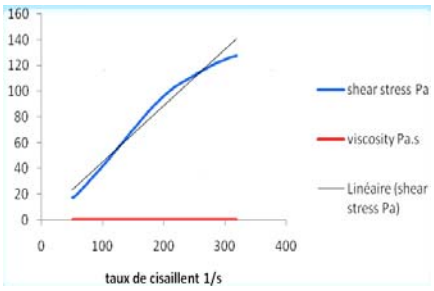


Fig N°5: avec polycarboxylate

B) Pate cimentaire à base de CRS :

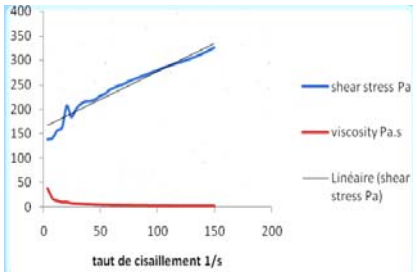


Fig N° 6 : sans polycarboxylate

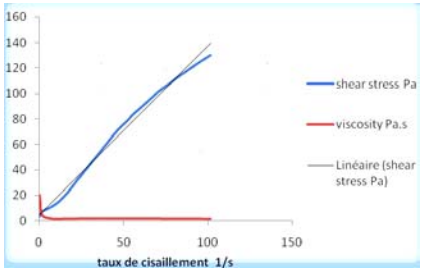


Fig N° 7 :. avec polycarboxylate

C : Pate cimentaire à base de CPJ :

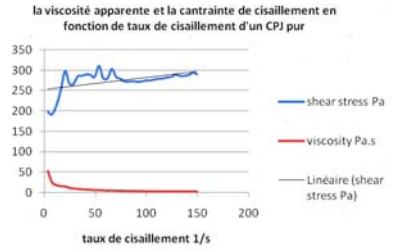


Fig N°08 : sans polycarboxylate

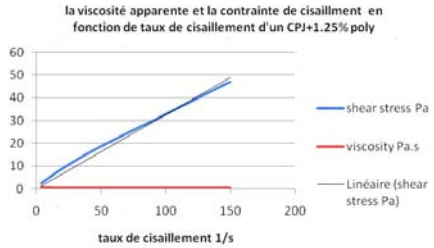


Fig N°09 : avec Polycarboxylate .

La viscosité des pâtes cimentaire à base de CPA, CRS et CPJ (fig04, 05, 06, 07, 08 et 09), diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement, puis se stabilise., les coulis sont donc des fluides Benghamien avec l'introduction de superplastifiant, à des teneurs correspondant aux points de saturation respectifs, la contrainte de cisaillement augmente avec l'augmentation de gradient de cisaillement., pendant que la viscosité reste stable avec l'augmentation de taux de cisaillement, ces coulis se comportent comme des fluides newtonien.

Influence du polycarboxylate sur l'hydratation des ciments CPA et CRS

IV. Mesure de la quantité de portlandite après 24 heures de gâchage par analyse thermogravimétrique: des pâtes de ciment à base de CPA et de CRS, en présence et en absence du superplastifiant

Vu l'écart constaté entre ces mesures, on peut affirmer que le polycarboxylate présente un effet plus important sur le retard d'hydratation du CPA par rapport au CRS, à cause de la différence de composition minéralogique.

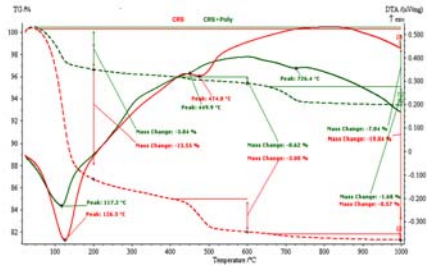


Fig N°10 : courbe de L'ATG de CRS sans et avec polycarboxylate.

CRS+polycarboxylate

CRSpur

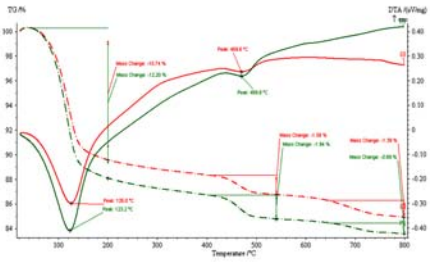


Fig N°11 : courbe de L'ATG de CPA sans et avec polycarboxylate

CPA pur.

CPA+polycarboxylate

D'après les résultats enregistrés dans les figures (10,11) obtenue par ATG, il apparait que en présence de polycarboxylate, le dégagement de l'eau de la Portlandite du CRS est de 0.62% et de 1,59%, pour le CPA , en absence de polycarboxylate, ilest de 3% pour le CRS et de

V. Chaleur d'hydratation des ciments

Tableau N°5 : Chaleur d'hydratation du CPA

Age (h)	12	24	41	48	72	120
CPA+pol (cal/g)	19.74	51.03	54.95	55.11	55.59	56.45
CPA pur (cal/g)	37.80	56.70	69.62	75.60	78.70	80.14

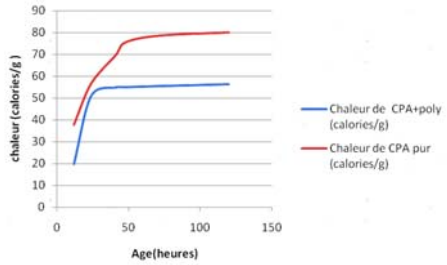


Fig N°12 : Flux thermiques dégagés au cours de l'hydratation du CPA avec et sans polycarboxylate

La fig 12 montre que la chaleur dégagée lors de l'hydratation du CPA pur est plus élevée que celle dégagée en présence du polycrboxylate.

L'introduction du polycarboxylate dans la pâte de CPA retarde donc son hydratation.

VI. Conclusion

L'étude des résultats a mis en évidence le rôle fluidifiant du polycarboxylate. Cependant les différents point de saturation obtenus montrent que cette action diffère d'un ciment à un autre, ce qui est confirmé par le suivi de l'hydratation de chacune des pâtes préparée en présence du superplastifiant. Qui montre que le polycarboxylate retarde légèrement l'hydratation, ce qui est du à la partie de ce polymère qui est adsorbée sur les particules de ciment. Les résultats obtenus montrent que c'est une adsorption sélective.

Toutefois l'effet retardateur d'hydratation est compensé par l'effet défloculant et réducteur d'eau de ce superplastifiant. Nous pouvons donc dire que lors de l'utilisation de ce type de superplastifiant la détermination du point de saturation est incontournable afin d'éviter les problèmes de compatibilité.

VII. Bibliographie

1- Flatt, R.J., Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions. Thèse de Doctorat-Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999.

2- Uchikawa, H. Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture. in Conference in tribute to Micheline Moranville-Regourd. Importance of Recent Microstructural Developments in Cement and Concrete. 1994. Sherbrooke, Canada.

3- Nawa, T., H. Ichiboji, and M. Kinoshita. Influence of temperature on fluidity of cement paste containing superplasticizer with polyethylene oxide graft chains. in Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Proceedings Sixth International Conference CANMET. 2000. Nice, France: ACI International.

4- Hamada, D., et al. Development of new supeplasticizer and its application to self-compacring concrete. in Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Proceedings Sixth International Conference CANMET. 2000. Nice, France: ACI International.

5- Uchikawa, H., D. Sawaki, and S. Hanehara, Influence ok kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. Cement and Concrete Research, 1995. 25(2): p. 353-364.

6. Yamada, K., s. Ogawa, and S. Hanehara, Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate concentration in aquous phase. Cement and Concrete Research, 2001. 31: p. 375-383.

Modélisation du module complexe de cisaillement des suspensions de bentonite

Ahmed Allal[1], Mourad Gareche[1,3], Jean Charles Dupin[2]
François Roby[1], Noureddine Zeraibi[3]
1-IPREM-EPCP, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, Pau 64053, (France)
2-IPREM-ECP, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, Pau 64053,(France)
3- FHC, Laboratoire génie physique des hydrocarbures, Université M'hamed Bougara Boumerdes (Algérie)

Résumé : Dans ce travail, nous avons étudié le comportement rhéologique de suspensions de bentonite pour diverses concentrations massiques (2, 4, 5, 6 et 8%). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la viscoélasticité linéaire avec pour objectif de faire le lien entre la structure fractale des ces suspensions et le module de cisaillement complexe. A partir de la dimension fractale des gels formés par les particules d'argile en interaction dans les suspensions de bentonite nous avons modélisé la variation de leurs modules complexes de cisaillement en fonction de la fréquence.

Mots clés : rhéologie, suspension, bentonite, viscoélasticité linéaire, structure, fractale

1 Introduction

Notre travail porte sur les boues de forage à base d'eau avec pour objectif de faire le lien entre la structure du fluide et ses propriétés rhéologiques. Dans cet article, nous allons nous focaliser, sur des mélanges argile-eau qui constituent la base de ces boues. Nous avons étudié leur comportement rhéologique pour différentes concentrations massiques (2, 4, 5, 6 et 8%). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la viscoélasticité linéaire avec pour objectif de faire le lien entre la structure fractale de ces suspensions (via la contrainte seuil et le module élastique) et la variation de leurs modules complexes de cisaillement G* (ω). A partir de la dimension fractale des gels, nous avons modélisé la variation de leurs modules complexes de cisaillement en fonction de la fréquence.

2 Matériaux et Mesures

2.1 Bentonite

L'argile sélectionnée est la bentonite calcique (B3378) de Sigma. Sa composition moyenne est (% massique) SiO_2-48.35, Al_2O_3-12.15, Fe_2O_3-8.26, CaO-6.68, MgO-5.47, Na_2O-3.65, K_2O-2.39. Elle possède une surface spécifique de 39.3 m^2/g et une capacité d'échange cationique de 0.88meq/g. D'après les données du fabricant elle a un pH=9 et une masse volumique de 2.4g/cm^3.

2.2 L'eau

Dans nos études nous avons utilisé une eau déminéralisée de PH égal à 5.63.

2.3 Préparation des suspensions

Les suspensions de bentonite de concentrations massiques 2, 4, 5, 6 et de 8% ont été préparées en versant un volume d'argile dans l'eau déminéralisée sous agitation pendant 24 heures, à l'aide d'un agitateur magnétique.
Après formulation des fluides, nous avons fait les observations suivantes: (1) pour la suspension de 2% de bentonite une sédimentation des particules a été mise en évidence après un jour de repose. (2) les suspensions 4, 5, 6 et 8% forment des gels après un repos de quelques heures.

2.4 Tailles des particules

Pour estimer la taille moyenne des particules de bentonite, nous avons utilisé le surnageant de la suspension à 2% et un granulométre par diffusion dynamique de la lumière en couche mince de type DL-135-45 (IFP). Avec cet appareil, nous avons déterminé la taille des objets en suspensions (particules élémentaires ou agrégats de quelques particules sous différentes conditions. Dans le Tableau 1, nous avons reporté les conditions de mesure et la valeur de leur taille moyenne déterminée. Nous constatons que les tailles des objets en suspension correspondent à des empilements de plusieurs particules. Ces agrégats ont des tailles qui varient avec les contraintes qu'elles subissent. Ainsi au repos les agrégats ont des tailles plus importantes que sous agitation. Par

ailleurs, nous avons observé que après arrêt de l'agitation, la dimension de ces agrégats augmentait. Une valeur de leur coefficient de diffusion a de plus été déterminée.

Etat de l'échantillon	R_h (nm)	$Dx10^{13}$ (m^2/s)
Prélèvement de l'échantillon après sédimentation.	390	6.10
Prélèvement de l'échantillon sous agitation.	230	10.3

Tableau 1 : Taille de la particule argileuse sous différents états de sollicitation

2.6 Viscoélasticité linéaire des suspensions de bentonite

Nous avons réalisé nos mesures de viscoélasticité linéaire à température ambiante avec un rhéomètre à contrainte imposée le DSR 200 (Rheometric instruments) en géométrie Couette (le godet de diamètre 32 mm, le mobile de diamètre 29.5 mm et de hauteur 44.3 mm).

2.6.1 Balayage en fréquence

Après avoir déterminé les conditions optimales avec le protocole expérimental, nous avons réalisé les balayages en fréquence sur nos différentes suspensions. La suspension à 4% de bentonite a un comportement de solide viscoélastique avec un module (minimum de la tan(δ)) de 8 Pa. (voir Fig.1). Ce comportement est mis en évidence aussi par la variation de G'' en fonction de G' comme le montre la Figure 2. Sur cette figure, ces deux modules sont proportionnels et G'' suit une loi de la forme : $G'' = 0.5G' - 3.28$ (Pa). Ceci est la signature d'un comportement de gel.

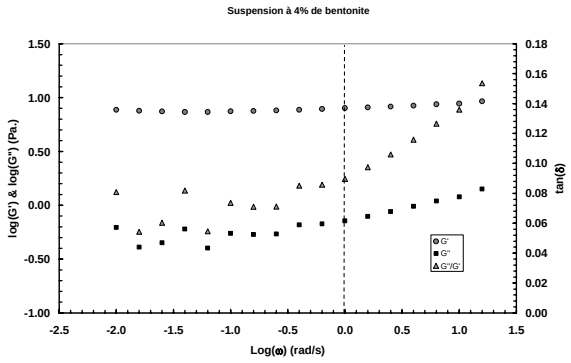


Figure 1 : variation du module de conservation (G') et du module de perte (G'') en fonction de la fréquence pour la suspension à 4% de bentonite dans l'eau.

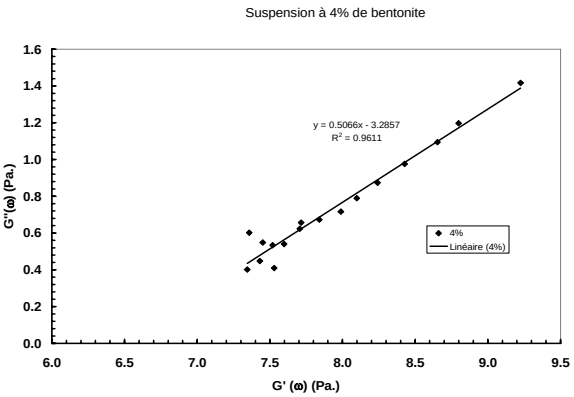


Figure 2 : Variation de G'' en fonction de G' pour la suspension à 4% de bentonite.

b) Comme pour la suspension à 4%, les suspensions à 5, 6 et 8% de bentonite ont un comportement de solide viscoélastique avec des modules respectifs de 32, 64 et 200Pa. La variation de G'' en fonction de G' suit une loi de la même forme et avec la même pente ($G'' = 0.5G' - b$). Avec b qui vaut 14.75, 29.2 et 92.55 (Pa) pour les concentrations massiques respectivement de 5, 6 et 8 %.

2.6.2 Détermination du module élastique

Des mesures précédentes nous en avons déduit la variation du module élastique en fonction de la concentration. Le module suit la loi puissance suivante : $G_0 = 1.54 \times 10^8 \varphi_V^{3.73}$ (Pa)

2.6.3 Détermination de la contrainte seuil

Pour déterminer la contrainte critique à partir de laquelle il y a rupture du réseau formé par les particules, on réalise un balayage en contrainte. Cette expérience consiste à mesurer en dynamique la variation du module de cisaillement complexe à une fréquence donnée (ici 1rad/s) pour différentes contraintes.
De façon générale, on note que la contrainte critique augmente avec la concentration de bentonite et suit une loi puissance de la forme : $\sigma_1 = 0.92 \times 10^8 \varphi_V^4$ (Pa.).
Nous retrouvons un résultat similaire à ceux de [2 et 3].

4 Modélisation de G*(ω)

Alderman et al. [30] ont montré que σ_1 et G_o étaient proportionnels à $\varphi_V^{\ x}$, avec x voisin de 3 pour la contrainte seuil et 4 pour le module élastique. Pignon et al. [3] ont relié l'exposant

x à la dimension fractale du réseau de particules et Piau et al. [2], en utilisant un modèle basé sur la notion d'objets fractals semi-dilués, ont permis d'interpréter la rhéologie d'une telle suspension. Ce modèle conduit aux résultats suivants :

$$\begin{cases} \sigma_0 \sim \varphi_v^{4/(3-D)} \\ G_0 \sim \varphi_v^{5/(3-D)} \end{cases} \quad (1)$$

D étant la dimension fractale de la structure. Dans notre cas $D = 1.8 \pm 0.2$. Pour Pignon et al [1], cette dimension suggère des agrégats très compacts de dimension micrométrique.

4.1 Modélisation du module complexe

D'après Winter et Chambon [4], au point de gel le module de relaxation évolue en loi de puissance de la forme suivante :

$$G(t) = St^n \quad (2)$$

Où n est appelé exposant de relaxation et S est un paramètre appelé amplitude de gel. Friedrich *et al.*[5.6], ont proposé une fonction de relaxation étendue qui permet de décrire l'évolution des propriétés viscoélastiques d'un système au cours de la gélification sous la forme :

$$G(t) = St^{-n} \exp(-t/\tau_0) + G_0 \quad (3)$$

Le terme exponentiel décrit les phénomènes de relaxation de la phase sol en considérant un liquide de type Maxwell avec un temps de relaxation moyen τ_o. Ce temps évolue au cours de la gélification. À l'approche de la transition sol-gel, ce temps diverge pour devenir infini. Le terme exponentiel tend alors vers 1 et on retrouve la relation de Winter *et al.* (Éq 2). Après la transition, l'état gel est caractérisé par un module de relaxation d'équilibre G_o.

D'après l'équation (3), après le temps de gélification, les parties réelle et imaginaire s'écrivent sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= S\Gamma(1-n)\cos\left(n\frac{\pi}{2}\right)\omega^n + G_0 \\ G''(\omega) &= S\Gamma(1-n)\sin\left(n\frac{\pi}{2}\right)\omega^n \end{aligned} \quad (4)$$

Avec Γ la fonction gamma. À partir des équations Éq 4 on obtient que :

$$\frac{G''(\omega)}{G'(\omega) - G_0} = \tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) \quad (5)$$

Cette dernière équation montre que au dessus du temps de gélification le rapport des modules est une constante.

Concernant l'exposant de relaxation, Muthumakar [7], propose une relation entre la dimension fractale du gel D et cet exposant. En négligeant les effets de volume exclu pour les amas, l'expression de n en fonction de la dimension fractale, dans un espace à 3 dimensions, est la suivante :

$$n = \frac{3}{2}\left(\frac{5-2D}{5-D}\right) \quad (6)$$

4.2 Application à nos suspensions

Connaissant D, nous pouvons maintenant calculer le module complexe en fonction du temps pour les différentes suspensions de notre étude. Dans un premier temps nous allons légèrement modifier les équations 4 car dans notre cas, sur le module de perte apparaît une constante. Les équations 16 deviennent :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= A\cos\left(n\frac{\pi}{2}\right)\omega^n + G_0' \\ G''(\omega) &= B\sin\left(n\frac{\pi}{2}\right)\omega^n + G_0'' \end{aligned} \quad (7)$$

La Figure 3 montre une très bonne corrélation entre le modèle, équations 7, et l'expérience. Les valeurs de A, B, G'o et G''o ajustées, sont reportées dans le Tableau 2.

Concentration massique (%)	A (Pa.s^n)	B (Pa.s^n)	G'o (Pa)	G''o (Pa)
4	0.681	0.203	7.48	0.51
5	1.132	0.342	30.90	1.00
6	1.185	0.469	62.30	1.50
8	2.127	0.610	197.17	4.26

Tableau 2 : Paramètre du modèle en fonction de la concentration

Remarque : nous constatons que le rapport de B sur A est une constante telle que:

$$\frac{B}{A}\tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) \cong 0.5$$

Ce qui nous ramène à une force de gel que l'on peut calculer par la relation suivante :

$$S \cong \frac{A}{\Gamma(1-n)}$$

Cette force de gel varie linéairement avec A. Enfin, d'après Izuka et Winter [8] la force du gel est liée au module du gel et à un temps caractéristique λ_o, qui correspond au plus petit temps de la distribution en loi puissance ; donc le temps de relaxation de la particule d'argile. Connaissant le coefficient de diffusion des particules d'argile ($D=6x10^{-13}$) et leur taille (a=400nm) il est possible de calculer le temps

nécessaire pour qu'elles se déplacent d'une distance moyenne égale à leur taille.

$\lambda_D = a^2/D$

Dans le Tableau 3 nous avons reporté ces deux temps. D'une part, nous constatons que $\lambda_0 = \lambda_D$. D'autre part, il était normal, par rapport à notre hypothèse, de trouver un temps unique indépendant de la concentration.

φ_v	S (Pa.s^n)	S/A	λ_0 (s)	λ_D (s)
0.0128	0.274	0.402	0.250	0.266
0.0162	0.456	0.402	0.250	0.266
0.0196	0.492	0.415	0.262	0.266
0.0265	0.854	0.401	0.249	0.266

Tableau 3 : variation des temps caractéristiques de relaxation en fonction de la concentration

Enfin, si le temps caractéristique du gel est de 0.25s, il est naturel, au niveau de la spectroscopie mécanique (balayage en fréquence), de voir les modules G' et G'' augmenter pour des fréquences supérieures à l'inverse de ce temps.

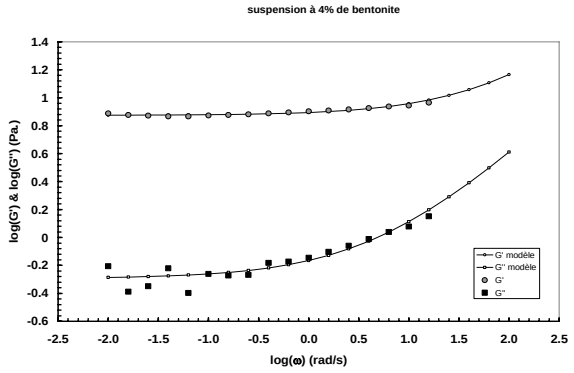


Figure 3 : variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence pour une suspension à 4% de bentonite à 23°C

5 Conclusion

Ce travail porte sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite pour diverses concentrations massiques (2, 4, 5, 6 et 8%). Nous nous sommes intéressés à la viscoélasticité linéaire avec pour objectif de faire le lien entre la structure fractale des ces suspensions et la variation de leurs modules complexes de cisaillement G* (ω). Du point de vue du comportement rhéométrique, nous avons montré que le module élastique aux basses fréquences et la contrainte seuil varient en fonction de la concentration volumique de bentonite dans l'eau en suivant une loi puissance liée à la dimension fractale du réseau formé par les particules d'argile. L'ensemble des résultats acquis dans cette étude et les connaissances de la littérature sur des systèmes similaires, nous permettent de proposer une interprétation de la structure : les suspensions de Bentonites dans les domaines de fractions volumiques étudiés, forment des gels hétérogènes constitués de zones denses constitutives d'une organisation de type fractale avec une dimension fractale D=1.8±0.2. La taille des agrégats a été évaluée à 0.67µm. La modélisation du comportement rhéologique aux petites déformations, a montré que connaissant la dimension fractale d'une suspension de bentonite, il était possible de déterminer son comportement rhéologique en terme de variation du module complexe en fonction de la fréquence.

Bibliographie

[1] F. Pignon, A. Magnin, J-M Piau, Thixotropic behavior of clay dispersions: combinations of scattering and rheometric techniques, J. Rheol. 42(6), 1349-1373 (1998)

[2] J.M. Piau, M. Dorget, J.F. Palierne, Shear elasticity and yield stress of silica-silicone physical gels: fractal approach. J. rheology, 42(2), 305-314(1999)

[3] F. Pignon, J-M Piau, A. Magnin, Structure and Pertinent Length Scale of a Discotic Clay Gel, Physical review letters, 17, 1996

[4] Winter, H. H. and Chambon, F., "Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point," *J. Rheology*, **30**(2), 367 (1986).

[5] C. Friedrich, L. Heymann, Extension of a model for crosslinking polymer at the gel point, Journal of Rheology, 32(3), 235-241 (1988)

[6] C. Friedrich, L. Heymann, H.R. Berger, Evolution of time constants during sol-gel transition, Rheologica Acta, 28, 535-539 (1989)

[7] M. Muthukumar, screening effect on viscoelasticity near the gel point, Macromolecules, 22, 4656-4658, 1989

[8] A. Izuka, H.H. Winter, T. Hashimoto, Molecular Weight Dependence of Viscoelasticity of Polycaprolactone Critical Gels, Macromolecules, 25, 2422-2428 (1992)

Comportement rhéologique des fluides de forage à base d'eau, en présence d'un inhibiteur de gonflement.

A Gueciouer [1)], A. Benmounah[1)], M. Samar[1)], R. Kheribet[1)].

[1)] *Laboratoire des matériaux minéraux et composites (LMMC), Université de Boumerdès, Algérie.*

Résumé: L'objectif de ce travail sera la mise au point de formulations de fluides de forage à base d'eau, optimisées avec l'ajout d'un inhibiteur de gonflement, destiné pour le forage de la phase 8" 3/8.

Pour ce, nous avons d'abord élaboré différents systèmes à base de chlorure de potassium (KCl) et de polymère (PHPA) qui diminueront le gonflement des argiles tout en respectant les exigences environnementales. Ensuite, nous avons étudié le comportement rhéologique (viscosité plastique et yield-value) de chaque élément de la formulation en les soumettant aux effets de la température, de la salinité et de l'alcalinité, avant d'aboutir enfin à la formulation finale qui sera soumise ensuite à des tests standards, selon les normes API.

Les résultats obtenus montrent une diminution significative du gonflement et la formulation retenue présente des caractéristiques physico-chimiques satisfaisantes ainsi qu'un comportement rhéologique rhéofluidifiant proche du modèle de Hershel Bulkley.

Mots clés: Rhéologie, yield value, polymère, inhibiteur de gonflement, fluide de forage**.**

1. Introduction :

Actuellement, les fluides de forage à base d'huile sont largement utilisés malgré certains inconvénients écologiques engendrés pas les huiles, les gas-oils, tensioactifs composant ces fluides ; ceci nécessite donc un traitement des bourbiers à la fin du forage.
Afin de minimiser ces problèmes environnementaux, nous avons choisis de substituer ces fluides de forage contenant des éléments nocifs ,par des fluides à base d'eau avec ajout de polymère.

Cependant, ce remplacement a montré ses limites. En effet, durant l'opération de forage le fluide a une grande probabilité de rencontrer des phases argileuses gonflante qui vont entrainer la dégradation des paramètres rhéologiques de fluide (augmentation de la viscosité plastique et de la yield-value), et une réduction de la vitesse d'avancement provocant ainsi un coincement de l'outil et un arrêt de l'opération de forage, et un risque de perte de la boue au niveau des formations traversées.
Pour remédier à ce problème de gonflement, nous proposons un fluide de forage contenant un inhibiteur de gonflement ,en occurrence ,le système (KCl/PHPA).

2. Matériels et méthodes :

2.1. Matières premières :

Les polymères utilisés ont été choisis selon leurs caractéristiques physico-chimiques et rhéologiques et leurs performances dans les fluides de forage à base d'eau.

Le biopolymère Xanthane et le Polyanionique cellulose de poids moléculaires très élevés (PAC R) ont été sélectionnés comme agents viscosifiants à cause de leur efficacité dans les fluides de forage à base d'eau et leurs stabilité à des températures élevées (jusqu'à 149°c).

Le Polyanionique cellulose de faible poids moléculaires (PAC L) et le Polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA) ont été choisis comme agents de contrôle de filtrat ; ce sont des polymères très efficaces dans l'eau douce et les saumures avec une faible concentration, et un rendement rapide à faible cisaillement.

Afin d'améliorer l'efficacité de ces polymères dans le fluide de forage à base d'eau, nous avons ajouté les constituants suivants :

- KCl, un inhibiteur de l'argile.
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3), pour éliminer les cations multivalents (Ca^{2+}, Mg^{2+},…etc.), de la solution.
- Soude caustique (NaOH).

- Sulfite de sodium (Na_2SO_3) : C'est un conservateur pour éviter la dégradation des produits organiques et prolonge la duré de vie du polymère.
- Baryte ($BaSO_4$) : c'est un alourdissant inerte qui sert à contrôler la densité.

2.2. Matériels et appareillages :

Le viscosimètre utilisé est du type FANN 35 : C'est un appareil à cylindres coaxiaux dont le rotor est entraîné à l'aide d'un moteur électrique. Il sert à mesurer la résistance au cisaillement de la boue contenue dans le godet à l'intérieur du quel sont immergés les cylindres, puis à l'aide d'un cadran gradué, il indique la résistance au cisaillement à différentes vitesses de rotation du rotor (θ_{600} ,θ_{300} ,θ_{100} ,θ_{6} et θ_{3}).

A titre d'exemple :

θ_{600}: Correspond à la lecture 600 (tr/min).

Le filtre-presse standard : C'est un appareil qui exerce pendant 30 minutes une pression de 7 bars sur la boue contenue dans un cylindre normalisé muni d'une surface semi-perméable, puis on note la quantité d'eau qui à traversé la plaque filtrante qui est imperméable aux colloïdes mais perméable aux liquides.
Le pesage est effectué à l'aide d'une balance analytique.
Le mélangeur est du type Hamilton il est utilisé pour mélanger les solutions pendant (15 à 20 minutes). Après 16 heures de repos, ces solutions sont soumis à des testes rhéologiques effectué à l'aide de viscosimètre FANN 35.
Les paramètres rhéologiques mesurés sont calculés comme suit :

La viscosité apparente : VA (cps) = θ_{300}

La viscosité plastique : VP (cps) = $\theta_{600} - \theta_{300}$

La yield value: Yv (lb/100 ft^2) = $2 \times \theta_{300} - \theta_{600}$

3. Résultat et discussion :

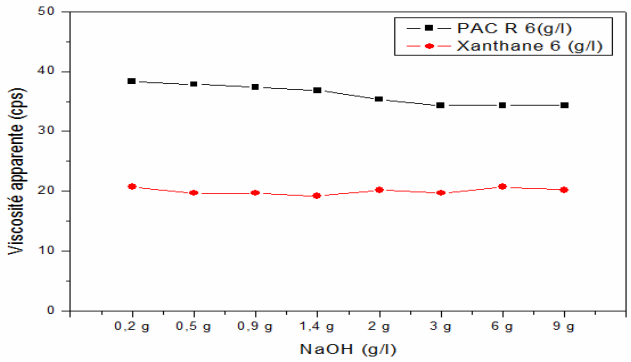


Figure 1 : Influence de l'alcalinité sur la viscosité apparente de PAC R et le Xanthane.

Si on ajoute une quantité importante de soude (NaOH) dans une solution de polymère, la viscosité va diminuer à cause de la déshydratation du polymère provoquée par la concentration élevée des électrolytes (Na^+, OH^-). [1]

D'après les résultats de la (Figure 1), l'alcalinité a un effet minime sur le comportement rhéologique du Xanthane par rapport à celui du PAC R à cause de leur structure, leur poids moléculaire et leur enchaînement et ramification. [5]

L'élévation de la température dans la solution provoque une augmentation des distances intermoléculaires, de la solubilité et de l'activité ionique des électrolytes, par conséquent, il en résulte une diminution des frottements au sein du fluide, dont la viscosité devient ainsi plus faible. [4]

La présence des électrolytes dans la solution de polymère provoque un changement d'équilibre entre les forces de répulsion et d'attraction entre les particules, ceci augmente la distance entre les particules dans la solution, provoquant ainsi une diminution de sa viscosité.

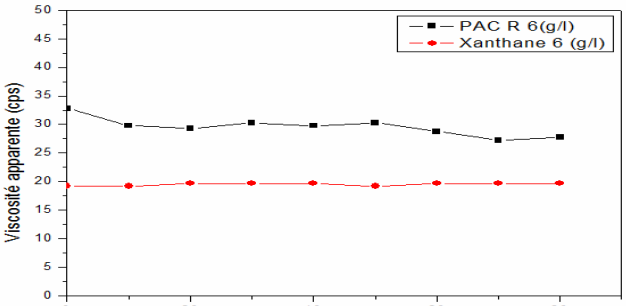


Figure 2: Influence de la concentration de KCl sur la Viscosité apparente de PAC R et le Xanthane.

La Figure ci-dessus, montre que la viscosité apparente de Xanthane est stable en fonction de la concentration du KCl, en effet, au-dessous d'une certaine contrainte de cisaillement, les bâtonnets rigides de gomme xanthane sont stabilisés par des interactions faibles. Il en résulte un enchevêtrement d'autant plus important quand la concentration en gomme est élevée. Les bâtonnets emprisonnant l'eau et ne peuvent pivoter, figeant ainsi le liquide qui prend l'aspect d'un pseudogel.[3]

3.1. Effet de système (KCl/PHPA) sur le comportement rhéologique des fluides de forage à base d'eau :

Cette partie a pour objectif de mettre en évidence et de comprendre l'influence de certains constituants tels que le Xanthane, le PAC R, le PHPA et

notamment le système (KCl/PHPA) sur les propriétés rhéologiques.

Pour avoir la formulation inhibitrice de gonflement souhaité, on doit introduire le système (KCl/PHPA) dans les formulations en gardant toujours les mêmes propriétés rhéologiques.

Tableau 1 : Ajout du système (KCl/PHPA) aux formulations à différentes concentrations de KCl :

	M (g/l)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Constituants principaux	**H_2O**	827,56	824,09	820,62	817,15	813,67	810,2	806,73
	PAC R	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Xanthane	1	1	1	1	1	1	1
	PAC L	7	7	7	7	7	7	7
	Na_2CO_3	2	2	2	2	2	2	2
	NaOH	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Na_2SO_3	1	1	1	1	1	1	1
	Baryte	636,54	630,01	623,48	616,95	610,43	603,9	597,37
Système (KCl/PHPA)	**PHPA**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**
	KCl	20	30	40	50	60	70	80

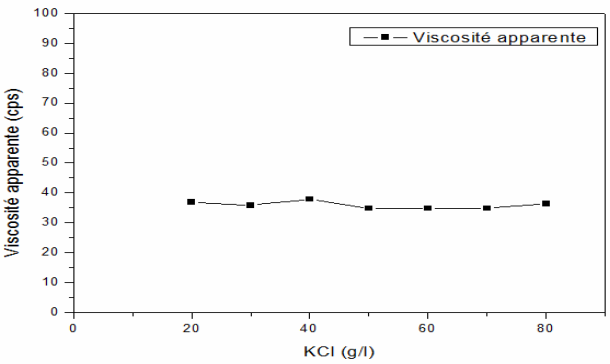


Figure 3: Influence de l'ajout de (KCl/PHPA) sur la viscosité apparente des différentes formulations.

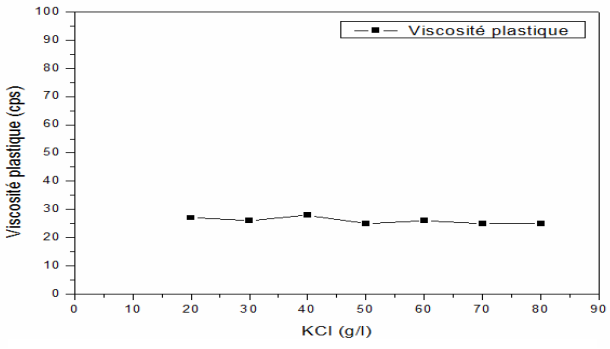


Figure 4: Influence de l'ajout de (KCl/PHPA) sur la viscosité plastique des différentes formulations.

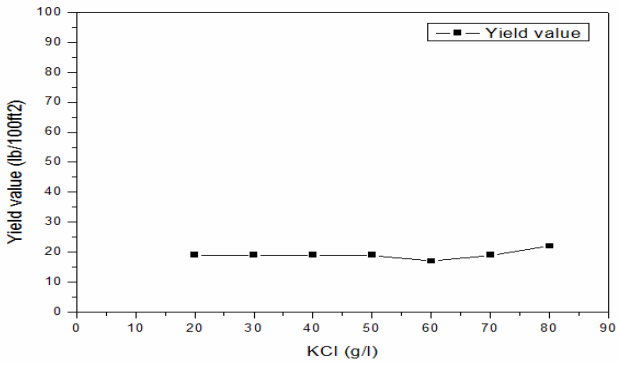


Figure 5: Influence de l'ajout de (KCl/PHPA) sur la yield value des différentes formulations.

A la lumière des résultats obtenus, qui sont satisfaisants, le système (KCl /PHPA) donne une meilleure stabilité de la boue grâce au bon comportement rhéologique du PHPA qui reste stable dans les milieux salés monovalents. [2]

3.2. Test d'inhibition du gonflement de l'argile :

Le test d'inhibition du gonflement est basé sur des essais sur des pastilles de 30 mm de diamètre et de 12 mm d'épaisseur, plongées dans des cellules remplies de boue, soumises à un hot rolling à une température de 93°C pendant 6 heures. Après séchage des pastilles contaminées, on calcule la perte de masse (Δm) de chacune d'elles.

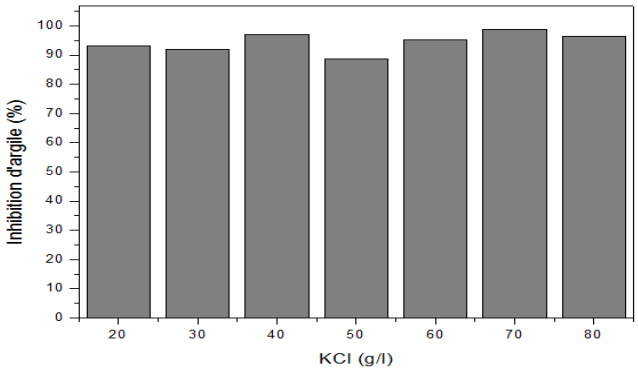


Figure 6: Inhibition du gonflement de l'argile (%) par le système (KCl/PHPA) en fonction de la concentration de KCl.

Le test d'inhibition du gonflement des argiles est basé sur le calcul des pertes de masse, selon la relation suivante :

$$In\ (\%) = 1 - (M_0 - M_1) / M_0. \qquad (1)$$

Où :

In (%) : Pourcentage de l'inhibition du gonflement.

M_0 : Masse initiale de la pastille avant le test.

M_1 : Masse finale de la pastille après le test.

Les valeurs d'inhibition obtenues sont toutes très élevées (supérieures à 85%), ce qui dénote un bon comportement d'inhibition du gonflement de l'argile dans toutes les formulations.

Enfin, toutes les formulations sont soumises à des tests standards API, conformément aux exigences du programme de boue de la phase 8" 3/8 [7] afin d'optimiser les propriétés rhéologiques et physico-chimiques (yield value, viscosité apparente, viscosité plastique, filtrat, et alcalinité).

Tableau 2 : Propriétés rhéologiques de la formulation optimale :

Paramètres rhéologiques	VA (cps)	35,5
	YV (lb/100 ft^2	19
	VP (cps)	26
	Filtrat API (ml)	4,4
Paramètres chimiques	pH	9,83
	Pf	0,6
	Mf	2,4
	Pb	0,9

Il s'avère que l'utilisation du système KCl /PHPA a permis l'obtention de niveaux très élevés d'inhibition pour différentes concentrations de KCl. Les caractéristiques du polymère PHPA lui permettent d'agir en tant que molécule encapsulant les argiles, avec des effets minimes sur les propriétés rhéologiques du fluide de forage.

L'ajout du chlorure de potassium (KCl) permet de donné un supplément d'ions potassium et concurrencer les ions échangeables présents dans la formation.

4. Conclusion :

Les propriétés rhéologiques des formulations élaborées et optimisées peuvent être contrôlées par les polymères viscosifiants (PAC R et xanthane) ; les résultats obtenus ont confirmé un bon comportement rhéologique dans le milieu agressif.

La réduction du filtrat peut être effectuée par le PAC L.

Le système (PHPA/KCl) a donné des niveaux élevés d'inhibition de gonflement d'argile avec peu d'effets sur les propriétés rhéologiques de fluide de forage à base d'eau.

Vu les performances physico chimiques et rhéologiques développées par le système (KCl/PHPA), ce dernier, peut être recommandé comme fluide de forage pour la phase 8" 3/8 au lieu de la boue à base d'huile utilisée actuellement.

En outre, le système retenu à base de polymère biodégradable, permet une meilleure préservation de l'environnement.

5. Références :

[1] : A, Benmounah, Action des biopolymères sur les propriétés physico-chimiques et rhéologiques des boues bentonitiques.41ème colloque du GFR Cherbourg (France) (2006).

[2]: S, Slimani. Rheological study of polymer based drilling muds: Effets of polymer type, its content, temperature & salinity, IAP-Boumerdés (Algeria) (2002).

[3]: IDF, International Drilling Fluids Limited 1982. Reprinted 1/1992.

[4]: Qu Yuanzhi, Polyxyalkyleneamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids. (2009).

[5]: Jean-Luc Simon. Gomme xanthane: agent viscosant et stabilisant. Techniques de l'ingénieur.

[6]: Yuvaret Viturawong, Gelatinization and rheological properties of rice starch/xanthane mixtures: Effects of molecular weight of xanthane and different salts, (2008).

[7]: Hassi Massaoud Field, puits horizontal type medius-MDZ # 573. Geological prognosis/ well blueprint. SONATRACH/BASP Algérie (2006).

Effets des sulfates sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires

A.Benmounah [a)], M. Samar [a)], R.Kheribet [a)] , M. Saidi [b)], A. Gueciouer [a)].

([a])Laboratoire des matériaux minéraux et composites (LMMC), Université de Boumerdès, Algérie.
([b])Département génie des matériaux, Faculté des sciences de l'ingénieur (FSI), Université de Boumerdès, Algèrie.

Résumé : L'utilisation des adjuvants qui tend à se généraliser dans la formulation des bétons autoplaçants, nécessite la prise en compte de la composition chimique du ciment, et plus particulièrement de sa teneur en SO_3 qui peut inhiber ou limiter l'action de ces adjuvants (superplastifiants). Dans le but d'apporter notre contribution à la compréhension de ces phénomènes dus à la présence de SO_3 dans le ciment, nous nous proposons d'évaluer l'action de certains sulfates en incorporant des ajouts sulfatés de natures différentes, à la pâte de ciment. A cet effet, notre travail aura trait à l'étude des propriétés rhéologiques et des caractéristiques physiques des pâtes obtenues à base de deux types de ciment, en l'occurrence, le CPA et le CRS. L'expérimentation portera sur deux rapports : E/C =0,30 pour lequel le polynaphtalène sulfonate (PNS) est utilisé comme superplastifiant et E/C = 0,50 (sans superplastifiant). Les résultats obtenus montrent que la présence des sulfates entraîne des comportements rhéologiques différents qui sont fonctions de la nature des sulfates et des ciments utilisés.

Mots clés : ciment, rhéologie, superplastifiants, contrainte de cisaillement, viscosité plastique, béton autoplaçant.

1. Introduction :

Etant donnés que les sulfates alcalins influent sur l'hydratation des ciments par leur teneur, leur nature, leur vitesse de solubilité et les vitesses de diffusion de leurs ions dans l'eau de gâchage, les comportements des pâtes de ciments obtenus seront alors différents. Par ailleurs, de par leurs exigences les BAP nécessitent l'ajout de superplastifiant, ce qui pose souvent le problème de compatibilité ciment-superplastifiant qu'il convient de résoudre. En effet, la présence de certains sulfates inhibe l'action fluidifiante des superplastifiants. Afin d'apporter des éléments de réponse à ce problème, on se propose d'étudier le comportement rhéologique de pâtes cimentaires à base de deux types de ciment (CEMI et CRS), auxquelles on a ajouté différents sulfates alcalins, en présence et en absence d'un superplastifiant de type polynaphtalène sulfonate (PNS).

2. Expérimentation :

Le programme expérimental consiste à étudier le comportement rhéologique des pâtes de ciment avec ajout de différents types de sulfates (K_2SO_4, Na_2SO_4 et $CaSO_4.2H_2O$), à une teneur de 5% aux deux ciments étudiés (CEMI et CRS).

Tous les essais sont effectués conformément aux normes (AFNOR) en vigueur, avec un rapport E/C = 0,50 ; cependant, en présence du superplastifiant, le rapport E/C est réduit à 0.30.

2.1. Matériaux :

2.1.1. Ciments :

Deux types de ciment ont été choisis: le CRS et le CEMI qui ont des teneurs respectives en C_3A, de 2.33 % et de 8.83 %. Les teneurs en Equivalents alcalins des clinkers CRS et CEMI sont respectivement 0,46 %, et 0,95 %. Leur teneur en SO_3, sont respectivement égales à 1.82 % et 2.28 %. En 1974, Ost propose une formule de la composition ionique de la solution interstitielle :

$$Na_2O_{éq.} = Na_2O\ (\%) + 0{,}658\ K_2O\ (\%)$$

Dans notre cas, nous avons aussi tenu compte du SO_3 provenant des sulfates ajoutés car La vitesse de solubilité des sulfates est plus importante que la teneur des sulfates dans les ciments (Prince, 2003). Les ciments à faible teneur en alcalins tendent à mieux adsorber le superplastifiant (par effet électrostatique) mais en présence de polysulfonates, ils induisent une baisse de l'ouvrabilité (augmentation du seuil) des suspensions (Kim 2000, Yamada 2001) et accentuent les forces de frottements entre les particules.

2.1. 2. Superplastifiant :

Le polymère utilisé est le Poly Naphtalène Sulfonate (PNS) qui est un polymère constitué de la répétition d'un même motif de formule **: [-CH_2-CH_5 (SO_3-Na^+)-].**. Les superplastifiants contenant des sulfonates sont sujets à une interaction préférentielle avec les phases de C_3A. Il s'agit d'une réaction chimique en compétition avec celle entre le gypse et

C_3A. Cette réaction régit l'hydratation du C_3A qui est autrement très rapide (Ramachadran et al 1998).

Les Compositions des mélanges étudiés sont données par le tableau suivant:

Tableau 1 : Caractéristiques des mélanges étudiées

Mélanges	C_3A (%)	SO_3 (%)	NA_2Oeq (%)	NA_2O (%)	K_2O (%)	SO_3* (%)	DS
CRS sans addition	2,33	1,82	0,46	0,09	0,56	0,00	3,07
CRS-GY 5 % de gypse	2,33	1,82	0,46	0,09	0,56	2,06	6,55
CRS-Na 5 % du (Na_2SO_4)	2,33	1,82	0,46	0,09	0,56	2,81	7,82
CRS-K 5 % (K_2SO_4)	2,33	1,82	0,46	0,09	0,56	2,70	7,63
CEMI sans addition	8,83	2,28	0,95	0,41	0,82	0,00	1,85
CEMI-GY 5 % de gypse	8,83	2,28	0,95	0,41	0,82	2,06	3,53
CEMI-Na 5 % (Na_2SO_4)	8,83	2,28	0,95	0,41	0,82	2,81	4,14
CEMI-K 5 % du (K_2SO_4)	8,83	2,28	0,95	0,41	0,82	2,70	4,05

SO_3* : provenant des sulfates ajoutés

3. Résultats et discussions :

3.1 Point de saturation en superplastifiant par rhéomètrie :

Le point de saturation est le dosage au-delà duquel le superplastifiant n'a plus d'effet sur les propriétés rhéologiques de la pâte de ciment ou du béton. Il a été déterminé à l'aide du rhéomètre**.**

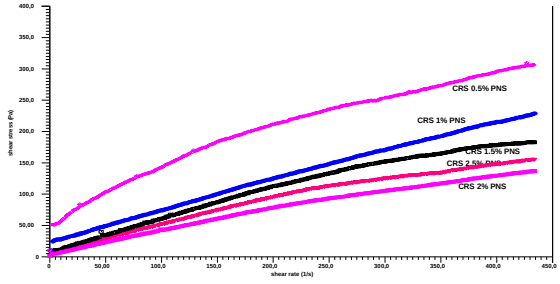


Fig 1: Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des coulis de CRS (dosage en PNS; 0.5, 1, 1.5, 2, et 2.5%) avec E/C=0.3.

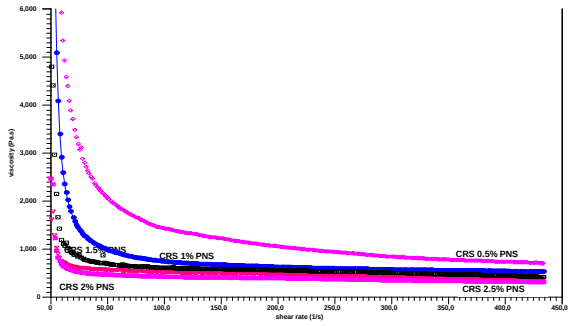


Fig 2: Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de CRS (dosage en PNS; 0.5, 1, 1.5, 2, et 2.5%) avec E/C=0.3.

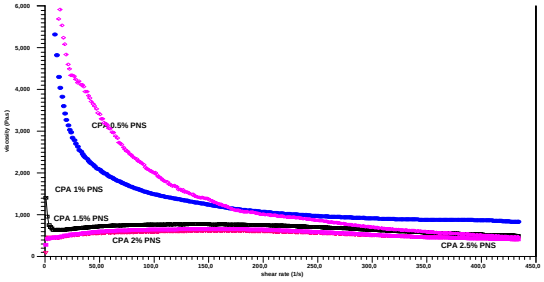


Fig 3 : Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des coulis de CPA (dosage en PNS; 0.5, 1, 1.5, 2, et 2.5) avec E/C=0.30.

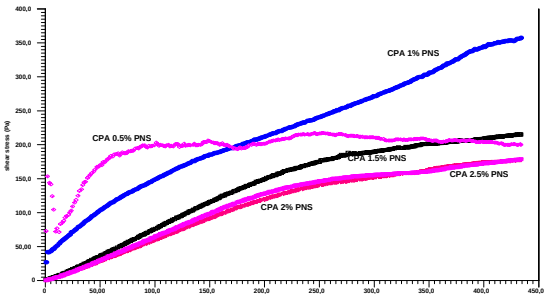


Fig 4 : Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de CPA (dosage en PNS; 0.5, 1, 1.5, 2, et 2.5) avec E/C=0.30.

D'après ces courbes, on remarque que le point de saturation en PNS est de 2 % pour le CRS et de 2.5 % pour le CPA. Ceci est du au fait que les deux ciments présentent des compositions chimiques et minéralogiques différentes : le CPA possède une teneur plus élevée en C_3A et en SO_3, d'où plus de sites réactifs et une haute teneur en ions sulfates (en relation avec le phénomène d'adsorption).

3.2. Propriétés physiques des pâtes (Consistance normale et délais de prise) :

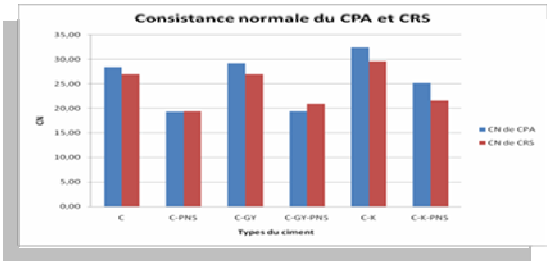


Fig 6 : Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de CPA (dosage en PNS; 0.5, 1, 1.5, 2, et 2.5) avec E/C=0.30.

On remarque que le superplastifiant PNS joue toujours le rôle de réducteur d'eau mais d'une façon différente selon le type de ciment, la teneur et la nature en sulfate. On peut dire :

1- que plus le ciment est riche en C_3A, moins le superplastifiant est efficace car une certaine quantité de PNS est adsorbée sur le C_3A et ne contribue plus à la dispersion des grains de ciment.

2- Que Si la concentration de l'ion sulfate dans la suspension de ciment est augmentée, alors la quantité de PNS adsorbée sur la surface des grains de ciment sera plus faible (fig 6). Les types de mélange« CRS-GY, CRS-K, CPA-GY, et CPA-K» avec le PNS ont une consistance supérieure par rapport aux ciments témoins CRS et CPA. Donc, la présence d'alcalins tend à réduire l'efficacité du superplastifiant. En présence d'alcalins et à une concentration en sulfate alcalin élevée, les sulfates s'adsorbent plus rapidement sur les sites actifs de C_3A.

- la nature du sulfate de calcium intervient surtout par sa vitesse de mise en solution; alors la consistance normale diminue en général avec la solubilité des sulfates.

- Que plus la surface spécifique augmente, plus la consistance normale augmente.

La présence de PNS en solution entraîne de façon certaine une légère augmentation de la solubilité du sulfate dans la solution saturée. Cependant, cet effet, dans certains dosages en superplastifiant, accélère un peu la prise de ciment. (4,9)

Les ciments à faible teneur en alcalins tendent à mieux adsorber le superplastifiant (par effet électrostatique) mais ce sont ceux qui présentent le plus de problèmes d'incompatibilité avec les polysulfonates, qui induisent une baisse de l'ouvrabilité (augmentation du seuil d'écoulement) des suspensions (Kim 2000) et provoquent des frottements entre particules. Sachant que la vitesse de solubilité des sulfates est un paramètre plus important que la teneur en sulfates dans les ciments (Prince 2003) et que la vitesse de solubilité des sulfates alcalins du clinker est supérieure à celle des sulfates de calcium, alors la quantité de sulfates solubles conditionne plus la compétition avec l'adjuvant et contrôle la compatibilité entre le ciment et le superplastifiant. En général, le délai de prise diminue en présence de sulfates alcalins, particulièrement avec le sulfate de potassium. La littérature montre que la présence d'alcalis dans un ciment donné peut provoquer une prise rapide, une diminution de la résistance à long terme et une augmentation de l'expansion et du retrait. (3,11,4)

3.3. Rhéologie des coulis de ciment :

3.3. 1. Etalement (Mini cône) :

La maniabilité du coulis consiste en la mesure du diamètre d'étalement sur la plaque après 10,20, 30,40, 60, 90 et 120 minutes d'hydratation. Ces tests ont été réalisés avec un rapport E/C=0,30 en présence de superplastifiant (PNS) avec le dosage obtenu au point de saturation.

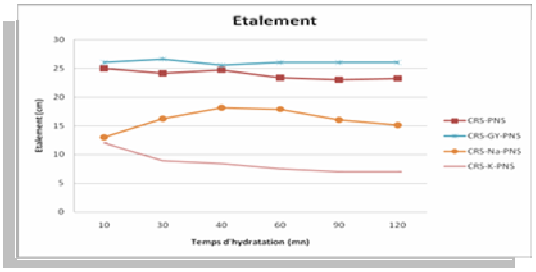


Fig 7 : Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série CRS (CRS-GY, CRS-Na, et CRS-K) pour un rapport E/C = 0,30 avec 2 % de PNS.

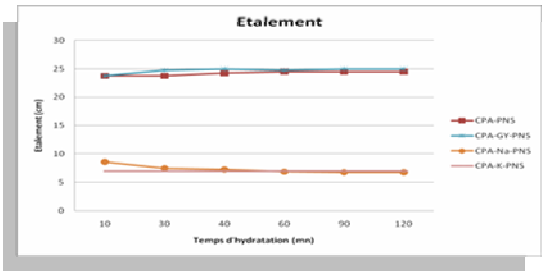


Fig 8 : Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série CRS (CPA-GY, CPA-Na, et CPA-K) pour un rapport E/C = 0,30 avec 2.5 % de PNS.

Après le gâchage, les concentrations en Ca^{2+}, en K^+ et Na^+ et en SO_4^{2-} en solution, atteignent rapidement des valeurs élevées. La présence de ces sels dans l'eau interstitielle, particulièrement

(Na+, K+), induit une diminution de la fluidité relative. (6,7). Ces alcalins ont aussi un effet sur l'hydratation des phases du ciment; ils provoquent une forme d'activation, ce qui donne des résistances élevées à court terme, mais modérées à 28 jours. Le C_3A orthorhombique (dopé par Na+) a un meilleur comportement rhéologie que le C_3A cubique.

3.3. 2. Comportement rhéologique des pâtes cimentaires avec ajout de sulfates:

Ces essais sont effectués sur des pâtes cimentaires après 12mn d'hydratation, avec un rapport E/C=0,30, en présence de superplastifiant à un dosage correspondant au point de saturation et l'ajout de 5% de différents sulfates. Les essais rhéologiques ont été réalisés à 20°C à l'aide d'un rhéomètre AR2000 équipé d'une géométrie vanne rotor en vitesse imposée selon le protocole suivant : précisaillement à 50 s^{-1} pendant 60 s suivi d'une période de repos de 30s, ensuite une rampe linéaire croissante de vitesse de 0-435 s^{-1} est appliquée à partir du rhéomètre. Les courbes d'écoulement ont été analysées et modélisées par le logiciel Rhéology Advantage data Analysis (Version –V4.021) de T A Instrument.

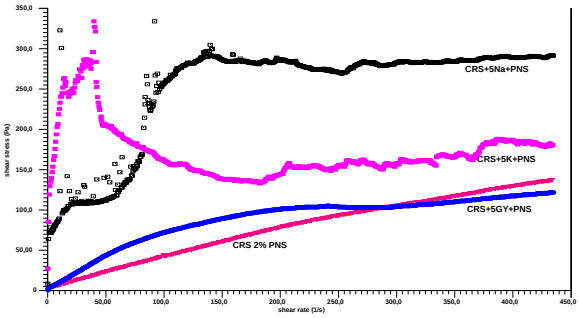


Fig 9 : Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des coulis de ciments (CRS, CRS-GY, CRS-Na, et CRS-K) après 12 mn d'hydratation E/C=0.3 (avec PNS).

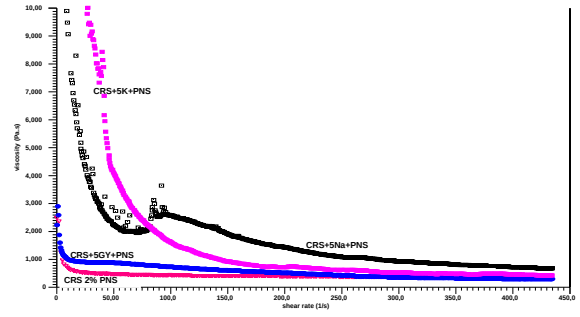


Fig 10 : Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de ciments (CRS, CRS-GY, CRS-Na, et CRS-K) après 12 mn d'hydratation E/C=0.3 (avec PNS).

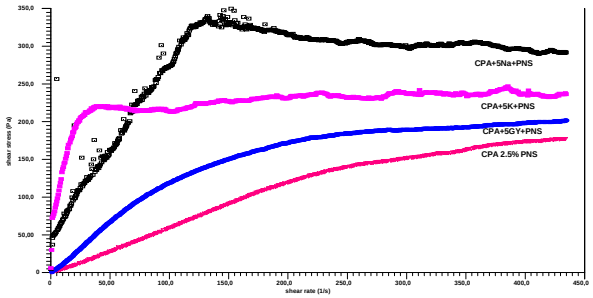


Fig 11 : Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des coulis de ciments (CPA, CPA-GY, CPA-Na, et CPA-K) après 12 mn d'hydratation E/C=0.3 (avec PNS).

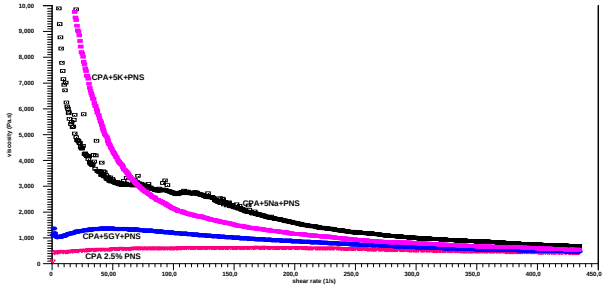


Fig 12 : Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de ciments (CPA, CPA-GY, CPA-Na, et CPA-K) après 12 mn d'hydratation E/C=0.3 (avec PNS).

En pratique, les coulis de ciment ont un seuil d'écoulement et un comportement rhéofluidifiant. En présence de superplastifiants, le seuil d'écoulement devient très faible (quasi nul). Cependant, la viscosité dépend de la contrainte appliquée et elle diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. On remarque que les ciments CRS, CRS-GY, CEMI, et CEMI-GY ont le même seuil de cisaillement (8 Pa, environ) tandis que les ciments CRS-Na, CRS-K, CEMI-Na, et CEMI-K, ont des seuils de cisaillement plus élevés (8,12). Les ciments de la série de CEMI (CEMI, CEMI-GY, CEMI-Na, et CEMI-K) ont un seuil de cisaillement faible par rapport aux ciments de la série de CRS (CRS, CRS-GY, CRS-Na, et CRS-K) : le CEMI contient plus de C_3A qui assure une meilleure adsorption du superplastifiant, d'où une fluidité élevée entraînant une faible viscosité. Tous les coulis de ciment ont montré un comportement rhéofluidifiant proche du modèle rhéologique de Herschel Bulkley

La viscosité : L'évolution de la viscosité plastique en fonction du gradient de cisaillement est identique pour les ciments des séries CRS et CEMI, avec et sans ajouts de sulfates alcalins (en présence de superplastifiant PNS). Les viscosités plastiques les plus élevées (CRS-K et CEMI-K)

peuvent résulter de la formation de la syngénite ($CaSO_4.K_2SO_4.2H_2O$) à partir de l'arcanite. Cette formation a besoin de beaucoup d'eau et en plus il y aura une augmentation de la cinétique d'hydratation des phases de ciment (surtout le C_3A) par les ions alcalins provenant de l'arcanite L'effet négatif de l'arcanite et de l'aphtitalite sur la fluidité est amplifié par la présence de superplastifiant. Il semblerait que l'effet dispersant du superplastifiant accélère la réaction d'hydratation.(3,4). L'analyse des résultats montre que l'augmentation de la quantité d'alcalis dans les ciments (surtout les ciments avec arcanite) augmente de façon significative la perte d'étalement des coulis correspondant (figures 7 à 8). Cette perte d'étalement est associée à une viscosité élevée (figures 10 et 12). A des rapports E/C=0.30, malgré la présence de superplastifiant, les coulis à base de ciments avec arcanite sont trop raides pour être malaxés. On conclut que la substitution de l'arcanite (ou de l'aphtitalite) par du gypse, peut améliorer la fluidité des ciments, ce qui permet d'obtenir une meilleure hydratation initiale.

4. Conclusion :

L'influence des sulfates sur le comportement rhéologique de la pâte de ciment ne dépend pas uniquement des quantités de sulfates dans le clinker, mais aussi de leur nature. La présence d'une quantité élevée d'alcali dans les sulfates alcalins a un effet négatif sur la fluidité. L'effet du sulfate de calcium est double : Il diminue la quantité d'alcalis en les remplaçant. Il apporte aussi des ions Ca^{2+} dans la solution, ce qui permet de freiner 1' hydratation des phases du ciment. L'ajout d'une importante quantité de gypse est donc nécessaire avec les clinkers riches en arcanite ou/et en aphtitalite. Les ciments avec arcanite et/ou aphtitalite ont une demande en superplastifiant plus élevée que les ciments avec syngénite et/ou langbeinite de calcium. Une présence importante de sulfates alcalins ou d'hémihydrate dans le ciment peut provoquer la cristallisation de la syngénite ou du gypse qui pourra diminuer la fluidité. L'optimisation de la quantité et de la nature des sulfates et leur influence sur le comportement rhéologique ainsi que sur l'hydratation des pâtes cimentaires reste un processus expérimental délicat, car les réactions d'hydratation sont gouvernées par la texture des hydrates spontanément produits ; leur formation est généralement fonction de la composition des solutions. La complexité de ces réactions, de même que la variation des phases et des natures des sulfates dans le ciment, forme un système difficile à maîtriser.

5. Références bibliographiques:

[1] Collepardi M. The rheological behaviour of cement pastes, II Cemento 68, 99-106 1971.

[2] UchikawaH, Hanehara,S , Shirasaka.T, Effet of admixture on hydration of ciment,adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste». Cem. Concr. Res 1115- 1129 22 1992

[3] Bouracan S., Effet des sulfates alcalins sur les propriétés des ciments avec et sans super plastifiant; 1997 Université Sherbrooke (Québec) Canada, 1997.

[4] GRIESSER A., Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures; for the degree of Doctor of Technical Sciences"; Swiss federal institute of technology, 2002.

[5] Sheinn A M M, Ho D.W.S.,Tam C.T., Rheological model for self compacting concrete- paste rheology, in C.T.Tam(Ed) Proceedings of the 27th Conference on Our World in Concrete and Structures , Singapoure, CI-Premier , Singapour , 517-523, 2002.

[6] Comparet C., Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et des superplastifiants du béton » ; thèse de doctorat; Université de Bourgogne -UFR des Sciences et Techniques 2004.

[7] LOOTENS D., Ciments et suspensions concentrées modèles, écoulement, encombrement et floculation ; thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 2004.

[8] Nehdi M,Rahmam M- A, 2004 , Estimating rheological properties of cement paste using various rheological models for different test geometry ,gap and surface friction, Cem. Concr. Res. 34 2004.

[9] Perche F., Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments » ; thèse no 3041 2004 ; école polytechnique fédérale de Lausanne 2004.

[10] AMZIANE S., Contribution à l'étude des matériaux cimentaires à l'état frais ; Pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches en Sciences, Université de Bretagne sud, 2005.

[11] PLATEL D., Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment; thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie, 2005

[12] Westerholm M., Rheology of the Mortar Phase of Concrete with Crushed Aggregate; Luleå University of Technology,2006.

Effets combinés du polynaphtalène sulfonate (PNS) et de sulfates sur le comportement rhéologique et physico-mécanique du CPA et du ciment résistant aux sulfates (CRS)

R.Khéribet [(a)], A. Benmounah [(a)], M. Samar [(a)] , M. Saidi.[(b)]

([a]) Laboratoire des matériaux minéraux et composites (LMMC), Université de Boumerdès,
([b])Département génie des matériaux, Faculté des sciences de l'ingénieur (FSI), Université de Boumerdès, Algèrie.

Résumé : Les superplastifiants, par leurs effets stériques et électrostatiques, peuvent induire des forces répulsives à courte distance ou des densités de charges relativement élevées. Ce sont aussi de puissants dispersants qui empêchent l'agglomération des particules du ciment et libèrent l'eau emprisonnée entre les agglomérats. Cette défloculation qui est directement liée à l'adsorption des superplastifiants à la surface des particules, modifie les caractéristiques rhéologiques et physico – mécaniques des ciments.

Cependant, l'action de ces adjuvants peut être inhibée par la présence de sulfates.

A cet effet, nous nous proposons d'étudier l'action des effets du PNS et de sulfates sur le comportement rhéologique et physico – mécanique de deux types de ciments : CPA et ciment résistant aux sulfates (CRS). Les résultats obtenus montrent que :

1) Le polynaphtalène sulfonate (PNS) améliore la fluidité et joue le rôle de réducteur d'eau.

2)En présence de ce superplastifiant, l'influence des sulfates sur le comportement rhéologique de la pâte de ciment, ne dépend pas uniquement des quantités de ces sulfates présents dans le clinker, mais aussi de leur nature.

Mots- clés : rhéologie, ciment, superplastifiant, viscosité plastique, contrainte seuil, polymère, sulfate.

1. Introduction :

Les superplastifiants sont des polymères largement utilisés pour améliorer les propriétés rhéologiques et physico – mécaniques des ciments (1, 2).

Toutefois, la présence de sulfates peut entraver l'action de ces adjuvants.

A cet effet, nous nous sommes intéressés au PNS et à sa compatibilité avec les ciments (CPA et CRS).

Nous présenterons donc la partie expérimentale, puis nous discuterons les résultats obtenus.

2. Expérimentation :

Tableau 1: Compositions chimiques des deux clinkers

	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	$K_2O + Na_2O$ (%)	SO_3 (%)
CRS	21,3	3,6	4,3	64,9	2,3	0,6	1,8
CPA	22,6	5,4	3,32	61,8	1,1	1,2	2,3

Na_2O éq(CRS) :0,46%

Na_2O éq(CPA) :0,95%

2.1. Ciments utilisés :

Les compositions chimiques et minéralogiques des deux clinkers sont présentées dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 2: Compositions minéralogiques des deux clinkers

	C_3S (%)	C_2S (%)	C_3A (%)	C_4AF (%)	PF (%)	SSB (cm^2/g)
CRS	60,90	15,23	2,33	13,10	1,14	2805.49
CPA	57,23	17,17	8,83	9,52	1,88	3427.48

2.2. Sulfates utilisés :

Les sulfates utilisés Sont $CaSO_4.2H_2O$, K_2SO_4 et Na_2SO_4.

2.3. Superplastifiant utilisé :

Le superplastifiant utilisé lors de la confection des coulis et mortiers, est le polynaphtalène sulfonate : $[C_{11}H_7SO_3N]_n$.

2.4. Le point de saturation:

Pour la formulation béton, il existe un dosage au-delà duquel l'effet de l'adjuvant est insignifiant : ce dosage est appelé point de saturation. Pour l'obtenir, on fait varier le dosage en

superplastifiant jusqu'à ce que le coulis ait un comportement newtonien.

Tous les ciments ont été testés pour deux rapports : E/C=0,50 (sans adjuvant) et E/C=0,30 (avec adjuvant). Dans le cas où le rapport E/C=0,30, le point de saturation en superplastifiant a été préalablement déterminé.

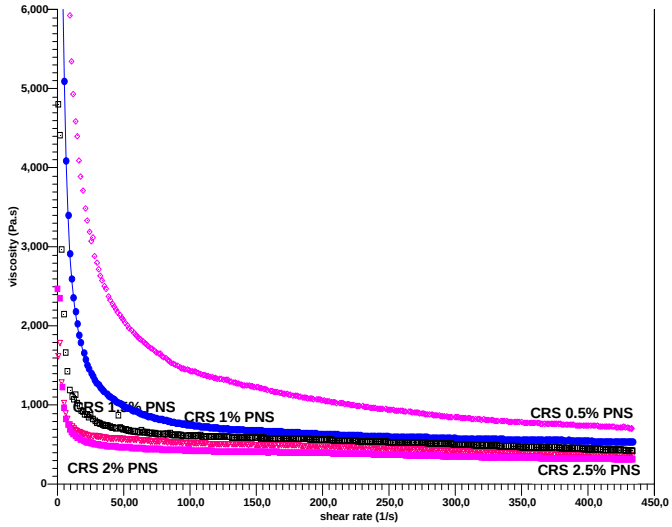


Fig. 1: Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de CRS (dosage en PNS : 0.5, 1, 1.5, 2, et 2.5), avec E/C=0,3.

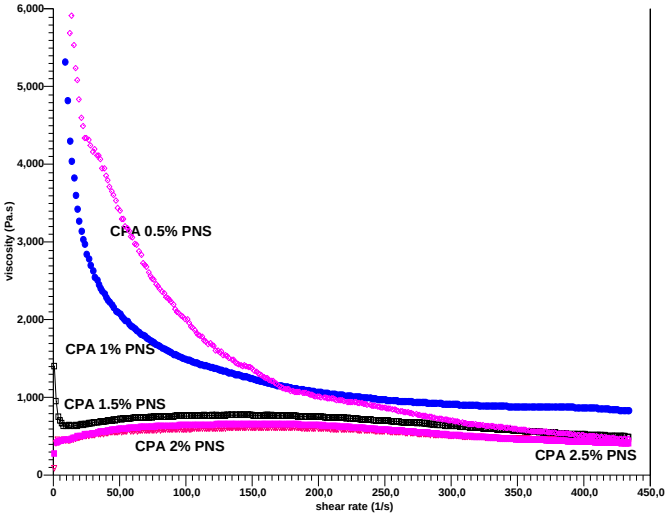


Fig. 2 : Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de CRS (dosage en PNS : 0.5, 1, 1.5, 2, et 2.5), avec E/C=0,3.

D'après ces courbes (fig 1 et 2), on remarque que le point de saturation en PNS est de 2 % pour le CRS et de 2.5 % pour le CPA. Ceci est du au fait que les deux ciments présentent des compositions chimiques et minéralogiques différentes : le CPA possède une teneur plus élevée en SO_3 et en C_3A.

Ce dernier, dont la réactivité dépend de sa texture, du degré de sulfurisation du clinker, de la teneur en sulfate et de sa forme finale dans le ciment, va se combiner avec le polynaphtalène sulfonate, donc la quantité du PNS agissant effectivement sur la viscosité plastique du CPA sera plus faible que celle agissant sur la viscosité plastique du CRS.

2.5. Temps de prise :

Les délais de prise des ciments étudiés sont rassemblés dans les figures 3 et 4 :

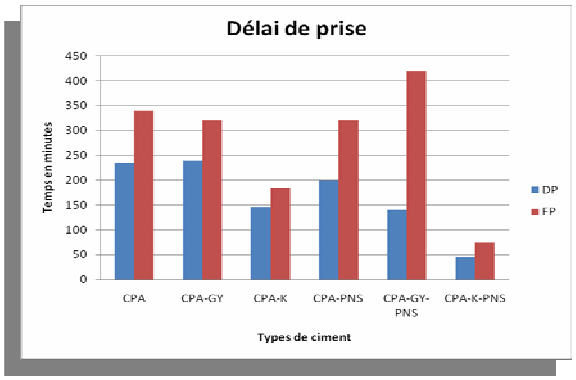


Fig. 3: Influence des différents sulfates alcalins et alcalino-terreux ajoutés aux ciments CPA avec et sans superplastifiant, sur le temps de prise.

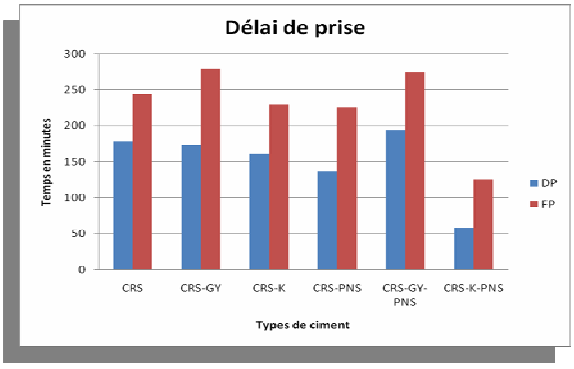


Fig. 4: Influence des différents sulfates alcalins et alcalino-terreux ajoutés aux ciments CRS avec et sans superplastifiant, sur le temps de prise.

Dans ces présentations graphiques (Figure 3 et 4), on remarque que :

Le délai de prise diminue en général avec la présence du sulfate alcalin (K_2SO_4) [3].

1) Le temps de prise du CPA est retardé par rapport à celui du CRS car le CPA contient plus de C_3A que le CRS, donc le C_3A réagit avec une partie du PNS qui ne va pas s'enrouler autour des grains de ciment, entraînera une défloculation plus faible des grains du CPA [6].

2) Dans le cas de l'ajout de gypse, le temps de prise est accéléré avec le CPA, mais il est retardé avec le CRS car la quantité de C_3A qui n'aura pas réagi avec le gypse, sera plus élevée dans le CPA et s'hydratera plus rapidement. Il est évident que la nature du sulfate influe sur les temps de début et fin de prise de la pâte de ciment, mais cet effet dépend de :

- La température : la solubilité des sulfates est fonction de la chaleur d'hydratation.

- Le type de clinker : plus le clinker est réactif, plus la solubilité des sulfates et leur quantité ont un effet important sur l'hydratation des sulfates[1].

Dans le CPA-G-PNS, le C_3A réagit simultanément avec le gypse et le PNS tandis que dans le CPA-G, le C_3A réagit uniquement avec le C_3A , donc le C_3A responsable de la prise sera plus élevé dans le cas du CPA-G, d'où une accélération de prise plus élevée dans ce dernier cas. Toutefois , l'effet inverse est observé dans le cas du CRS-G et CRS-G-PNS car, cette fois–ci, le C_3A (en quantité plus faible par rapport au CPA), réagira moins avec le gypse, d'où , retard du délai de prise.

Enfin, l'influence du PNS sur les temps de prises du CPA-K et du CRS-K est pratiquement inexistante car l'effet du potassium paraît prépondérant et le PNS, en présence de K_2SO_4 , n'affecte pas la fluidité du ciment.

2.6. Résistances à la compression :

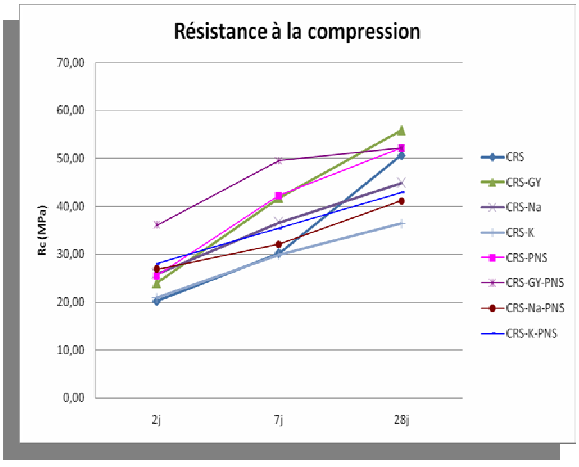


Fig.5 : Résistances à la compression en fonction de la durée de mûrissement des mortiers du CRS (avec et sans PNS).

Fig.6 : Résistances à la compression en fonction de la durée de mûrissement des mortiers du CPA (avec et sans PNS).

En examinant les représentations graphiques des figures 5 et 6, On remarque une augmentation de la résistance à la compression des ciments en présence de superplastifiant car les longues molécules de celui-ci s'enroulent autour des particules de ciment afin qu'elles se repoussent. Ceci conduit à la défloculation et à la dispersion des particules qui offre une surface d'hydratation plus grande permettant une augmentation des vitesses aux bas âges.

A 28jours, le CPA sans PNS et le CRS sans PNS, présentent des résistances à la compression équivalentes : ceci est du au fait que les effets (sur les résistances à la compression) des différences entre les C_3S des deux ciments, sont compensés par les effets(sur la résistance à la compression) des différences entre les SSB des deux ciments.

2.6.1. Pour le rapport E /C=0.50 (sans PNS) :

L'ajout de gypse aux ciments CRS et CPA permet au CRS-GY et au CPA-GY de se comporter comme le CRS et le CPA avec augmentation des résistances. Ceci peut être expliqué par l'accélération de l'hydratation du C_3S en présence de gypse (figure 5 et 6).

A 28 jours, en présence de l'ajout de sulfate de potassium, on remarque que les ciments CRS-K et CPA-K ont des résistances à la compression plus faibles par rapport aux témoins (CRS et CPA) et que le sulfate de potassium cause des pertes de résistances plus élevées que le sulfate de sodium : Ces baisses des résistances à 28 jours, en présence d'alcalis, peuvent être attribuées à un degré d'hydratation peu élevé, suite à la formation d'une couche imperméable d'hydrates empêchant l'évolution de l'hydratation, ou bien à la nature des produits d'hydratation [4]. Elle est moins accentuée avec le cation Na^+ qu'avec le cation K^+ car celui-ci est moins solvaté que le cation

sodium, donc ce dernier se liera moins avec le ciment qui, donc, s'hydratera mieux.

.

2.6.2.Pour le rapport E/C=0.30 (avec PNS) :

On remarque que l'ajout de gypse au ciment CPA n'influe pas sur la résistance à 2 jours et 7 jours en présence du PNS, mais l'augmente à 28 jours ; par contre, avec le CRS , on observe une augmentation de cette résistace à 2 jours et 7 jours mais une diminution à 28 jours.Le superplastifiant (PNS) ne contribue ni à la fluidité ni à la résistance en présence des sulfates de sodium et de potassium (Figures 4 et 5). Ceci est due la formation de la syngénite ($CaSO_4.K_2SO_4.2H_2O$) à partir de l'arcanite (K_2SO_4). Cette formation a besoin de beaucoup d'eau, et en plus, il y aura une accélération de la cinétique d'hydratation des phases du ciment (surtout du C_3A) par les ions alcalins provenant de l'arcanite. Cette augmentation de la cinétique d'hydratation facilite la formation d'une couche imperméable d'hydrates empêchant l'évolution de l'hydratation [1].

3. Conclusion :

Le point de saturation du CPA est supérieur à celui du CRS.

La détermination préalable des points de saturations est un moyen indispensable pour la connaissance du pourcentage optimal du polynaphtalène sulfonate à ajouter aux ciments étudiés.

Le délai de prise du CPA est retardé par rapport à celui du CRS tandis que l'ajout de gypse accélère le délai de prise du CPA et retarde celui du CRS.

L'ajout du PNS accélère le délai de prise du CRS-G et retarde celui du CPA-G.

L'action du PNS sur le CPA-K et sur le CRS-K est pratiquement nulle.

A 28 jours, le CPA et le CRS présentent des résistances équivalentes tandis que l'ajout de gypse à ces deux ciments fait augmenter leur résistance .Cependant, l'addition de K_2SO_4 fait diminuer les résistances à la compression à 28 jours, de ces deux ciments. L'addition de Na_2SO_4 a un effet moindre que celui de K_2SO_4.

L'ajout de PNS au CPA-G augmente la résistance à la compression à 28 jours, mais ne la modifie pas à 2 jours et 7 jours.

Par contre, pour le CRS-G, cette résistance est plus forte à 2 jours et 7 jours, et diminue à 28 jours.

L'ajout du PNS au CPA-Na et au CRS-Na fait diminuer les résistances à la compression par rapport à celles du CPA-Na et CPA-K tandis que l'ajout de ce superplastifiant au CRS-Na et au CRS-K, diminue la résistance à la compression par rapport au CRS-Na et augmente par rapport au CRS-K.

4. Références bibliographiques :

[1]. GRIESSER A, (2002.) Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures; for the degre**.**

[2]. PLATEL D.(2005) Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les pros des coulis de ciment; thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie.

[3]. Bouracan S., (1997).Effet des sulfates alcalins sur les propriétés des ciments avec et sans super plastifiant; Université Sherbrooke (Québec) Canada.

[4]. UchikawaH, Hanehara,S , Shirasaka.T,(1992) Effet of admixture on hydration of ciment,adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste». Cem. Concr. Res 1115- 1129.

[5]. UchikawaH, Hanehara,S , Shirasaka.T,(1992) Effet of admixture on hydration of ciment,adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste». Cem. Concr. Res 1115- 1129.

[6]. Neville, A. M., 1995, 'Electrical Properties of Concrete', Properties of Concrete, A. M.

Neville, ed., Addison Wesley Longman Limited, pp. 346-350.

Modification du comportement rhéologique d'une suspension de bentonite de forage par l'ajout de la cellulose polyanionique

Khaled Benyouneș[(1)], Adel Benchabane[(2)], Abderrahmane Mellak[(3)]

[(1)]*Université de Boumerdés, Laboratoire Matériaux Minéraux et composites, LMMC, Avenue de l'indépendance, Boumerdès 35000, Algerie.*
[(2)]*Laboratoire de Génie Mécanique, LGM, Université Mohamed Khider Biskra B.P.145 R.P. 07000, Biskra, Algerie*
[(3)]*Université de Boumerdés, Laboratoire de Génie physique des hydrocarbures, Avenue de l'indépendance, Boumerdès 35000, Algerie.*

Résumé : Le présent travail consiste à étudier l'influence de l'ajout de la cellulose polyanionique, PAC, sur les propriétés rhéologique d'une suspension de bentonite à 3%. Les différents essais d'écoulements effectués, par un rhéomètre à contrainte imposée, sur les mélanges bentonite-PAC, à différentes concentrations, ont montré la présence de la contrainte seuil sur l'ensemble des mélanges. Ces mêmes essais ont montré une forte augmentation de la viscosité pour des faibles concentrations de polymère. Contrairement au carboxymethyl cellulose (CMC), étudié antérieurement, l'ajout du PAC dans une suspension de bentonite conduit à une augmentation de la viscosité et de la contrainte seuil du mélanges bentonite-PAC.

Mots-clé : Rhéologie, bentonite, cellulose polyanionique.

1. Introduction

La cellulose polyanionique, PAC, est un polymère anionique utilisé principalement comme réducteur de filtrat et viscosifiant dans les boues de forage à base d'eau. Sa température de stabilité est d'environ 150°C. Ce polymère n'est pas soumis à la dégradation bactérienne et l'utilisation de biocide dans la composition de la boue de forage n'est donc pas nécessaire [1, 2]. Le PAC résiste aux sels divalents et empêche le gonflement et la dispersion des argiles provenant de la formation forée. Il est connu par : sa compatibilité avec les autres additifs de la boue de forage et par ses propriétés rhéologiques qui dépendent principalement de la réactivité de la cellulose de départ et du degré de substitution du polymère [3-5].

Le PAC est commercialisé sous deux formes : faible et forte viscosité [1]. Ces deux types de PAC se diffèrent par leur viscosité et conduisent généralement au même degré de réduction de filtrat. Dans les fluides de forage à base d'eau, le PAC à forte viscosité joue un double rôle : viscosifiant et réducteur de filtrat [6]. Il est aussi considéré comme un bon floculant grâce à ces longues chaînes polymériques [4]. Par contre, le PAC à faible viscosité joue uniquement le rôle de réducteur de filtrat [3, 7, 8].

Le but de cet article est d'étude l'effet du PAC sur les propriétés rhéologiques d'une suspension aqueuse de bentonite de forage. Un modèle rhéologique, incluant le paramètre de contrainte seuil, est également analysé pour une évaluation quantitative des différents comportements observés.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériaux

Dans cette étude, nous avons utilisé deux matériaux : une argile non purifiée (bentonite) et un polymère (PAC).

La bentonite étudiée est une bentonite de forage de Maghnia commercialisée par l'ENOF. Elle est constituée principalement de la montmorillonite avec des traces de quartz et de mica.

Le PAC étudié est très employée dans la formulation des boues de forage à base d'eau dans les champs pétroliers algériens. Ce polymère est commercialisé sous le nom de "PAC regular". La structure chimique du PAC est similaire à celle du CMC (figure 1), avec un degré de substitution supérieur à celui du CMC. Le PAC est soluble dans l'eau chaude ou froide grâce à son degré de substitution relativement élevé.

2.2 Préparation des échantillons

Le mode de préparations des différents systèmes (eau-bentonite-polymère) a une influence considérable sur la stabilité et sur le comportement rhéologique de ces derniers [9].

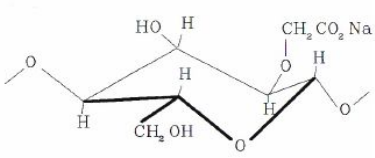


Fig. 1. Structure de la cellulose polyanionique, PAC.

Les échantillons sont préparés de la façon suivante :

a) Préparation des suspensions de bentonite :

La bentonite est versée par petites quantités dans de l'eau déminéralisée en agitation, afin d'éviter la formation d'agrégats. Le mélange constitué est soumis à une agitation magnétique en continue pendant 24 heures pour assurer une bonne homogénéisation et un bon gonflement de la bentonite.

b) Préparation des mélanges de bentonite-PAC :

Nous préparons séparément une suspension de bentonite et une solution de PAC. Les deux solutions sont agitées magnétiquement de façon séparée pendant 24 heures. Elles sont ensuite mélangées puis agitées ensemble durant 24 heures.

Pour chaque mélange, la concentration de la bentonite est fixée à 3%. Cette valeur est retenue dans la formulation des fluides de forage à base d'eau afin d'éviter l'endommagement des roches réservoirs.

Les mesures du pH des différents échantillons à différentes concentrations ont montré que les solutions de polymères ont un pH se trouvant entre 7 et 8 et que le pH du mélange bentonite-polymère est situé entre 8 et 9.

2.3 Mesures rhéologiques

Les essais sont effectués en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000, TA Instrument). Il est équipé d'une géométrie plan-cône (6cm, 4°). La température est maintenue constante à 20°C durant tous les essais. Afin d'empêcher les problèmes d'évaporation au cours des manipulations, le dispositif de mesure est placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau.

Les échantillons sont agités à petite vitesse durant 1 heure avant chaque mesure rhéologique afin d'éviter la destruction de la structure des échantillons. Après la mise en place de l'échantillon (suspension de bentonite ou mélanges bentonite-polymère) sous la géométrie de mesure et avant chaque essai, on effectue un précisaillement très lent pendant 1 minute suivi d'un temps de repos de 10 minutes. Les courbes d'écoulements sont obtenus par l'application d'une rampe montante de contrainte imposée de 0.08 $Pa.s^{-1}$.

3. Résultats et discussion

La figure 2 présente les courbes d'écoulement (représentation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement) des mélanges de bentonite à 3% avec le PAC à plusieurs concentrations. La figure montre clairement que les mélanges présentent un comportement rhéologique de type non-newtonien. Pour tous les mélanges bentonite-PAC, on observe un changement de courbure pour l'ensemble des courbes d'écoulement dans la région situé à des faibles vitesses de cisaillement (<0.2s-1). Ceci indique que le système bentonite-polymère présente une contrainte seuil. On observe également que la valeur de la contrainte seuil croit avec l'augmentation de la concentration en polymères. Nous remarquant que la dépendance entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement n'est pas assez forte. Ceci est en accord avec les résultats de Heinz et al. [10] menés sur des mélanges similaires.

Ces résultats sont plus visibles quand on trace les rhéogrammes comme étant la variation de la viscosité apparente en fonction de la contrainte de cisaillement, comme est illustrée dans la figure 3. Pour chaque mélange, on observe deux régions :

(1) l'existence de la contrainte seuil qui se traduit par une diminution brusque de la viscosité dans un faible intervalle de contrainte de cisaillement situé entre 1 et 4Pa pour l'ensemble des mélanges. Cette région est limitée entre deux droites discontinus (fig. 3) ; et

(2) une région de rhéofluidification dans laquelle la viscosité décroît avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement. Ce résultat montre que la nature structurale de la suspension de base (bentonite 3%) est carrément modifiée par la présence de la cellulose polyanionique.

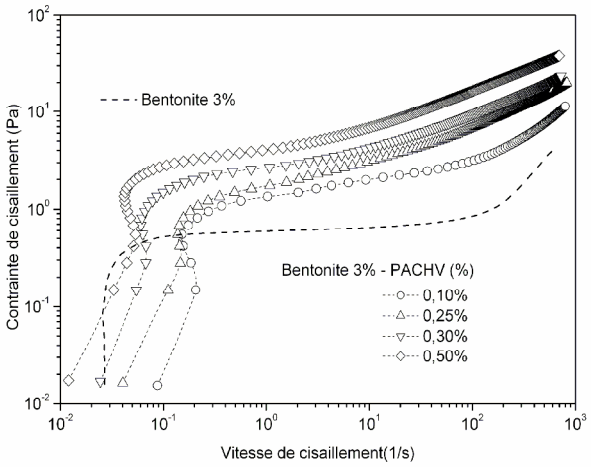


Fig. 2. Courbes d'écoulement de la suspension de bentonite et des mélanges bentonite-PAC à différent concentrations.

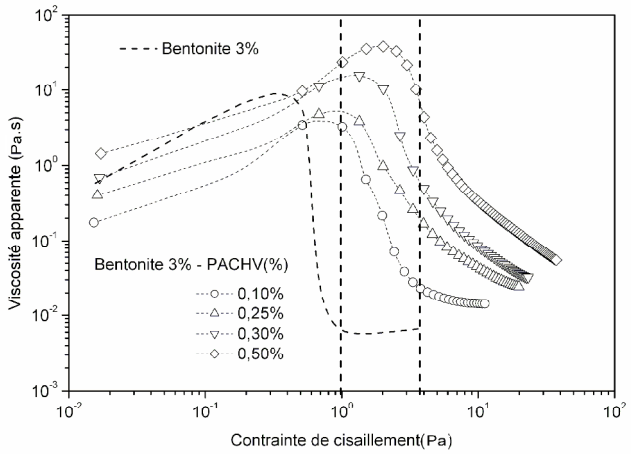


Fig. 3. Viscosité apparente en fonction de la contrainte de cisaillement de la suspension de bentonite et des mélanges bentonite-PAC à différentes concentrations.

Le modèle rhéologique de Herschel-Bulkley permet de mieux représenter le comportement rhéologique des mélanges. Les paramètres rhéologiques optimisés sur la suspension de bentonite et les mélanges bentonite-PAC sont indiqués dans le tableau 1.

L'apparition d'une contrainte seuil pour les mélanges bentonite-PAC est due probablement à l'enchevêtrement des chaînes polymérique. Cet enchevêtrement est causé par les liaisons d'hydrogènes et les interactions de Van der Waals, ce qui se traduit par une résistance à l'écoulement.

Par ailleurs, les résultats obtenus par Benchabane et Bekkour [11], sur le comportement rhéologique du mélange bentonite-CMC, montrent que le CMC provoque la disparition de la contrainte seuil du mélange. Malgré que la structure chimique du CMC soit très similaire à celle du PAC, nos mélanges présentent une contrainte seuil. L'origine de cette contrainte est due principalement à la différence entre les degrés de substitution et également au fort poids moléculaire du PAC.

Concentration en PAC %	τs(Pa)	k	n
0,00	0.19	0.001	1.275
0.10	1.5	0.019	0.934
0.25	0.31.8	0.300	0.608
0.30	0.52.2	0.573	0.545
0.50	4.80	1.226	0.512

Tableau 1. Paramètres rhéologiques du modèle de Herschel-Bulkley appliqué sur la suspension de bentonite et les mélanges bentonite-PAC.

Quand une contrainte de cisaillement est suffisamment grande (supérieure à la contrainte seuil), la structure du système eau-bentonite-PAC est détruite. Par la suite, les chaînes de polymères, enrobant les particules argileuses, s'orientent induisant ainsi un comportement rhéo-fluidifiant aux fortes vitesses de cisaillement.

La Figure 4 montre une relation entre la vitesse de cisaillement et la viscosité apparente pour l'ensemble des mélanges bentonite-PAC à plusieurs concentrations. Les différentes courbes montrent clairement l'absence de la région de la viscosité newtonienne aux faibles vitesses de cisaillement. Aux faibles vitesses de cisaillement, la viscosité apparente des mélanges augmente avec l'augmentation de la concentration en polymère. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un nombre important de polymères enchevêtrés comme il est schématisé sur la figure 5a. La viscosité apparente de tous les mélanges décroît avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Ceci est dû au désenchevêtrement du réseau accompagné par un alignement partielle des particules argileuses, enrobées par les chaînes polymériques, suivant la direction de l'écoulement (fig.5b). Dans ces conditions, le système est marqué par un comportement rhéofluidifiant non newtonien.

4. Conclusion

L'objectif principal de cette étude est d'étudier l'influence de l'ajout de la cellulose polyanionique, PAC, sur les propriétés rhéologique d'une suspension de bentonite de forage à 3%.

Contrairement au carboxymethyl cellulose (CMC), étudié antérieurement [11], l'ajout du PAC dans une suspension de bentonite conduit à une augmentation de la viscosité et de la contrainte seuil du mélange bentonite - PAC.

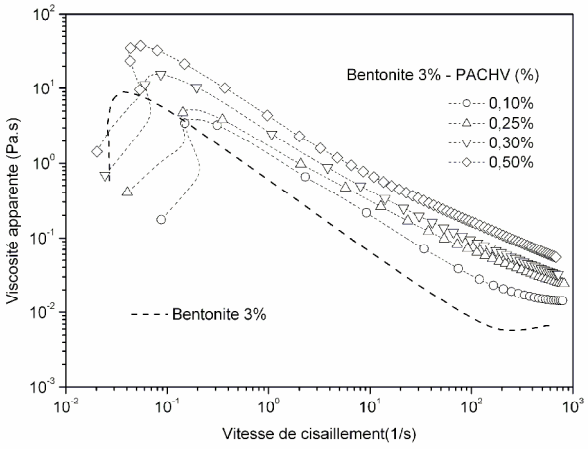


Fig. 4. Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement de mélanges bentonite-PAC à différentes concentrations de polymère.

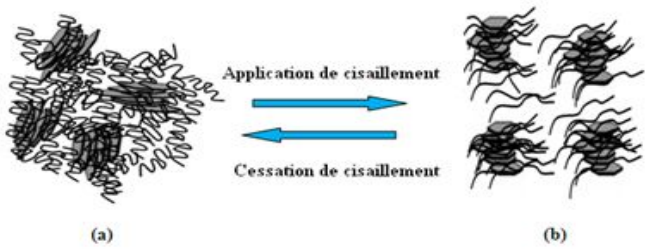


Fig. 5. Représentation schématique de l'effet de cisaillement sur le système eau-bentonite-PAC.

L'ajout du PAC dan la suspension de bentonite permet l'augmentation de la viscosité aux faibles vitesses de cisaillement et d'accentuer la rhéofluidification du système aux fortes vitesses de cisaillement.

En outre, après ajustement des courbes d'écoulements obtenus avec différents modèles rhéologiques, nous avons trouvé que le modèle de Herschel-Bulkley permet de mieux décrire le comportement rhéologique du système bentonite-PAC.

5. Références

[1] Mahto, V.; Sharma, V.P. Rheological study of a water based oil well drilling fluid. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 45, 123-128 (2004).

[2] Senthil Kumar, A.; Mahto, V.; Sharma, V.P. Behaviour of organic polymers on the rheological properties of indian bentonite-water based drilling fluid system and its effect on formation damage. *Indian J. Chem. Tech.*, 10, 525-530 (2003).

[3] Plank, J.P.; Gossen, F.A. Visualization of Fluid-Loss Polymers in Drilling-Mud Filter Cakes. *SPE Drilling Engineering*, 6, 203-208 (1991).

[4] Lykov, O.; Nizova, S.; Valueva, S.; Silin, M.; Yanchenko, E. The new generation of reagents for oil and gas production processes. *Chem. Tech. Fuels Oils*, 36, 93-96 (2000).

[5] Barba, C.; Montané, D.; Farriol, X.; Desbrières, J.; Rinaudo, M. Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses from non-wood pulps II. Rheological behavior of CMC in aqueous solution. *Cellulose*, 9, 327-335 (2002).

[6] Ramadan, A.; Skalle, P.; Saasen, A. Application of a three-layer modeling approach for solids transport in horizontal and inclined channels. Chem. Eng. Sci., 60, 2557-2570 (2005).

[7] Amorim, L.V.; Barbosa, M.I.R.; Lira, H.-L.; Ferreira, H.C.; Influence of Ionic Strength on the Viscosities and Water Loss of Bentonite Suspensions Containing Polymers. Materials Research, 10, 53-56 (2007).

[8] Darley, H.C.H.; Gray, G.R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. *Gulf Publ. TX*, USA (1988).

[9] Loeber, L. Etude de la structure des cakes d'argile formés sur des parois des puits au cours du forage. *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, Orléans (1992).

[10] Heinz, A., Hermanns Stengele, R., Plötze, M. Rheological properties of bentonite suspensions modified with polymers. *Annual trans. Nordic rheology society*, 12, 221-226 (2004).

[11] Benchabane, A.; Bekkour, K. Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions. *Rheol. Acta*, 45, 425-434 (2006).

Valorisation de matériaux naturels dans l'élaboration des ciments pétroliers et Influence sur les propriétés rhéologiques et physico-mécaniques"

M.Khodja-Saber[1] ; A. Mellak[2] ; J.Duplay[3] ; T.Bouziani[4] ; F.Hubbert[3]; M.Khodja[5]; Z.Kecaissia[6]

1 :Division Forage, Sonatrach, 10 rue du Sahara, Hydra, Alger
2 : Université de Boumerdès, Faculté des hydrocarbures, Algérie
3 : Centre de Géochimie de la surface URM Strasbourg France
4: Université de Laghouat, Algérie
5: Centre de Recherche et Développement Avenue du 1er Novembre, Boumerdès, Algérie.
6 : Faculté de chimie, Université Houari Boumedienne Alger, Algérie

Mots-clés : Ciment allégé, bentonite, diatomée, sel, Rhéologie, Caractéristiques physico-mécanique.

Résumé :
Deux méthodes principales permettent de réduire le poids spécifique des laitiers de ciment. Tout d'abord, l'addition de produits solides mixés en général à sec avec le ciment qui permettent d'augmenter le volume d'eau de gâchage ou bien l'utilisation d'additifs ayant un poids spécifique faible (bentonite, terre diatomée poussières de charbon,etc…).
Cet article est une contribution à l'étude des modèles rhéologiques d'écoulements des ciments pétroliers formulés avec des matériaux naturels comme la bentonite, la diatomée et le gypse. Il concerne l'élaboration et la caractérisation rhéologique des formulations de laitiers de ciments allégés en présence de sel. Les matériaux durcis obtenus ont été caractérisés en terme de propriétés structurales et morphologiques par différentes techniques. De même que certaines caractéristiques physico-mécaniques ont été déterminées à savoir la résistance mécanique, l'expansion et le temps de prise.

Comportement rhéologique et physico mécaniques des ciments pétroliers bentonitiques en milieux salifères.

A.Mellak[1] ; M Khodja (née Saber)[2] ; T.Bouziani[3] ; M Khodja[4]

1: Laboratoire des matériaux composites, Université de Boumerdès, 35000, Algérie.*(mellakabder@yahoo.fr)*
2: Division Forage, Sonatrach, 10 rue du Sahara Hydra, Algérie (mkhoudja@amt.sonatrach.dz)
5: Université de Laghouat.(t.bouziani@yahoo.fr)
4: Centre de recherche et Développement, Sonatrach. Avenue du 1er Novembre, Boumerdès, 35000, Algérie. (mkohdjadz@yahoo.fr).

Communication par affiche

Mots-clés : couches salifères, cimentation, ciment allégé, sel, bentonite, diatomée, caractéristiques rhéologiques, thixotropie, Caractéristiques physico-mécanique.

Résumé :

Les puits pétroliers présentant des couches salifères peuvent rencontrer de sérieux problèmes pendant et après leur cimentation. C'est pourquoi le sel est additionné préalablement dans le laitier de ciment (saturation du laitier par le sel). Cette étude consiste à évaluer les performances d'un système constitué de ciment, d'eau et de 10 à 20% de bentonite ou de mélange bentonite-terre diatomée en milieu salifère et dans des conditions de haute pression et température. Des essais préliminaires montrent que l'addition de sel augmente la résistance du ciment. D'autres part, les paramètres rhéologiques et le temps de prise sont directement liés au temps de vieillissement. Cet article contribue à l'étude des caractéristiques rhéologiques des laitiers obtenus. En effet, le caractère thixotrope de la bentonite est contrôlé ainsi que la résistance finale des ciments durcis obtenus.

Anionic polymers adding effects on the rheological behaviour of aqueous bentonite suspensions

M.Khodja-Saber[1] ; A. Mellak[2] ; M.Khodja[3]

1 :Division Forage, Sonatrach, 10 rue du Sahara, Hydra, Alger, (mkhoudja@amt.sonatrach.dz)
2 : Université de Boumerdès, Algérie (mellakabder@yahoo.fr)
3: Centre de Recherche et Développement Avenue du 1er Novembre, Boumerdès, Algérie. (mkhodjadz@yahoo.fr)

This study concern the influence of water-soluble polymers used as additives to aqueous bentonite suspensions used as drilling fluids in the oil industry, to provide specific functions in the drilling process. The performance of the system is function of various parameters such as the surface charge, structure of the clay, also the polymers type can affect the the rheological behavior of the suspension. In the present study, we investigate the effects of various anionic polymers such as polyanionic cellulose, polyacrylate, and polyacrylamide, in different concentrations , on the rheological properties of bentonite aqueous suspensions (6.4 % w/v). The polymers added to the clay suspensions were found to affect the stability, the flow behaviour, and the rheological parameters such as the viscosity and the yield values, of the systems.

Key words : water soluble polymers, bentonite suspension, drilling fluids, rheological behaviour,

1. Introduction

Clay minerals are extensively used in a wide range of applications. They are the key component in ceramic products, used in drilling fluids, used in paint and paper.
In the drilling fluids the flow behaviour of the system is important. The aggregation of clay particles under varying conditions of temperature and electrolytes leads to strong variations of the flow properties. Hence it is of great necessity to add certain polymers to stabilise the clay particles and to prevent aggregation. Non ionic polymers that are water soluble are found to alter the stability and the flow behaviour of clay particles. The purpose of this work is to study the effect of anionic polymeric additives on the rheological properties of clays.[1]

2. Experimantal

2.1 Clays

The clays used are Bentonite A (Maghnia, Algeria) and Bentonite B (Mostaganem, Algeria).Each clay was purified and exchanged with Na+.

2.2 Polymers:
Three polymers were tested with bentonite, Polyanionic cellulose, Poly(acrylic acid, sodium salt) and Polyacrylamide.

(-CH2CH(CO2Na)-)n, Mw=105, 2 105, 8 105
(-CH2CH(CONH2)-)n

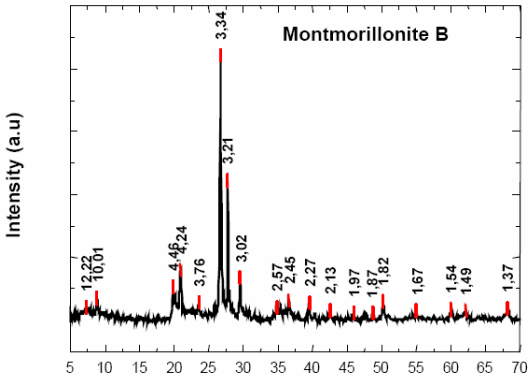
2.3 Dispersion of clay and polymer in water

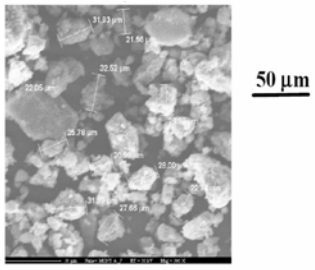
22.5 g of clay were dispersed in 350 ml of water (Hamilton shaker). The resulted dispersion was aged during 24 hours. Various amount of the polymer were then added to the resulted dispersions.

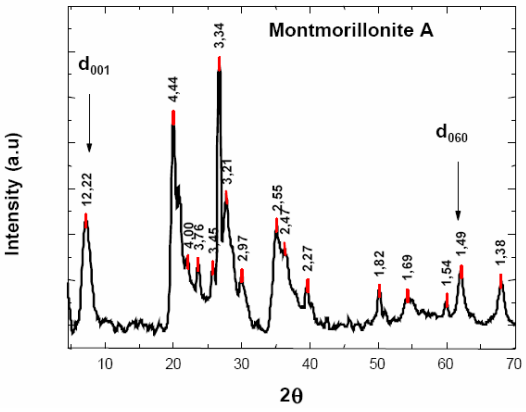
2.4 Rheological measurements
The consistency curves were measured using a Fann 35A concentric cylinder rheometer, using shear rate values ranging from 5.1 to 1021.2 sec-1.

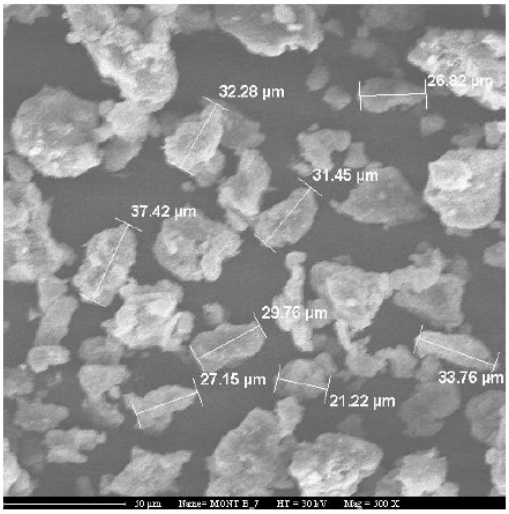
3. Main Results

3.1 X.Ray diffraction and SEM characterization







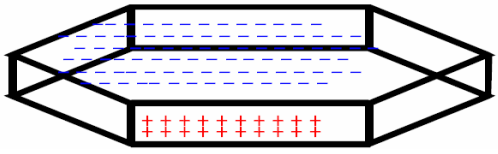


Discussion

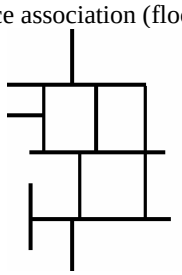
Montmorillonite B contains traces of illite 4%, calcite 4% and quartz 13%. Particles are not homogenous and have size ranging from 20 to 60 mm. The micrograph shows plate-like clay particles. Montmorillonite A contains mainly montmorillonite 93% and quartz 7%.Particle are more homogenous than Montmorillonite B and have size ranging from 20 to 40 mm.[2]

3.2 Clays particles behaviour in suspension

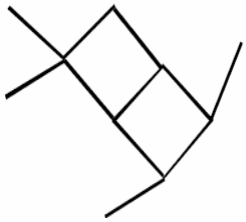
In water, the plate-like clay particles may flocculate and three different mode of particle association may occur. The plate-shaped particle bears two differentiated interfaces: edge (5% of the total surface) positively charged and the faces negatively charged.[3]



1- Face to face association (floculated or dispersed)



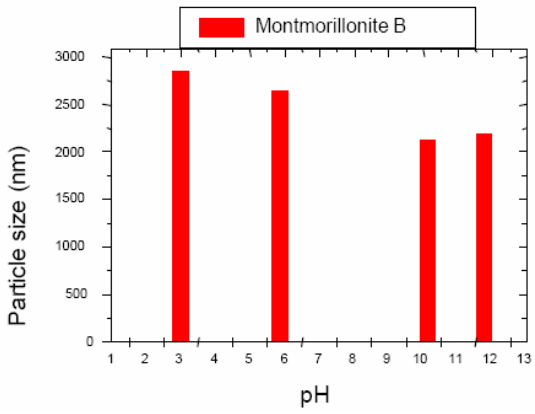
2- Face to edge association



3- Edge to edge association

3.3 Effect of pH on clay particle size

Montmorillonite B and A exhibit different behaviour under pH. The first one show a High aggregation state and preservation of stacking at high pH, leading to an Unstable aqueous suspensions with low particle size and an opposite behaviour at low pH (see figure 3.1 and 3.2). Montmorillonite A shows a low aggregation state under igh pH with little particles size and colloidal dispersion of elemental particles forming a stable aqueous suspensions. (see figure3.3 and 3.4).



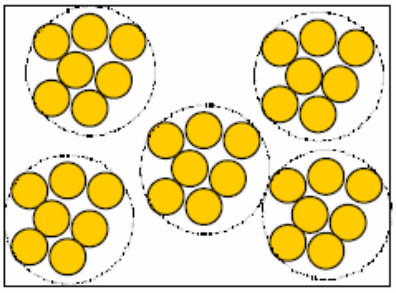
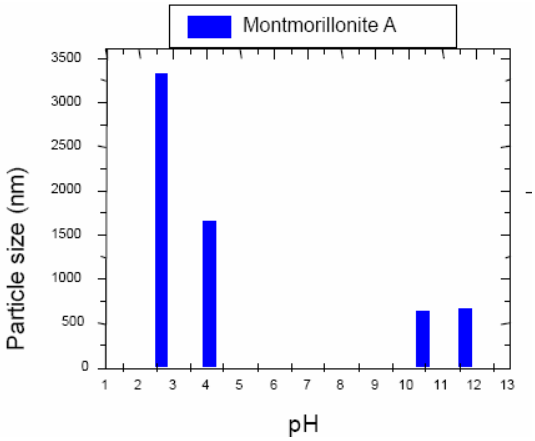


Figure 3.1 and 3.2



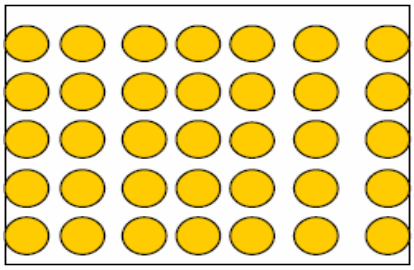


Figure 3.3 and 3.4

3.4 Rheological study

Laminar flow of aqueous clay suspensions

Shear stress-shear rate curve showing various liquid behaviours. All clay suspensions with or without polymers present yield stress for flowing. The viscosity increases with increasing shear rate for Montmorillonite B (as result of swelling). However small increase is observed for the montmorillonite A.

The consistency curves may be described by different types of flow : Newtonian, Bingham plastic, Casson pseudoplastic or dilatant.

The rheometer used in this work gives direct reading of PV and YP, as given by the Bingham plastic fluid model. The numerical value of PV in mPa s is given by the difference in the deflection at the rotation rates of 600 and 300 rpm.

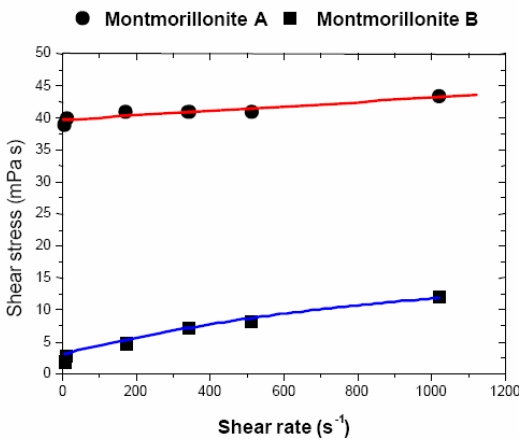
$$PV = \phi 600 - \phi 300 \qquad (1)$$

and the numerical value of YP in Pa is given directly:

$$YP = 0.511\ (\phi 300 - PV) \qquad (2)$$

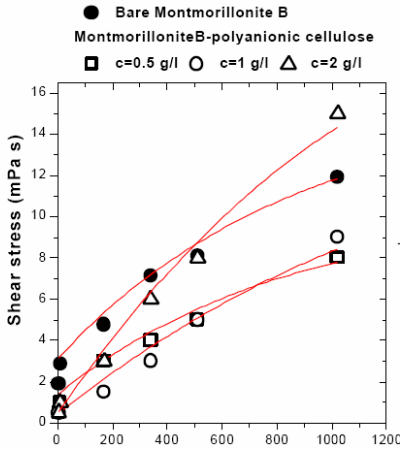
In addition to the PV and YP the apparent viscosity (AP) is determined by:

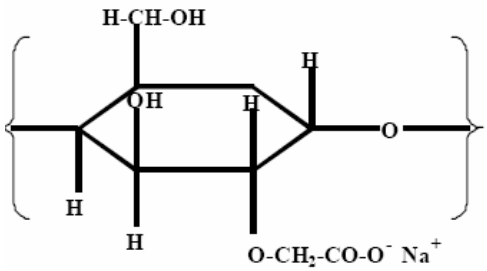
$$AV = \phi 600/2 \qquad (3)$$



3.4.1 Effect of polyanionic cellulose on the rheological behaviour of Montmorillonite and B

At low polymer concentrations : decrease of viscosity and yield values which is attributed to the deflocculation of the clay particles (breaking up into thinner flasks). (F-E attraction is reduced). At high polymer concentration: the increase of viscosity may be attributed to the compression of the electrical double layer which reduces the face-to face repulsion. (E-E attraction increases) (see figure3.5 and 3.6).





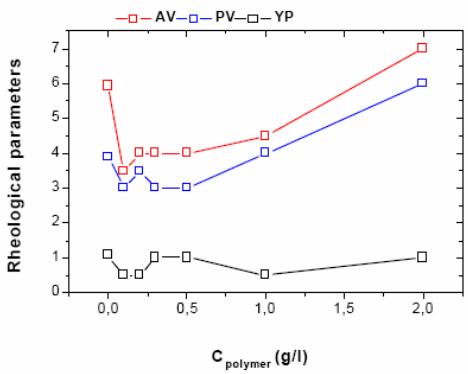


Figure 3.5 and 3.6

3.4.2 Effect of polyacrylate polymer on the rheological behaviour of Montmorillonite and B

Suspensions initially containing Montmorillonite B to which 0.1 wt.% of polyacrylate (Mw=100.000) was added shows an increase of viscosity and yield point after addition of the polymer due to association between clay platelets, (Edge-Edge associations) (figure 3.7).

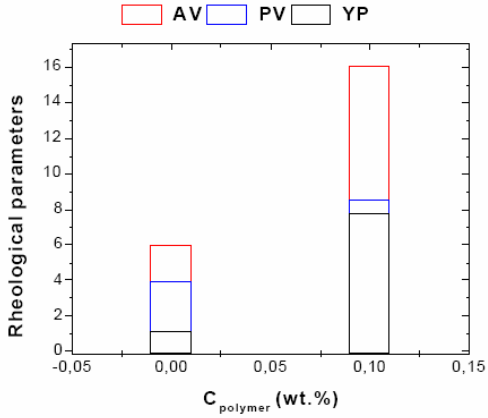


Figure 3.7

A decrease of the rheological parameters was enregistred with high reduction in Face-Edge attraction due to adsorption of polymer on the edge surfaces when various amount of polyacrylate (Mw=200.000) were added to suspensions initially containing Montmorillonite B and 0.1 wt.% of polyacrylate (Mw=100.000) (figure 3.8). [4]

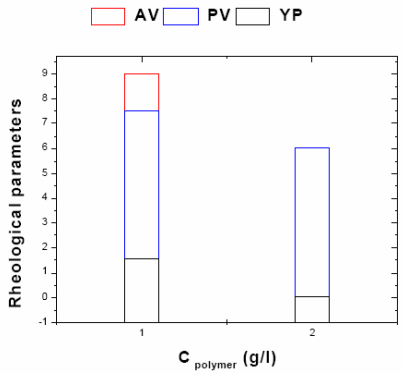


Figure 3.8

3.4.3 Effect of Na2CO3 salt on the rheological parameters of Montmorillonite B aqueous suspensions

The addition Na2CO3 lead to a decrease of rheological parameters with high reduction in the Face-Edge attraction, due to the compression of the electrical double layers. Further increase in the salt concentration leads to Face-Face association and lower the clay particle size. (figure 3.9)

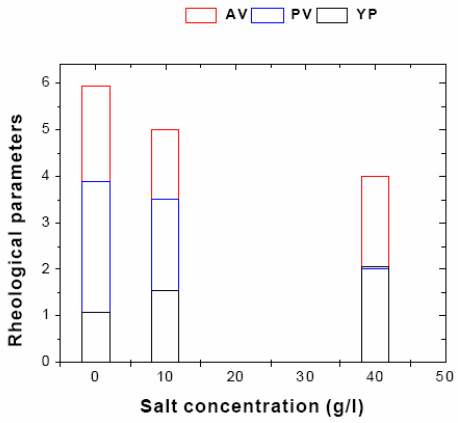


Figure 3.9

Concluding remarks

The rheological behaviours of the clay suspension result from the balance between the F-F, E-F and E-E interaction energies. A very low polymer concentration leads to decrease in viscosity and yield stress. An increase of polymer concentration leads to an increase of the yield value and viscosity. These results may be explained in terms of the charge on the clay platelets, which were assumed to be positive on the edges and negative on the faces. Initially edges-to faces associations occur, owing to the opposite charge attraction, which results in flocculation. Upon addition of small polymer amount, the attraction between faces and edges are reduced, due to the compensation of edge surface charge by the polymer. Further addition of polymer leads to the compression of the double layer and reduces the face -to- face repulsion and this results in flocculation of the clay particles.

REFERENCES

[1] CHEN.J.S. CHESHMAN.J.H « Rheological behavior of Na-Montmorillonite suspensions at low electrolyte concentration » Clays and Clays Minerals, vol.38, N°1, 57-62.,1990.

[2] BRINDLEY G.W., BROWN G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, 1980.

[3] MULLER.G « Polymères hydrosolubles utilisés dans les fluides de forage. Rev de l'I.F.P 1990.

{4] LIO.W.A., D.R. SIEMS. « Adsorption charachteristics of PHPA on formation solids. » .IADC/SPE 19945. 1990.

Influence de la température dans la caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite dans des solutions aqueuses de polymère

K. Ben Azouz [1,2], K. Bekkour[2], et D. Dupuis[1]

[1]*Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT), CNRS -UHA,11 rue A. Werner – F- 68093 Mulhouse Cedex*

[2]*Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (IMFS), CNRS-UDS, 2 rue Boussingault 67000 Strasbourg*

Résumé : La dispersion de particules d'argile dans une solution de polymère peut conduire à la formation d'un gel viscoélastique. La nature du réseau ainsi formé dépend de la concentration en particules et en polymère, de la masse molaire de ce dernier et des interactions polymère-argile. L'influence de la température sur les propriétés rhéologiques de tels systèmes, à travers plusieurs expériences indépendantes en écoulement de cisaillement permanent et oscillatoire, est reliée à l'évolution de la structure microscopique du matériau.

Mots-clé : Rhéologie, température, bentonite, solution aqueuse de carboxymethylcellulose, contrainte seuil

1. Introduction

Les dispersions de particules d'argiles dans des fluides polymériques – solutions de polymères ou polymères fondus – interviennent dans de nombreux secteurs d'activité. Citons par exemple le domaine pétrolier avec les boues de forage [1] et le domaine textile où l'insertion d'argile dans les fibres permet d'augmenter leur résistance au feu [2,3]. Une littérature très abondante traite des propriétés rhéologiques de ce type de fluide ainsi que des nanocomposites argile/polymère, la maîtrise de l'intercalation des chaînes entre les particules et de l'exfoliation de ces dernières constituant un problème majeur [4- 8]. L'argile est en effet constituée de feuillets associés en particules elles-mêmes regroupées en agrégats. La structure des associations dépend du pH et de la force ionique du milieu. Dans une solution de polymère, il y a compétition entre les interactions argile-polymère, polymère-polymère et polymère-solvant. Le cisaillement du fluide induit l'orientation des particules, la rupture des gros agrégats et la formation de jonctions argile-polymère ; de tels effets ont pu être détectés par biréfringence d'écoulement ou diffusion de lumière [9, 10]. Par ailleurs, les effets du vieillissement sont particulièrement importants dans ce type de système généralement thixotrope et caractérisé par l'existence d'un seuil d'écoulement [11-14].

La température influence le mouvement brownien des particules et des chaînes macromoléculaires mais aussi les interactions argile-polymère. Plusieurs articles font état de propriétés « anormales » de nanocomposites argile/polymère en fonction de la température [15]. En particulier, une augmentation de l'élasticité du matériau lorsque la température augmente peut être due à une intercalation du polymère entre les feuillets d'argile [16]. La température a par ailleurs un effet sur l'âge du matériau. Récemment, des résultats obtenus sur des dispersions de bentonite dans l'eau ont ainsi pu être interprétés en introduisant la notion d' « âge physique » du matériau [17].

Dans cette présentation, nous nous intéressons plus particulièrement à l'effet de la température sur les propriétés rhéologiques de dispersions de bentonite dans des solutions aqueuses de carboxymethylcellulose (CMC). Des études antérieures ont porté sur des systèmes bentonite/solution de poly-oxyde d'éthylène (PEO) et bentonite/ solutions de CMC [18-20]. Ces matériaux présentent généralement au repos un aspect de gel. Leur comportement rhéologique est complexe avec un seuil d'écoulement et une thixotropie résultant de l'évolution de leur microstructure. Plusieurs types de sollicitation ont été appliqués à un même échantillon réalisant autant d'expériences indépendantes : cisaillement permanent, fluage, cisaillement oscillatoire (balayage en contrainte et en fréquence). Les expériences sont menées à différentes températures.

2. Etude expérimentale

2.1 Description et conditionnement des échantillons

Les fluides étudiés sont des dispersions de bentonite dans des solutions de CMC. Les produits utilisés sont fournis par VWR Prolabo. La concentration en bentonite est fixée à 5%. Des expériences ont été réalisées avec des CMC de 3 masses molaires différentes correspondant à 3 gammes de viscosité et notées respectivement LV, MV et HV et à différentes concentrations. Les résultats présentés ici concernent la dispersion de bentonite dans une solution de CMC LV à 1% dans de l'eau déminéralisée. Ce système sera noté dans la suite 1LVB5. Ces fluides ont fait précédemment l'objet d'une étude de vieillissement et les dispersions sont soigneusement préparées selon une procédure définie lors de travaux antérieurs [21]. Après une agitation de 24h de la solution aqueuse de CMC, la poudre de bentonite est dispersée et l'ensemble est agité pendant 48 h à l'aide d'un agitateur magnétique. Ensuite, les échantillons sont maintenus au repos durant 24h. Puis, ils sont agités durant 1h chaque jour et ceci pendant 15 jours. Après cette étape de vieillissement, les mesures sont effectuées. Durant toute cette période préparatoire, les échantillons sont maintenus à température constante de 20°C.

Les mesures sont réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée AR2000 de TA Instruments équipé d'une géométrie cône-plan (diamètre 40 mm, angle 2°). La thermostatation est assurée par un système à effet Peltier. Avant chaque mesure, l'échantillon est soumis à un pré-cisaillement à $10s^{-1}$ pendant 2 min suivi d'un temps de repos de 10 min. Afin de minimiser l'évaporation pendant les mesures, l'atmosphère autour de l'échantillon est saturée en eau. Les mesures sont effectuées en cisaillement permanent et en oscillation à des températures respectivement fixées à 5°C, 20°C et 40°C.

2.2 Cisaillement permanent

Les courbes d'écoulement – contrainte σ en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ – de la figure 1 mettent en évidence l'existence d'un seuil de contrainte. Lorsque le matériau coule (σ > 10Pa), la viscosité $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ décroît lorsque la température augmente. Ceci est confirmé par un balayage en température à contrainte fixée, supérieure à la contrainte seuil. La figure 2 montre que l'évolution de la viscosité en fonction de la température suit une loi d'Arrhénius sur la gamme de température étudiée, tant pour la solution de polymère (1LV) que pour la dispersion (1LVB5). Les choses se passent différemment en dessous du seuil de contrainte. Pour une valeur donnée de contrainte, on a en effet: $\dot{\gamma}_{40°C} \leq \dot{\gamma}_{5°C} < \dot{\gamma}_{20°C}$.

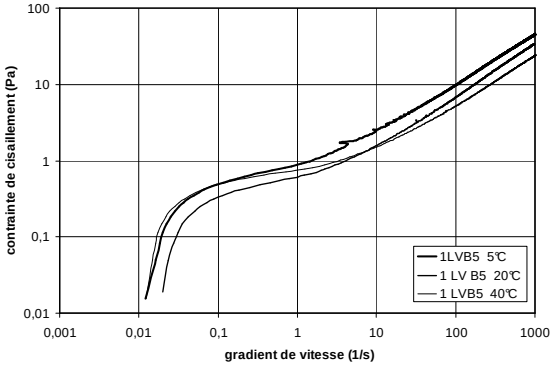


Figure 1: Courbes d'écoulement 1LVB5

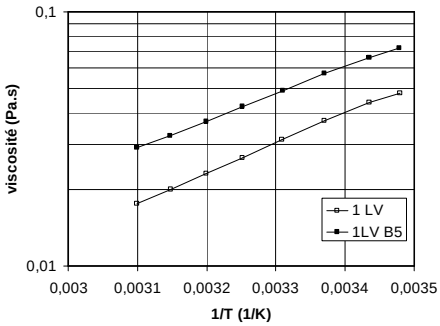


Figure 2: Viscosité en fonction de la température; représentation d'Arrhénius pour 1LV et 1LVB5 (contrainte supérieure à la contrainte seuil)

2.3 Fluage

Des tests de fluage-recouvrance sont effectués sous une contrainte de 0.05 Pa i.e. dans la zone de contrainte inférieure au seuil d'écoulement. La figure 3 met en évidence une évolution non monotone de la complaisance J lorsque la température augmente. En d'autres termes, on a : $J_{40°C} < J_{5°C} < J_{20°C}$.

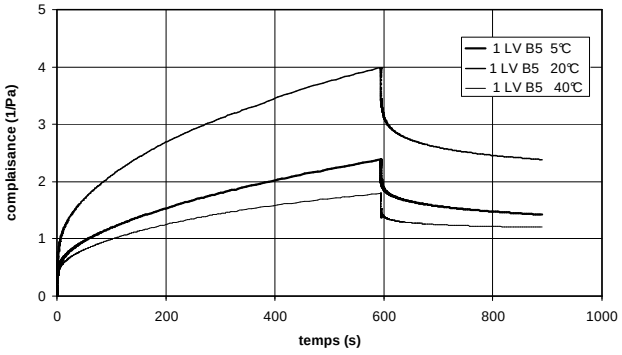


Figure 3: Tests de fluage-recouvrance 1LVB5

2.4 [illegible]

Afin de déterminer la zone de linéarité du matériau, celui-ci est soumis, en cisaillement oscillatoire, à un balayage

en contrainte à fréquence fixée. Les modules G' et G'' sont portés en fonction de l'amplitude de la contrainte (figure 4).

Pour les différentes températures, l'évolution générale des modules est similaire. Aux « faibles » contraintes, G' et G'' présentent un plateau, le module élastique étant supérieur au module de perte. Puis, lorsque la contrainte augmente, G' décroît rapidement tandis que G'' passe par un maximum puis devient supérieur à G' traduisant un comportement de type « visqueux » prédominant, et, enfin, décroît. L'effet de la température confirme les observations faites dans les paragraphes précédents. En effet, l'élasticité du système diminue lorsque l'on passe de 5°C à 20°C et augmente de manière importante quand la température évolue de 20°C à 40°C.

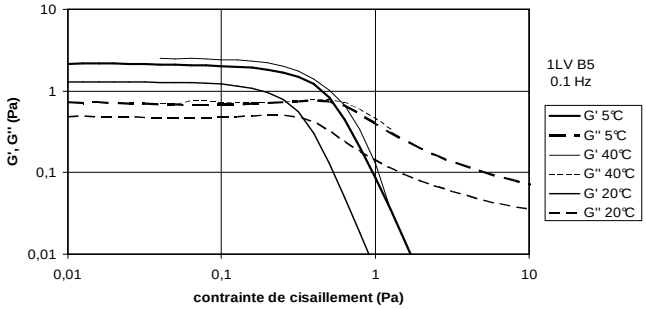


Figure 4: G' et G'' en fonction de la contrainte à 0.1 Hz

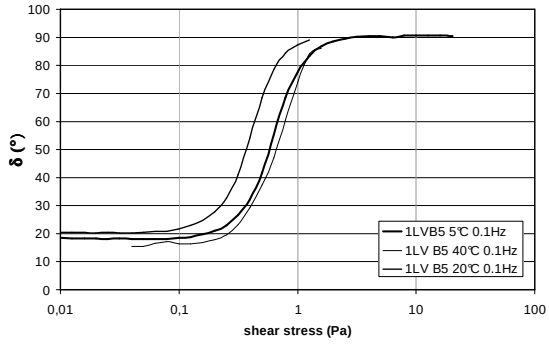


Figure 5: angle de perte en fonction de la contrainte à 0.1 Hz

Ce résultat apparaît clairement sur la figure 5 qui représente l'évolution de l'angle de perte en fonction de la contrainte. Le système est élastique à « faible » contrainte ; une transition solide-liquide se manifeste entre 0.1 et 1Pa. Cette transition se produit pour des valeurs de contrainte plus élevées à 40°C qu'à 20°C.

2.4 Cisaillement oscillatoire : balayage en fréquence

Le matériau est soumis à un écoulement de cisaillement oscillatoire dans la zone linéaire, l'amplitude de la contrainte étant fixée à 0.02 Pa. Les modules G' et G'' sont représentés en fonction de la pulsation (figure 6).

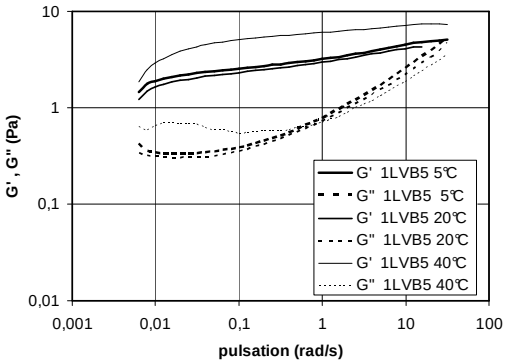


Figure 6: G' et G'' en fonction de la pulsation à 0.1 Hz

Le comportement rhéologique est assez similaire à celui d'un gel. Pour toutes les températures, G' est supérieur à G'' et présente un quasi-plateau tandis que G'' passe par un minimum. Sur toute la gamme de fréquences explorée, on remarque que $G'_{40°C} > G'_{5°C} > G'_{20°C}$ ce qui rejoint là aussi les résultats précédents. Pour des pulsations supérieures à 1rad/s, G'' diminue lorsque la température augmente (ce qui correspond à une diminution de la viscosité η'). Pour des pulsations inférieures à 1rad/s, le comportement de G'' semble plus complexe avec une remontée plus importante de G'' aux basses fréquences à 40°C.

3. Discussion et conclusion

Nous avons présenté l'effet de la température sur les propriétés rhéologiques d'une dispersion de bentonite à 5% dans une solution aqueuse de CMC à 1% à travers quatre types d'expériences indépendantes. Celles-ci mettent en évidence l'existence d'une transition « solide »-« liquide » lorsque la contrainte augmente. Dans la gamme de contrainte correspondant à l'écoulement du matériau, la viscosité diminue lorsque la température augmente selon une loi d'Arrhénius dans la gamme de température explorée. Lorsque la contrainte est inférieure à la contrainte seuil, le comportement est celui d'un solide visco-élastique. L'évolution des grandeurs rhéologiques (module, complaisance) n'est pas monotone lorsque la température augmente. En particulier, le matériau est beaucoup plus élastique à 40°C qu'à 5°C et 20°C.

Il est clair qu'une compétition entre plusieurs mécanismes entre en jeu lors de la sollicitation de l'échantillon en cisaillement : association-dissociation des agrégats de particules, pontage entre particules par l'intermédiaire des chaînes macromoléculaires mais aussi rupture des jonctions ainsi formées, floculation de déplétion. Un accroissement de température va induire une augmentation de la mobilité des chaînes conduisant dans un premier temps à une diminution des modules. Cependant, cette mobilité accrue des chaînes va faciliter l'ouverture des agrégats sous l'effet de la contrainte. Les particules vont elles-mêmes devenir plus mobiles. On peut ainsi envisager une intercalation des chaînes entre des éléments solides plus petits amenant la formation d'un réseau plus élastique et une transition « solide »-« liquide » se produisant pour des contraintes plus élevées. On peut noter également que le saut de propriétés observé entre 20°C et 40°C n'apparaît pas avec le polymère HV c'est-à-dire avec des chaînes plus longues. Dans ce cas, la mobilité de la chaîne peut ne pas être suffisante pour « libérer » les agrégats et permettre leur ouverture.

Références

[1] Cartalos U., Baylocq P., Lecourtier J., Piau J.M., Caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile-polymère application aux fluides de forage, *Revue de l'institut Français du Pétrole*, 52, 285-297 (1997)

[2] Bourbigot S., Devaux E., Flambard X., Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles, *Polymer Degradation & Stability*, 75, 397-40 (2002)

[3] Bourbigot S., Le Bras M., Dabrowski F., Gilman J., Kashiwagi T. , PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations, *Fire and Materials*, 24, 201-208 (2000)

[4] Krishnamoorti R., Vaia R. A., Giannelis E. P., Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater*., 8, 1728 -1734, (1996)

[5] Hyun Y. H., Lim S. T., Choi H. J., Jhon M. S., Rheology of poly(ethylene oxide) /organoclay nanocomposites, *Macrololecules*, 34, 8084-8093 (2001)

[6] Krishnamoorti R., Giannelis E. P., Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, 30, 4097-4102 (1997)

[7] Lertwimolnum W., Vergnes B., Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile, *Rhéologie*, 5, 27-35 (2004)

[8] Loiseau A., Tassin J. F., Model nanocomposites based on laponite and poly(ethylene oxide) : preparation and rheology, *Macromolecules*, 39, 9185-9191 (2006)

[9] Schmidt G., Nakatni A. I., Han C. C., Rheology and flow-birefringence from viscoelastic polymer-clay solutions, *Rheol. Acta*, 41, 45-54 (2002)

[10] De Bruyn J.R., Pignon F., Tsabet E. and Magnin A., Micron-scale origin of the shear-induced structure in Laponite–poly(ethylene oxide) dispersions, *Rheol. Acta*, 47, 63–73 (2008)

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

[12] Baghdadi H.A., Sardinha H. and Bhatia S.R., Rheology and gelation kinetics in laponite dispersions containing poly(ethylene oxide), *J. Polymer Sci.*, Part B, 43, 233-240 (2005)

[13] Daga V. K., Wagner N. J., Linear viscoelastic master curves of neat and laponite filled poly(ethylene oxide) – water solutions, *Rheol. Acta*, 45, 813-824 (2006)

[14] Baghdadi H. A., Parrella J., Bhatia S. R., Long-term aging effects on the rheology of neat laponite and laponite-PEO dispersions, *Rheol. Acta*, 47, 349-357 (2007)

[15] Wang X., Gao Y., Mao K., Xue G., Chen T., Zhu J., Li B., Sun P., Jin Q., Ding D., Unusual rheological behavior of liquid polybutadiene rubber/clay nanocomposite gels: the role of polymer-clay interaction, clay exfoliation and clay orientation and disorientation, *Macromolecules*, 39, 6653-6660 (2006)

[16] Gelfer M. Y., Burger C., Chu B., Hsiao B. S., Drozdov A. D., Si M., Rafailovich M., Sauer B. B., Gilman J. W., Relationships between structure and rheology in model nanocomposites of ethylene-vinyl-based copolymers and organoclays, *Macromolecules*, 38, 3765-3775 (2005)

[17] Ovarlez G., Coussot P., Physical age of soft-jammed systems, Phys. Rev. E, **76** (2007) 011406 1-7

[18] Bekkour K., Kherfellah N., Linear Viscoelastic Behaviour of Bentonite-Water Suspensions, *Appl. Rheol.***,** 12, 234-240 (2002)

[19] Benchabane A., Bekkour K., Effects of anionic additives on the rheological behaviour of aqueous calcium montmorillonite suspensions, *Rheol Acta* , 45, 425-434 (2006)

[20] Ebagninin K. W., *Relations structure microscopique – comportement macroscopique de suspensions de bentonite en présence de polymères*, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, Strasbourg, France, 2009

[21] Ben Azouz K., Dupuis D., Bekkour K., Rheological characterizations of dispersions of clay particles in viscoelastic polymer solutions, *Applied Rheol*., à paraître

Le comportement rhéologique de la pâte de ciment et sa comparaison avec celui du béton : techniques de mesure et analogies d'échelle.

F. Fabbris, W. De Carvalho

Laboratoire Adjuvants et Produits Spéciaux - CTG Italcementi Group
Guerville, France
ffabbris@ctg.fr

Résumé : Nous présentons des mesures rhéologiques sur béton réalisées avec un rhéomètre (à vitesse imposée) spécifiquement conçu. Il permet d'accéder jusqu'à cinq décades logarithmiques pour le gradient de vitesse. Ceci nous permet une caractérisation complète du comportement à l'écoulement du béton, et l'application de protocoles similaires à ceux utilisés sur les pâtes de ciment. La similarité des comportements de deux systèmes est mise en évidence. La réponse la plus générale des bétons à des sollicitations en gradient constant peut être décrite par l'équation de Maxwell thixoélastique associée au modèle SLN proposé par Quemada.

Mots-clé : rhéométrie, pâte de ciment, béton.

1. Introduction

L'une des limites principales dans l'évaluation du comportement rhéologique des bétons est l'absence d'outils de mesure capables de décrire de façon complète et étendue les caractéristiques à l'écoulement de ces matériaux. Plus précisément, les intervalles de gradient et de couple accessibles par les appareils actuels ne permettent que l'acquisition de données en échelle linéaire, car rarement l'ampleur des gradients explorés dépasse la décade. Voir à ce titre [1,2] pour un recensement de différents appareils, ou [3] pour des travaux plus récents. Le développement d'un rhéomètre rotationnel pour béton (à vitesse imposée) nous permet d'accéder à un vaste intervalle de gradients de vitesse (jusque à 5 décades en échelle logarithmique).

2. Les caractéristiques du rhéomètre.

Le rhéomètre que nous avons utilisé est basé sur un appareil commercial (RhéoCAD 200 de la société CAD).

L'hétérogénéité du béton rend fortement préférable le recours à des mobiles non conventionnels, qui permettent de considérer un champ de vitesse moyen au sein du système, ainsi que de contrecarrer les effets d'éventuelles séparations de phases (ségrégation).

Nous avons suivi l'approche rhéométrique Couette-équivalent [4] avec un mobile de tipe hélicoïdal associé à une cuve cylindrique (R_i = 78,5 mm ; R*=92,2mm). Le pilotage du mobile ne permet que le contrôle en gradient de vitesse.

3. Le comportement rhéologique du béton : mesures de relaxation et formation de contrainte[1].

Nous présentons d'abords les mesures réalisées sur le système en le sollicitant par l'application d'un gradient constant.

Nous reconnaissons le comportement typique des suspensions de particules chargées, avec une réponse qui tend, dans le cas de figure, à une valeur stationnaire de la contrainte.

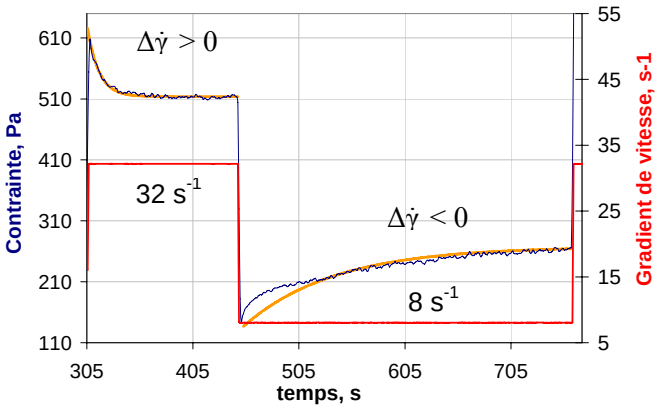


Fig.1. Exemple de formation/relaxation pour une variation positive et négative du gradient de vitesse. Le béton mesuré présente une fraction volumique de particules inférieures à 65µm (« pâte ») égale à 0,37 ; E/C = 0,56 ; D_{max} granulats : 14mm. Pour la modélisation (courbe orange), nous utilisons ici la (1) et la (2). $\eta_0 = 6{,}8\cdot10^{4}$ Pa·s ; $\eta_\infty = 7{,}32$ Pa·s ; $S(0)=1{,}8\cdot10^{-4}$. L'indépendance des constantes cinétiques du gradient dans la (2) comporte des valeurs différents pour les deux traits : $k_{a1}=1{,}2\cdot10^{-5}$ s^{-1} ; $k_{d1}=9{,}33\cdot10^{-2}$ s^{-1}. $k_{a2}=4{,}5\cdot10^{-6}$ s^{-1} ; $k_{d2}=1{,}17\cdot10^{-2}$ s^{-1}.

[1] Nous utilisons ici la terminologie adoptée par [7].

Il est possible d'étudier le comportement du système constitué par les éléments fins de ce béton (D_{max} <65µm), en réalisant le mélange du ciment, de l'eau et du filler selon les mêmes proportions que le béton de fig.1 (mais en quantité très réduite). Nous appellerons des systèmes ainsi conçus « pâtes correspondantes » à des formulations de béton données.

Nous présentons un exemple de résultat de mesure de relaxation sur une pâte de ce type :

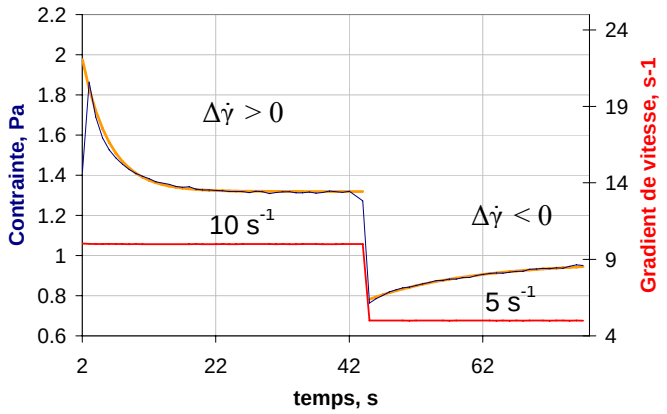


Fig.2. Exemple de formation/relaxation pour une variation positive et négative du gradient de vitesse. La pâte mesurée est la même que celle contenue dans le béton de la fig.1 (E/C = 0,56). Rhéomètre AR1000 TA Instruments, géométrie type 'vane' (R_i = 15mm, R_e= 12mm). Avec (1) et (2) nous avons $\eta_0 = 2{,}51\cdot10^{2}$ Pa·s ; $\eta_\infty = 1{,}01\cdot10^{-2}$ Pa·s ; $S(0)=8{,}98\cdot10^{-4}$. L'indépendance des constantes cinétiques du gradient dans la (2) comporte des valeurs différents pour les deux traits : $k_{a1}=1{,}18\cdot10^{-4}s^{-1}$; $k_{d1}=2{,}46\cdot10^{-1}s^{-1}$. $k_{a2}=4{,}7\cdot10^{-5}s^{-1}$; $k_{d2}=6{,}39\cdot10^{-2}$ s^{-1}.

Indépendamment des valeurs des grandeurs physiques, le type de comportement rhéologique est évidemment analogue, et peut être facilement modélisé avec une loi de type cinétique agrégation / déstructuration :

$$\frac{dS}{dt} = k_a(1-S) + k_d S \qquad (1)$$

et en assumant une dépandance linéaire entre η e S,

$$S = (\eta - \eta_\infty)/(\eta_0 - \eta_\infty) \qquad (2)$$

comme il est montré dans [5]. Les légendes des figures contiennent les valeurs des paramètres.

Il est intéressant de remarquer que pour des gradients variables dans le même ordre de grandeur, la contrainte ainsi que les temps caractéristiques sont, dans le cas de la pâte, d'un à deux ordres de grandeurs inférieurs par rapport au béton.

Une appréciation globale du comportement du béton, ainsi que de notre capacité de le mesurer, peut être obtenue en étudiant la réponse du matériau à une série de cycles d'application de gradients constants, comme

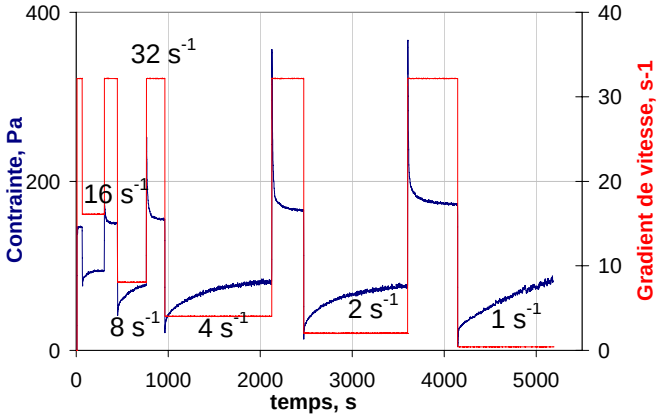


Fig.3. Alternance de relaxations et formations de contrainte sur le même béton de fig.1. Le $\dot{\gamma}$ imposé varie entre 32 s^{-1} et 1s^{-1}. Les durées de sollicitation sont ajustées en fonction de l'atteinte d'un état quasi-stationnaire pour la contrainte ($\Delta\sigma < 0{,}5\%$ sur 5 échantillons de mesure consécutifs).

détaillé dans la figure 3 : nous remarquons la dépendance de la cinétique d'équilibration vis-à-vis de la valeur du gradient appliqué (en particulier, pour $\Delta\dot{\gamma} = 1s^{-1}$, nous n'atteignons pas l'état d'équilibre dans un délai de 10^3s), mais nous pouvons en principe associer à chaque valeur du gradient de vitesse la valeur d'équilibre de la contrainte qu'y correspond.

Il est alors possible, comme dans le cas des pâtes de ciment [5], de bâtir des rhéogrammes gradient / contrainte à partir d'une succession de sollicitations à $\dot{\gamma}$ constant, une fois précisée la tolérance admise dans la reconnaissance de l'état stationnaire. Nous présentons ci-dessous les résultats d'une telle mesure, réalisée d'abord en réduisant le gradient, ensuite en l'augmentant. L'appareil établit automatiquement la durée de chaque palier en fonction des tolérances qu'on lui précise.

Nous pouvons apprécier l'étendu de la mesure, qui arrive

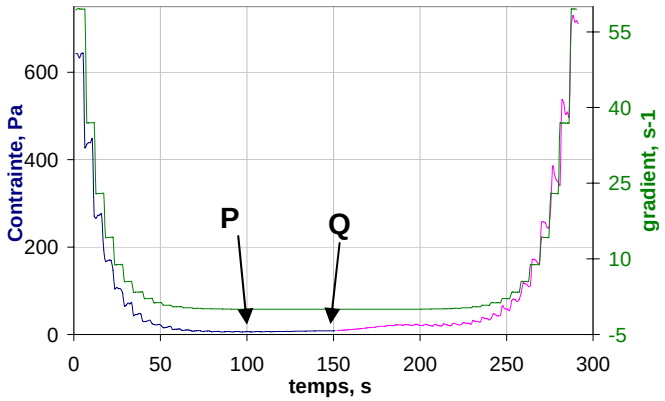


Fig.4a. Rhéogramme obtenus sur un béton à fraction volumique de particules inférieures à 100µm (« pâte ») égale à 0,37 ; E/C = 0,56 ; D_{max} des granulats égal à 14mm ($\dot{\gamma}$ et de σ en fonction du temps). $\Delta\sigma < 5$ % sur 5 échantillons de mesure consécutifs)

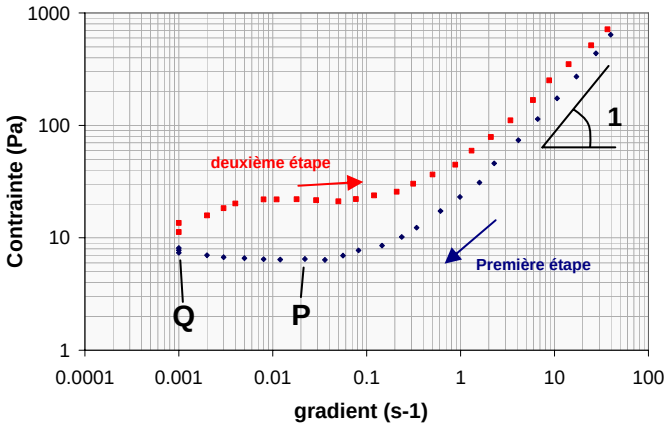


Fig.4b Mêmes données de la figure 4b. Succession de paliers de gradient, d'abord en diminuant, ensuite en augmentant la valeur de $\dot{\gamma}$; échéance logarithmique (5 points de mesure par décade).

à couvrir 5 décades pour le gradient de vitesse (de 10^{-3} à 10^{2}). Une telle étendue de mesure avec une qualité de signal substantiellement uniforme, n'était pas – à notre connaissance – jusqu'à présent disponible dans la littérature scientifique. Nous accédons en particulier à la pente unitaire (donc nous mesurons directement η_∞). L'hystérèse de la courbe nous permet d'apprécier le comportement thixotropique du matériau.

Nous obtenons, en définitive, une mesure dont le niveau d'information est comparable à celui que nous pouvons obtenir sur pâte de ciment. Pour illustrer cela nous montrons, à titre d'exemple, une mesure réalisée sur pâte de ciment avec un rhéomètre de paillasse, avec le même type de protocole rhéométrique.

Naturellement, la possibilité d'associer des courbes de ce type à des matériaux dont le comportement dépend

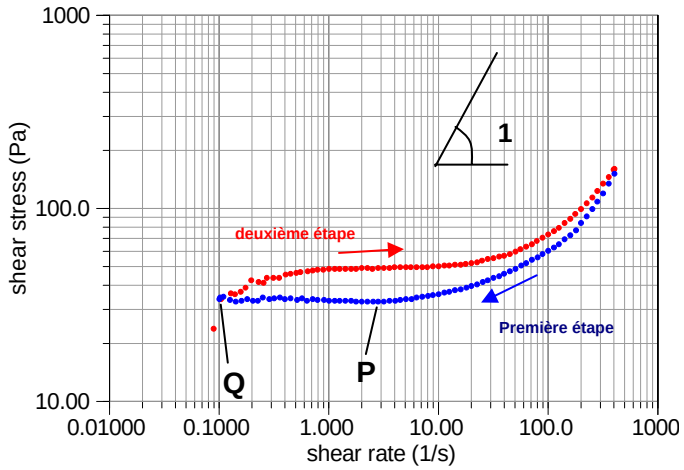


Fig.5 Rhéogramme obtenu sur une pâte de ciment à E/C = 0,45. Succession de paliers de gradient, d'abord en diminuant, ensuite en augmentant la valeur de $\dot{\gamma}$; échéance logarithmique (20 points de mesure par décade). Rhéomètre AR1000 TA Instruments, géométrie de type 'vane'.

du temps repose sur l'ampleur de l'erreur que l'on accepte de tolérer sur l'atteinte de l'état stationnaire. En effet, pour des raisons pratiques, on choisit en général de contenir l'étendue de chaque échelon de gradient dans un délai maximal Δt_c si l'état quasi-stationnaire n'est pas atteint (dans le cas des courbes $\sigma / \dot{\gamma}$ ici présentées il est toujours $\Delta t_c = 30$s).

D'autre part, pour des gradients en correspondance desquels la contrainte n'atteint pas un état d'équilibre (formation de contrainte à $1s^{-1}$ de la fig.3), il peut se vérifier qu'une réduction du gradient détermine une augmentation de la contrainte (dont on accepte la valeur correspondant à Δt_c). C'est le cas des points compris entre P et Q des figures 4 et 5[2].

4. Cas plus généraux d'écoulement de bétons : évidence de la thixoelasticité et sa modélisation.

L'appareil nous permet, en plus, d'observer des comportements rhéologiques qui témoignent du caractère simultanément élastique et thixotrope du béton, non prévisibles avec les semples relations (1) et (2). À titre d'exemple, nous présentons le résultat suivant, obtenu en appliquant le même protocole qu'en figure 3 :

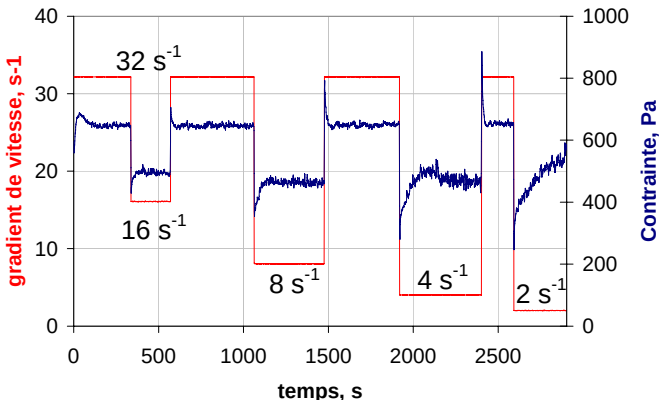


Fig.6 Alternance de relaxations et formations de contrainte sur un béton présentant une fraction volumique de pâte égale à 0,37 ; E/C = 0,56 ; diamètre maximale des granulats égale à 14mm. Le gradient imposé varie entre 32 s^{-1} et 2s^{-1}.

Dans la réponse du matériau nous pouvons reconnaître l'allure typique d'un système qui associe une cinétique déstructuration /agrégation à un comportement de type viscoélastique, avec la contrainte qui manifeste un maximum pour atteindre un état d'équilibre si $\dot{\gamma}$ = const.

Ce comportement du béton (négligé dans des travaux inspirés par une démarche similaire à la nôtre [6]) peut

[2] Ceci constitue la limite principale de toute mesure en contrôle de gradient quand l'on veuille déduire des courbes par échelons, car il ne permet pas d'accéder le comportement du système en dessous du 'seuil d'écoulement'.

être formalisé à l'aide du modèle de Maxwell thixoélastique. Considérons le modèle de Maxwell

$$\frac{1}{G(t)}\frac{d\sigma}{dt}+\frac{\sigma}{\eta(t)}=\dot{\gamma}(t) \quad (3)$$

où σ est la contrainte de cisaillement, *G(t)* le module élastique, $\dot{\gamma}(t)$ le gradient de vitesse ressenti par le système, η(t) = σ / $\dot{\gamma}$ la viscosité instantanée. En associant à cette équation un modèle de comportement basée sur la cinétique d'agrégation / déstructuration à paramètre structurel générique (S),

$$\frac{dS}{dt}=k_a(1-S)+k_dS \quad (1)$$

nous pouvons déduire l'évolution de la contrainte pour un gradient de vitesse constant (formation ou relaxation de contrainte), pourvu que soit établi un lien entre *S* et *η* d'un côté, et entre les constantes cinétiques (k_a et k_b) et le gradient appliqué de l'autre côté (modèle de Maxwell thixoélastique, ou MTE). Dans ce cas, une relation linéaire entre *S* et *η* ne permettrait pas de prévoir de comportement comme ceux ici observés. En suivant [7] nous utiliserons ici le « modèle structurel non linéaire » (SNL), soit

$$\eta(S)=\frac{\eta_\infty}{[1-(1-\chi)S(t)]^2} \quad (4)$$

où η_∞ est la viscosité limite pour $\dot{\gamma} \to\infty$ et il résulte

$$\chi=\left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0}\right)^{1/2} \quad (5)$$

D'autre part, en assumant une dépendance du type

$$\vartheta=\frac{k_d}{k_a}=\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{cr}}\right)^p \text{ avec } \dot{\gamma}_{cr}=\dot{\gamma}(t_{cr}) \quad (6)$$

nous pouvons établir le lien entre l'évolution des constantes cinétiques et le gradient appliqué au système. La solution générale de la (3) est du type [7,8]

$$\sigma(t)=\sigma(0)\ \mathrm{e}^{-F(t,0)}+\int_0^t G(t')\ \mathrm{e}^{-F(t,t')}\dot{\gamma}(t')dt' \quad (7)$$

où une *fonction mémoire* est introduite :

$$F(t,t')=\int_{t'}^{t}\frac{G(t'')}{\eta(t'')}dt'' \quad (8)$$

ce qui conduit, avec la (4) à l'intégrale

$$F(t,t')=G\int_{t'}^{t}\frac{[1-(1-\chi)S(t)]^2}{\eta_\infty}dt'' \quad (9)$$

Où nous avons considère par simplicité *G* = constant. Il est alors possible d'intégrer analytiquement la (9), pour obtenir explicitement la (8). Cette fonction de deux variables (*t* et *t'*) sera enfin insérée dans la (7), où nous procédons à une intégration numérique, en assumant pour sa valeur la somme intégrale

$$I(t)=\int_0^t\Phi(t,t')dt'\approx I(t_i)=\sum_{j=1}^{i}\Phi(t_i,t'_j)(t'_{j+1}-t'_j) \quad (10)$$

Un exemple d'application est donné sur la première formation de contrainte de la fig.6 ($\dot{\gamma}$ appliqué = 32s^{-1}):

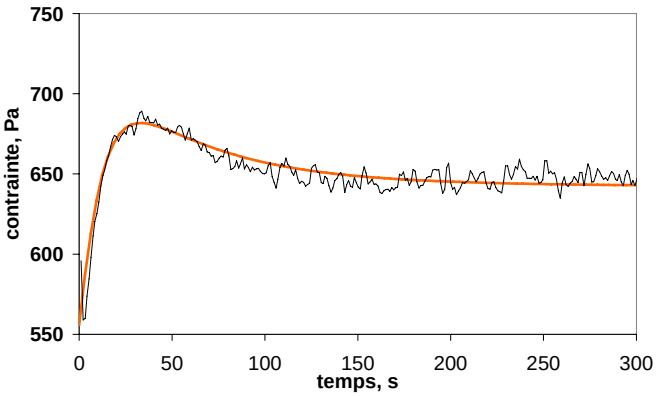


Fig. 7. Premier trait de la courbe de figure 6. Modélisation : Maxwell thixoélastique, avec système SNL proposée par [7]. Nous avons η_0= 1,73·10^8 Pa·s ; η_∞= 5,59 Pa·s ; k_a = 4,5·10^{-2}s^{-1}; k_d = 5,17·10^{-2}s^{-1}; S(0) = 0,85 ; σ(0) = 520Pa; G = 3,6·10^{-1}Pa; *p* = 0,45; $\dot{\gamma}_{cr}$ = 23,5 s^{-1}.

Nous pouvons disposer d'un outil de mesure performant pour l'accès au comportement en écoulement du béton. Les résultats que nous obtenons permettent d'engendrer des courbes $\dot{\gamma}$ / σ ainsi que d'accéder à la thixoélasticité de ce système, qui peut être bien représenté avec le modèle MTE appliqué à un solide non linéaire (SNL).

[1] Ferraris, C. F., Brower, L.E. (eds.) *Comparison of Concrete Rheometers: International Tests at LCPC (Nantes, France) in October 2000*. NIST Internal Report 6819, Springfield, 2001.

[2] Ferraris, C. F., Brower, L.E. (eds.) *Comparison of concrete rheometers: International tests at MB (Cleveland OH, USA) in May, 2003* NIST Internal Report 7154, Springfield, 2004.

[3] Koehler, E.P., and Fowler, D.W. (2006). "Development and Use of a Portable Rheometer for Concrete," *Suppl. Proc. of the Eighth CANMET/ACI Int. Conf. on Recent Advances in Concrete Technology*, Montreal, Canada, May 31-June 3, 2006.

[4] Aït-Kadi, A., et al. "Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers using Couette Analogy", *The Canadian J. of Chem. Eng.*, 80, 2002.

[5] Fabbris, F., « Mesures en état quasi stationnaire sur pâtes de ciment : liaison entre modèles thixotropiques, relaxations en vitesse contrôlée, fluages en contrainte contrôlée », in *Rhéologie et Thermodynamique*, Actes du 43ème Coll. du Groupe Français de Rhéologie, Massy Palaiseau, 20-22 Octobre 2008.

[6] Roussel, N. « Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes », *Cement and Concrete Research*, 35, 2005.

[7]Quemada, D., *Modélisation rhéologique structurelle*, Paris, Lavoisier, 2006.

[8] Findley, W.N., Lai, James, S., Onaran, K., *Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials*, Amsterdam 1976.

Mise en évidence de l'effet d'échelle et caractérisation rhéologique de mortier et enduit à base de liant hydraulique avec la technique du Squeezing Flow

Walter de Carvalho, Faber Fabbris, Mickael Herve

Laboratoire Adjuvants et Produits Spéciaux-CTG Italcementi Group
Guerville,France
wdecarvalho@ctg.fr

Résumé: Nous avons utilisé la technique du *squeezing flow* pour caractériser un mortier industriel (mortier « colle »), dont nous avons fait varier les principaux paramètres compositionnels ; cela nous a permis d'associer à chaque formulation les valeurs des grandeurs rhéologiques du modèle d'Herschel-Bulkley. Nous avons suivi l'évolution de ces grandeurs en fonction des différents paramètres compositionnels (fraction volumique de pâte, ratio Eau/Liant, ratio E/sec, nature de l'adjuvant). Notamment, nous avons pu mettre en évidence la dépendance du comportement rhéologique des mortiers vis-à-vis de la fraction volumique de pâte, et donc l'impact des inertes (fillers et sables) sur les propriétés à l'écoulement de la pseudo-phase continue dans laquelle il est possible de les considérer dispersés. La comparaison des mesures rhéologiques avec les résultats des essais technologiques (Essai ASTM de mesure d'étalement) montre l'insuffisance de ces derniers pour caractériser de façon univoque ce type de matériaux. Cette technique peut constituer la base rationnelle pour la formulation de mortiers répondant à des caractéristiques rhéologiques requises.

Mots-clé : Enduit, mortier, fraction volumique, contrainte seuil, viscosité plastique, indice de plasticité, squeezing flow, adjuvantation.

1. Introduction

La formulation de mortiers industriels est basée souvent sur une approche empirique : la composition de ces produits est établie à travers une appréciation du comportement à l'usage, parfois subjectif. D'autre part, si les techniques de caractérisation traditionnelles (étalement au cône ASTM) ne donnent qu'une information partielle sur la rhéologie de ce type de matériau, le comportement fortement plastique de ceux-ci rend difficile l'application des techniques rhéométriques plus courantes (rotationnelles). Nous avons montré comme l'évaluation rhéologique des systèmes à base de ciment peut être avantageusement réalisée avec la technique de l'écoulement sous compression [1]. Dans cet article, nous élargissons les résultats précédemment obtenus sur pâte de ciment, pour accéder aux caractéristiques rhéologiques des mortiers. Cette étude évaluera l'impact de la fraction volumique de pâte ϕ_p, du ratio massique eau-liant (E/L), du ratio massique eau-sec (E/S) et de la nature de l'adjuvantation.

2. Théorie

L'établissement de la loi constitutive reliant la contrainte de cisaillement au gradient de vitesse de cisaillement avec ce mode de sollicitation s'appuie principalement sur l'hypothèse de la lubrification hydrodynamique illustrée dans la figure 1. L'échantillon étant placé entre deux plateaux circulaires (rayon R=L/2), nous assumons que le rapport H/R (où H est l'hauteur initiale de l'échantillon) soit suffisamment petit pour considérer que le champ de vitesse

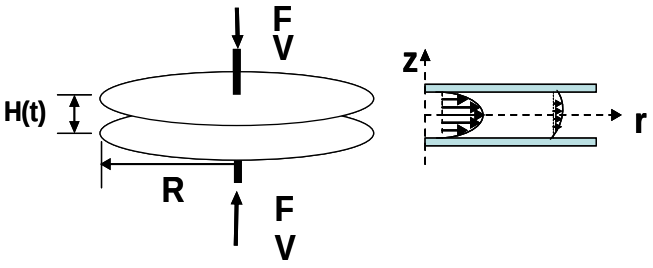


Figure 1: Principe de l'écoulement dans les conditions de l'hypothèse de la lubrification hydrodynamique

se réduit à $V_r(r, z)$ (C'est-à-dire H/R << 1).La mesure sera faite en mode d'écrasement par rapprochement du plateau supérieur (surface de compression invariable), à vitesse constante. L'hypothèse d'un contact adhérant (surface rugueuse) nous permet de postuler un champ de vitesse purement cisaillant $V_r(z)$. La résolution des équations de l'hydrodynamique, nous amène à postuler un modèle de comportement du matériau que l'on suppose a priori de type Herschel-Bulkley. La force de compression est obtenue en intégrant la pression sur tout le rayon du disque. Cette modélisation en mode adhérent entre deux plateaux parallèles a été traitée par Leider et Bird [2], P.Shirodkar[3]. Dans le cas d'un régime adhérant, la force est donnée par l'équation classique [4] définie ci-dessous :

$$F(H) = \frac{2\pi\tau_c R^3}{3H_c} + \left(\frac{2\pi\eta_{pl}R^{n+3}}{n+3}\right)\left(\frac{2n+1}{n}\right)^n \frac{V^n}{H^{2n+1}} \qquad (1)$$

tel que F est la Force de compression (N), τ_c la contrainte seuil d'écoulement (Pa), R le rayon du plateau (m), H la hauteur de la pâte à l'instant initial (m), H_c l'épaisseur critique de mise en écoulement, n l'indice de plasticité (compris entre 0 et 1), V la vitesse à laquelle le plateau se déplace (m/s) et η_{pl} la viscosité plastique de la pâte ($Pa.s^n$).

De la relation (1) nous déduisons la relation (2) définie ci-dessous :

$$FH = \frac{2\pi\tau_c R^3 H}{3H_c} + \left(\frac{2\pi\eta_{pl}R^{n+3}}{n+3}\right)\left(\frac{2n+1}{n}\right)^n\left(\frac{V}{H^2}\right)^n \qquad (2)$$

Ces deux relations sont à la base de la détermination du comportement rhéologique de matériau dont les caractéristiques sont difficilement accessibles avec la rhéométrie conventionnelle [5-8]. Nous avons avec la présentation FH en fonction de V/H² un accès direct à l'indice de plasticité du matériau (n).

3. Matériaux et Dispositif expérimental

L'étude a été réalisée sur un mortier colle constitué d'une fraction volumique de pâte (liant+eau+adjuvant) ϕ_p de 61,28 %, un ratio (massique) eau sur liant (E/L) de 0,8 et un ratio massique adjuvant sur liant P/L de 1,91. Nous le désignerons comme *mortier de référence correspondant à une masse d'eau sur solide de 7/25*. La masse totale (liant, adjuvant, eau et sable) est de 3840 g. La masse ou le volume total détermine les caractéristiques finales du mortier car l'énergie de malaxage joue un rôle important sur les caractéristiques rhéologiques du matériau. L'étude a été réalisée avec un volume de matière constant et égal à 2000 cm^3.

Nous avons utilisé un malaxeur de type CAD MLX 40C.

Les mesures rhéométriques en mode compression sont faites avec un disque de 160 mm de diamètre striée pour une épaisseur initiale H_0 de mortier de 10 mm. Les vitesses de compression choisies sont comprises entre 0.5 mm/min et 100 mm/min afin d'explorer une large gamme de gradient de vitesse (2 à 4 décades).

La mesure d'étalement (seul essai technologique de type rhéologique disponible pour mettre au point les formulations) est réalisée au cône ASTM (15 secousses).

4. Résultats

Effet de la fraction volumique de pâte ϕ_p

Le mortier étudié est réalisé en maintenant le rapport eau sur liant (0,8) et P/L (1,91) constant. Il s'agit ici de ne pas modifier les caractéristiques rhéologiques de la pâte (pseudo-phase continue). Nous avons représenté sur les graphes ci-dessous l'évolution de FH(Nm) en fonction de V/H² (ms^{-1}) pour différentes vitesses de compression allant de 0.5 mm/min à 100 mm pour une fraction volumique de pâte donnée (ϕ_p varie de 55 à 80%).

L'évolution de pentes des courbes FH vs V/H² montre un matériau dont le comportement est fortement dépendant de la fraction volumique de pâte (figure 2).

Par ailleurs le caractère plastique du mortier est prépondérant pour la fraction volumique de 55% avec une forte contrainte seuil. Ce caractère plastique est présent jusqu'aux vitesses de compression de 10 mm/min. L'accès au régime d'écoulement apparait pour des vitesses supérieures à 100 mm/min ou nous atteignons alors le régime visqueux (courbe en pointillé noir).

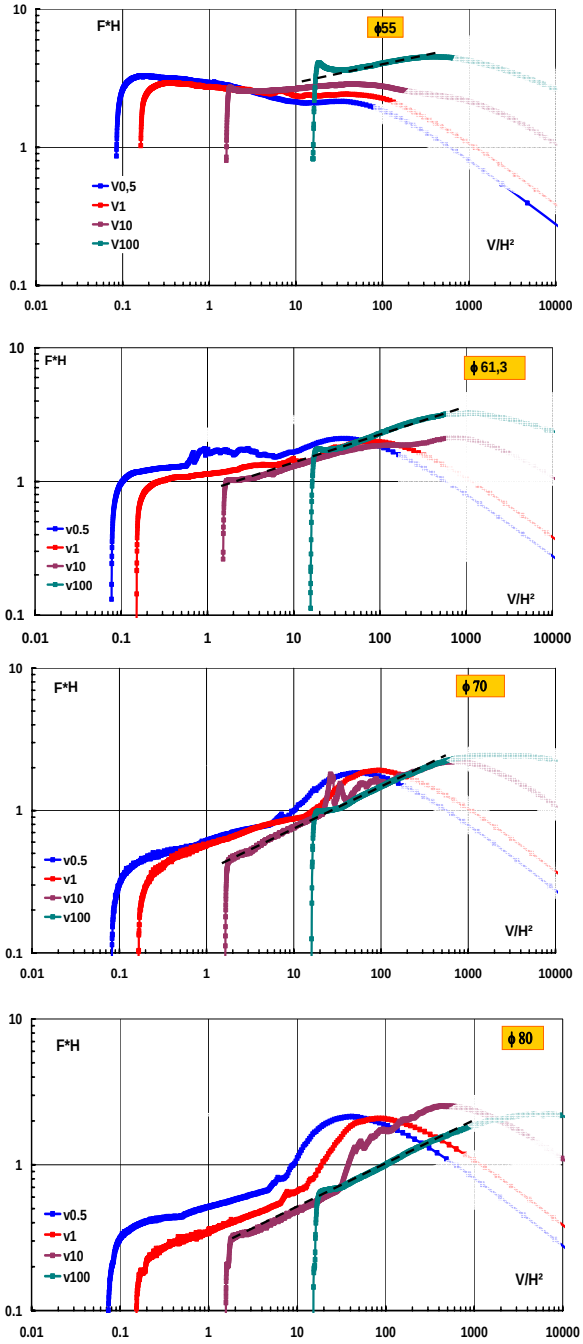


Figure 2 : Evolution de FH en fonction de V/H² pour différentes vitesses de compression et de fraction volumique.

L'augmentation de la fraction volumique de pâte dans le mortier se traduit par une diminution régulière de la contrainte seuil (FH) et de la viscosité (figure 3) mais aussi par une augmentation progressive de l'indice de fluidification du mortier avec une plage de plus en plus réduite du domaine plastique du mortier.

Des propriétés purement plastiques apparaissent surtout aux faibles fractions volumiques de pâtes (inferieure à 61.3% de pâte). La manifestation d'un comportement plastique aux plus hautes fractions φ_p est lié à la nature rhéologique de la pâte. Il est clair qu'en augmentant la ϕ_p nous tendons vers la mesure de la rhéologie de la pâte.

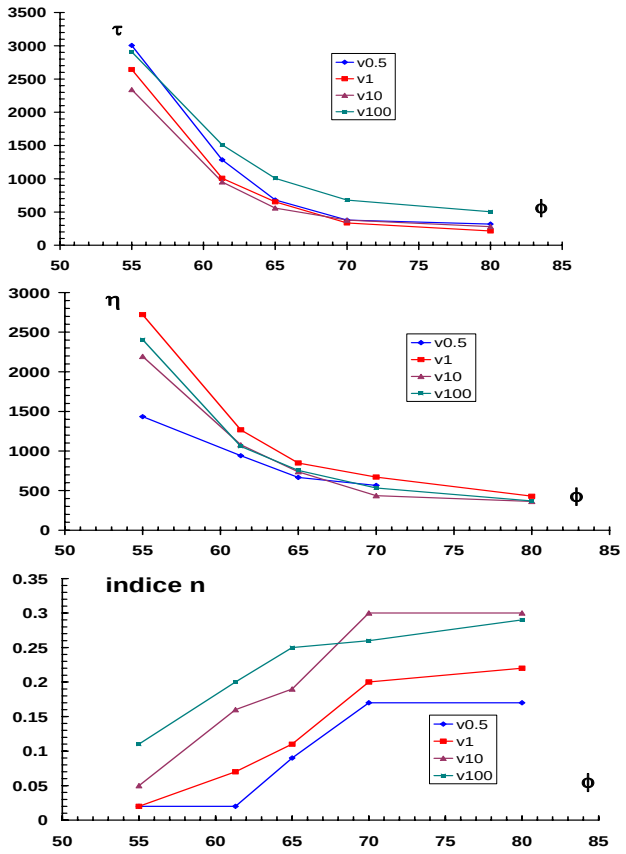


Figure 3 : Evolution de la contrainte seuil, de la viscosité et de l'indice de plasticité en fonction de ϕ_p pour différentes vitesses de compression.

La vitesse de compression affecte peu la contrainte seuil et la viscosité par contre son effet sur l'indice de plasticité du mortier est très important entre basse et haute vitesse. Deux éléments de la formulation semblent gouverner le comportement du mortier. D'un côté la rhéologie de la pâte ; de l'autre la fraction volumique de sable entrant dans la composition du mortier. Les essais technologiques (étalement, teneur en air, rétention d'eau) montrent toute la limite des mesures réalisées. Les résultats obtenus ne nous permettent pas de discriminer l'effet de la fraction volumique sur la rhéologie de la pâte.

	Grandeurs Physiques			Essais technologiques		
Φ_p(%)	η(Pa.s)	τ(Pa)	n	ASTM (mm)	Rétention d'eau (%)	Teneur en air(%)
55	2400	2910	0.11	100	98	21
61.3	1060	1510	0.2	n.m	99	27
65	756	101	0.25	n.m	99	27
70	532	680	0.26	n.m	100	26
80	369	504	0.29	136	100	25

Tableau 1 : Grandeurs rhéologiques *versus* grandeurs technologiques (étalement) des différents mortiers

Certaines étalement ne sont pas mesurables (n.m) car une partie du mortier ne se détache pas de la paroi du cône.

Impact de la variation du ratio E/L

Nous avons vu que les propriétés plastiques du mortier sont très dépendantes de la fraction volumique de pâte ϕ_p. Nous présentons maintenant les résultats obtenus en gardant constant ϕ_p (61,3%) ainsi que la masse d'adjuvant par rapport à la masse de ciment. En modifiant le rapport E/L nous évaluons indirectement l'impact de la rhéologie de la pâte à fraction volumique de pâte constante.

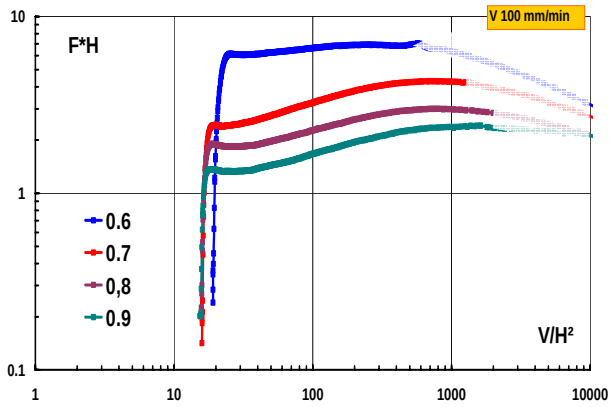


Figure 4 : Courbes d'écoulement pour différents ratios en eau sur liant toutes autre chose étant égale par ailleurs.

Nous ne présentons, pour simplicité, que les résultats obtenus à la vitesse de 100mm/min, pour une variation du ratio eau-liant (E/L) comprise entre 0,6 à 0,8 (figure 4). Nous avons résumé sur le tableau 2 ci-dessus l'ensemble des grandeurs rhéologiques et technologiques de ces mortiers.

	Grandeurs Physiques			Essais technologiques		
E/L	η(Pa.s)	τ(Pa)	n	ASTM (mm)	Rétention d'eau (%)	Teneur en air(%)
0.6	4352	5040	0.08	n.m.	98	27
0.7	1372	1800	0.22	n.m.	99	28
0.8	1060	1510	0.2	n.m.	99	27
0.9	756	940	0.14	n.m.	98	28

Tableau 2 : Grandeurs rhéologiques *versus* grandeurs technologiques (étalement) des différents mortiers

Le changement de comportement apparaît surtout entre 0.6 et 0.7 principalement sur l'indice de plasticité (0.08) ce que ne montrent pas les mesures technologiques (étalement non mesurable car valeur inferieure à 100mm).

Effet de la nature de l'adjuvantation

Différentes types d'adjuvants testés montrent une vaste palette de comportement (figure 5). La courbe mauve correspond au mortier de référence (adjuvant A), la bleue au même mortier sans adjuvant. Les autres mortiers ont été réalisés avec différents types d'adjuvants (K, L, M, N) (cf tableau 3 des résultats). La modulation de la rhéologie du mortier peut être façonnée à volonté. Par exemple, il est possible de formuler un mortier avec un seuil identique et des indices de plasticité différents (A et N) ou alors des seuils différents et des

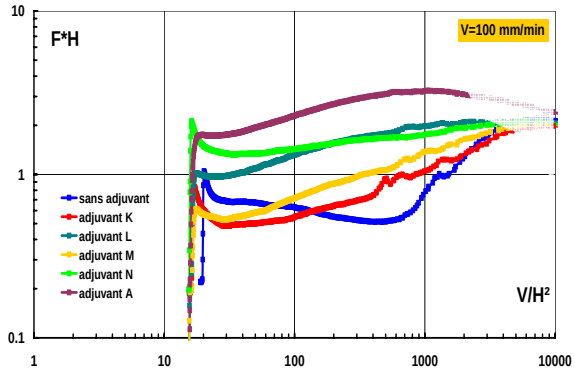


Figure 5 : Courbes d'écoulement des mortiers adjuvantes avec différents adjuvants

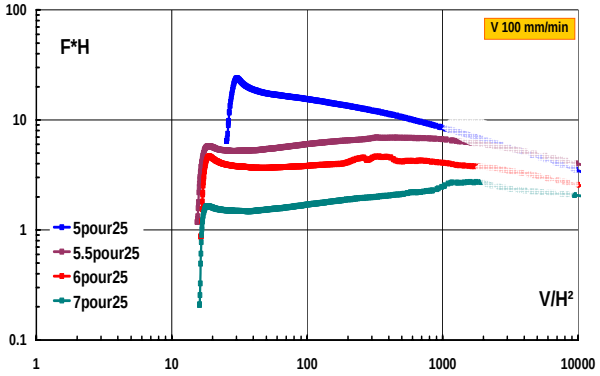


Figure 6 : Evolution de FH en fonction de V/H² pour différents valeur d'E/S essais réalisées à une vitesse de 100 mm/min.

	Grandeurs Physiques			Essais technologiques		
Adj.	η(Pa.s)	τ(Pa)	n	ASTM (mm)	Rétention d'eau (%)	Teneur en air(%)
SA	813	613	0.02	170	64	27
K	235	429	0.2	145	98	9
L	550	705	0.23	130	98	11
M	272	345	0.27	128	98	16
N	892	1510	0.09	n.m.	99	4
A	1060	1510	0.22	n.m.	99	27

Tableau 3 : Grandeurs rhéologiques *versus* grandeurs technologiques (étalement) des différents mortiers

indices de plasticités identiques (L, M). La modification de la rhéologie de la pâte apparait clairement sur ce graphe (figure 5).

Effet du ratio eau-sec (E/S)

C'est la démarche la plus courante mais qui présente l'inconvénient de modifier à la fois la fraction volumique de pâte et la rhéologie de la pâte. Nous observons différents types de mortier (figure 6) en fonction de la masse d'eau ajoutée à une masse de mortier sec donnée (E/S). Ces essais sont réalisés sur des mélanges reçus des centrales de mélange (non reconstitue en laboratoire). Nous observons d'abord un matériau marqué par une forte contrainte seuil (courbe bleu – E/S = 5/25. L'augmentation du ratio E/S a pour effet une réduction de la contrainte seuil et de la viscosité (tableau 4).

Nous voyons ici les différents changements rhéologiques du mortier pilotés par une augmentation progressive du ratio eau sur solide. Son effet est divers et irrégulier. Dans un cas le seuil varie peu avec une modification de la rhéologie de (5.5 et 6/25).

	Grandeurs Physiques			**Essais technologiques**		
E/S	**η(Pa.s)**	**τ(Pa)**	**n**	**ASTM (mm)**	**Rétention d'eau (%)**	**Teneur en air(%)**
5/25	**21914**	**16200**	**0.02**	**n.m.**	**98**	**13**
5.5/25	**3562**	**3850**	**0.07**	**n.m.**	**100**	**15**
6/25	**2756**	**3940**	**0.11**	**103**	**100**	**17**
7/25	**887**	**112**	**0.15**	**123**	**100**	**19**

Tableau 4 : Grandeurs rhéologiques *versus* grandeurs technologiques (étalement) des différents mortiers non reconstitué.

Ces changements traduisent des modifications qui peuvent être associé ou à la pâte ou sa composition (ϕ_p) toutefois il nous est impossible d'affecter à ces variations des grandeurs physiques clairement définies.

5 Conclusions

Au cours de ce travail nous avons pu mettre en évidence l'impact de la fraction volumique de pâte (φ_p) sur les caractéristiques rhéologiques du mortier. Le caractère plastique du mortier apparait surtout aux faibles φ_p.

L'effet des adjuvants est déterminant, et offre la possibilité de moduler à volonté les propriétés du mortier. La variation du E/S est celle qui présente les effets le plus complexes, car détermine une variation simultanée de E/L et de φ_p, d'où la difficulté des méthodes de formulation traditionnels.

L'utilisation de la rhéomètrie sous compression constitue un avantage majeur car elle permet de discriminer entre comportements qui ne sont pas distinguées par les essais technologiques traditionnels.

Bibliographie

[1] De Carvalho,W. « Caractérisation rhéologique de pâtes à base de liant hydraulique à haute viscosité et à contrainte seuil élevée, à l'aide de la technique de l'écoulement en compression en mode lubrifié », in *Rhéologie et Thermodynamique*, Actes du 43ème Coll. du Groupe Français de Rhéologie, Massy Palaiseau, 20-22 Octobre 2008.

[2] Leider. P.J, Byron Bird. R.. « Squeezing flow between parallel disks. I. Theorical Analysis »,*Ind. Eng. Chem.. Fundam.* 13, 1974.

[3] P.Shirodkar, P. « Lubrification flows in viscoelastic liquids », *J. of Rheology*, 26(1), 1982.

[4] Avila. F., Binding. D.M. 1 « Normal and reverse squeezing flow ». *J.Non-newtonian fluid Mech*.11, 1982.

[5] Campanelle, O.H., *Rheological properties of semi-liquid foods*.Ph.D. Thesis. University of Massachusetts. Amherst, 1987.

[6] Peleg,M et al. « Squeezing flow Viscometry for nonelastic semiliquids Foods-Theory and Applications ». *Critical Reviews in science foods and nutrition*, 42(3), 2002.

[7] Finlayson, B.A et al., « Squeezing flow of elastic liquids ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 13, 1983.

[8] Poitou, A. et al. « Squeeze flow of highly concentrated suspensions of spheres ». *J.Non-Newtonian Fluid Mech.* 94 , 20004.

Immersion d'une sonde sphérique dans des malaxeurs à bétons : modélisation de la perturbation du champ de vitesse

S. Mokéddem [1, 2], N. Roquet [1], B. Cazacliu [1], C. Lanos [3]

[1] *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, route de Bouaye, BP 4129, 44341 Bouguenais Cedex*
[2] *Couvrot groupe Skako, parc du Mélantois, rue des Séquoias, 59810 Lesquin*
[3] *UEB - LGCGM, Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie, INSA-IUT, Rennes*

Résumé : La Viscoprobe™ est un système composé d'une part d'une sonde sphérique qui capture la force qu'elle subit d'un matériau dans lequel elle est immergée et d'autre part d'un logiciel d'interprétation rhéologique de la mesure de force. Cette interprétation repose sur une loi simple dont les hypothèses d'utilisation *a priori* peu appropriées sont soumises ici à discussion. Les motifs de perturbation du champ de vitesse induit par la présence de la sonde sont étudiés dans des malaxeurs à bétons industriels, à l'aide de résultats de simulation numérique.

Mot-clé : Malaxage, modélisation numérique, Viscoprobe™, rhéologie, mesure en ligne.

1. Introduction

La Viscoprobe™ est un système comportant une sonde utilisable dans les malaxeurs à béton [1] pour la mesure en ligne des paramètres rhéologiques. Le processus de malaxage est arrêté lorsque la rhéologie cible est atteinte. Le principal avantage d'un contrôle en ligne de la rhéologie est potentiellement d'éviter les tests empiriques tels que le cône d'Abrams (réalisé sur un matériau qui a été modifié par des effets de thixotropie) ou ceux trop fastidieux (divers rhéomètres nécessitant un échantillonnage).

Dans sa version actuelle, l'analyse fournie par le logiciel de la Viscoprobe™ est efficace pour des bétons suffisamment fluides tels que les bétons autoplaçants [2]. La rhéologie du béton frais (viscosité plastique et seuil de cisaillement) est déterminée à partir des mesures en ligne de force s'exerçant sur la sonde sphérique immergée par le moyen de la loi de Stokes [3]:

$$F_{stokes} = 6\pi\mu Ru \qquad (1)$$

où μ est la viscosité plastique, R le rayon de la sonde et u la vitesse de la sonde dans le malaxeur. Cette pratique doit être améliorée puisque l'écoulement autour de la sonde est plus complexe que celui considéré dans la loi de Stokes. En effet, cette loi considère les trois hypothèses suivantes :

1°) une sphère est en mouvement rectiligne uniforme alors que dans notre cas le mouvement est planétaire,

2°) le fluide est considéré au repos à l'infini mais le béton frais dans le malaxeur ne semble pas être au repos loin de la sonde

3°) le matériau est newtonien tandis que le béton frais a un comportement viscoplastique [4]

Le présent article se focalise sur l'hypothèse 2, par conséquent le motif de perturbation lié à la présence de la sonde est analysé comme une première évaluation de l'utilisation de la loi de Stokes. Des progrès ont été réalisés dans [5] pour étendre l'hypothèse 3 aux fluides viscoplastiques et pourront être pris en compte dans des travaux ultérieurs.

Dans la section 2, le champ de vitesse dans deux modèles bidimensionnels de malaxeur avec différents emplacements de sonde sont présentés et les outils numériques utilisés sont brièvement décrits. La section 3 contient les résultats principaux : les perturbations induites par la présence de la sonde.

2. Calcul numérique des champs de vitesse dans les malaxeurs annulaires et planétaires

Cette section présente la modélisation géométrique et cinématique des malaxeurs à béton à l'aide de simulation numérique en deux dimensions. Par la suite, les modèles sont décrits de manière adimensionnelle.

Tous les malaxeurs à bétons considérés sont représentés en deux dimensions avec des parois cylindriques et des

pales en rotation. La longueur caractéristique est le diamètre du malaxeur. Dans la présente analyse, le béton frais est considéré comme un fluide de Bingham [4]. Le fluide adhère à la paroi externe et aux pales. Les effets de thixotropie sont négligés, le matériau étant toujours déstructuré durant le malaxage.

Deux nombres adimensionnels sont utilisés :

- le nombre de Bingham Bi, il caractérise la plasticité du béton frais et est défini comme suit :

$$Bi = \frac{\tau_c}{\mu\omega} \qquad (2)$$

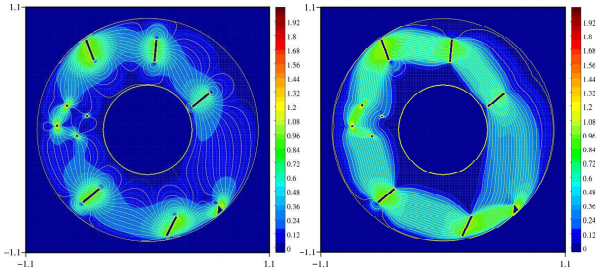
Avec τ_c le seuil de plasticité, μ la viscosité plastique et ω rotation principale des pales

- le nombre de Reynolds Re défini par :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho\omega R^2}{\mu} \qquad (3)$$

Avec ρ la masse volumique et R le rayon, les effets d'inertie sont négligés dans notre travail, Re est fixé à 1 une fois pour toute.

Les méthodes de domaines fictifs décrites dans [6] ont été conçues pour des géométries complexes avec des parois éventuellement mobiles. Elles sont donc particulièrement appropriées pour la simulation d'écoulement dans des malaxeurs. L'avantage principal de ce type de méthode est d'éviter un remaillage fréquent ainsi que de bénéficier des performances d'une grille cartésienne. Divers tests numériques ont montré leur capacité à capturer le champ de vitesse de manière efficace. Ceci a été mis en évidence lors de travaux théoriques récents [7]. Par conséquent, un code de calcul résolvant une rhéologie de type Bingham pour des géométries complexes de malaxeur basé sur la méthode décrite dans [6] est utilisé. La présente analyse est limitée dans notre cas au champ de vitesse. Toutes les simulations numériques ont été réalisées avec un pas de temps $\Delta t=10^{-3}$ et un pas spatial uniforme $\Delta x=1/256$.



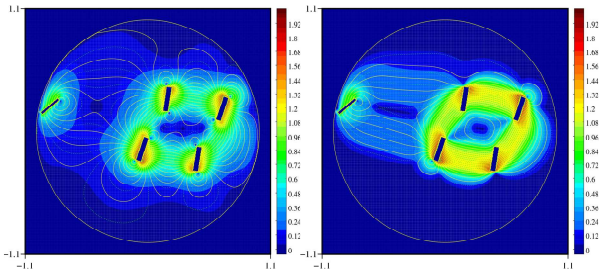


Figure 1 Intensité du champ de vitesse avec les lignes de courant pour le malaxeur annulaire (figure du haut) et planétaire (figure du bas) pour deux nombres de Bingham Bi = 0 (figure de gauche) et Bi = 100 (figure de droite).

L'intensité du champ de vitesse et les lignes de courant sont représentés dans des malaxeurs industriels à mouvement planétaires et annulaires dans la figure 1 pour un matériau newtonien (Bi = 0) et pour un matériau plastique (Bi = 100). L'écoulement est fortement localisé autour des pales. Ce phénomène est d'autant plus fort que Bi est élevé. En particulier, des zones de vitesse nulle apparaissent à proximité des parois extérieures. Plus Bi est élevé, plus les zones rigides en bleue foncée sur les figures sont étendues (par exemple à côté de la paroi intérieure du malaxeur annulaire ou proche de la paroi extérieur malaxeur planétaire).

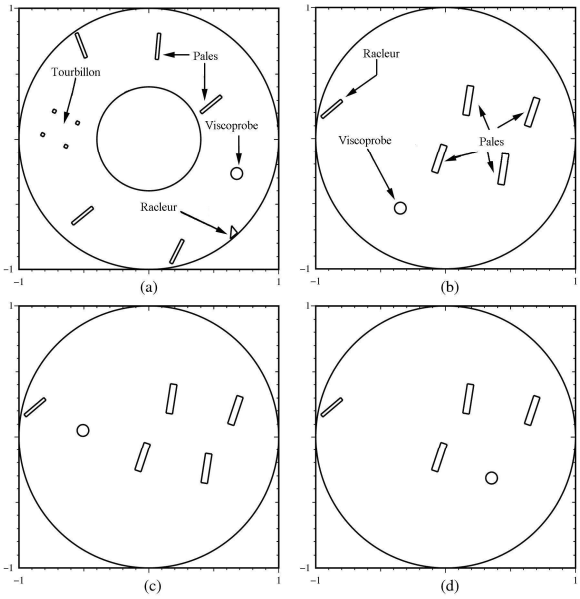


Figure 2 Vue de dessus des malaxeurs à bétons industriels avec les différents emplacements de sonde. La Viscoprobe est modélisée comme un disque immergé. Toutes les pales, racleur et sonde tournent à la vitesse angulaire ω_1 =1 (centre de rotation placé au centre du malaxeur). Le mouvement planétaire a une rotation secondaire ω_2 = 4. (a) Pour le malaxeur annulaire : trois groupes d'objets tournent : la sonde, quatre pales carrées

avec mouvement planétaire (le tourbillon), cinq pales rectangulaires et un racleur triangulaire; (b), (c) Malaxeur planétaire constitué d'un racleur rectangulaire, de quatre pales rectangulaires qui suivent un mouvement planétaire et de la Viscoprobe installée à divers emplacements; (d) Cas du malaxeur planétaire où la sonde remplace une pale.

En considérant la forte localisation de l'écoulement à proximité des pales et du racleur, il semble judicieux de placer la sonde dans les zones où le champ de vitesse est le plus proche d'un écoulement bouchon (écoulement à vitesse constante) c'est-à-dire dans les zones rigides (taux de déformation nulle). Dans ce cas il semble possible d'établir un modèle simple de champ de vitesse pour le matériau autour de la sonde. Cependant, on s'attend à ce que la présence de la sonde crée une modification de l'écoulement dans le malaxeur (par exemple des interactions comme des ponts de dissipation d'énergie entre la sonde et les pales peuvent avoir lieu).

La figure 2 présente les emplacements choisis pour la sonde dans les malaxeurs planétaires et annulaires. Une première idée est de remplacer une pale par la sonde. Il s'agit de la configuration la plus simple techniquement. Cependant, la performance du malaxeur est diminuée puisqu'une pale de brassage est évidemment plus efficace qu'une sphère. De plus, l'écoulement autour de la sonde sera fortement perturbé en raison du voisinage des pales. Par conséquent, des configurations supplémentaires ont été étudiés (figures 2.b et 2.c). Ces configurations semblent techniquement réalisables; on s'attend à ce qu'elles conduisent à des modèles locaux de vitesse plus simples et mènent à des mesures plus précises.
La section suivante analyse la modification de l'écoulement liée à la présence de la sonde.

3. Motifs de perturbation de la sonde sur l'écoulement du béton dans les malaxeurs

Dans cette partie, l'objectif est de déterminer l'effet perturbateur de la sonde dans le malaxeur.
Le champ de vitesse dans le malaxeur sans sonde est défini par $\underline{u}_{malaxeur}$ et par $\underline{u}_{sonde+malaxeur}$ lorsque la sonde est ajoutée dans le malaxeur.
Le paramètre $\|\underline{u}_{malaxeur} - \underline{u}_{sonde+malaxeur}\| = \varepsilon$ quantifie la perturbation et définit la limite au-delà de laquelle la perturbation induite par la sonde est considéré comme négligeable (avec une tolérance fixé ici à $\varepsilon = 10^{-1}$).
La modélisation d'un champ de vitesse ambiant au voisinage de la sonde le long d'un contour de faible valeur est un moyen d'obtenir une version améliorée de la loi de Stokes, l'idée étant de remplacer l'hypothèse 2 de vitesse nulle à l'infini.

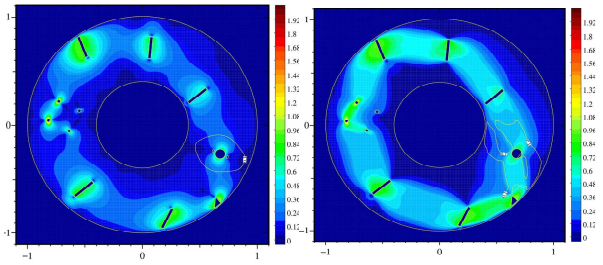


Figure 3 Intensité de la vitesse avec motif de perturbation dans le cas d'un malaxeur annulaire pour Bi = 0 (à gauche) et Bi = 100 (à droite)

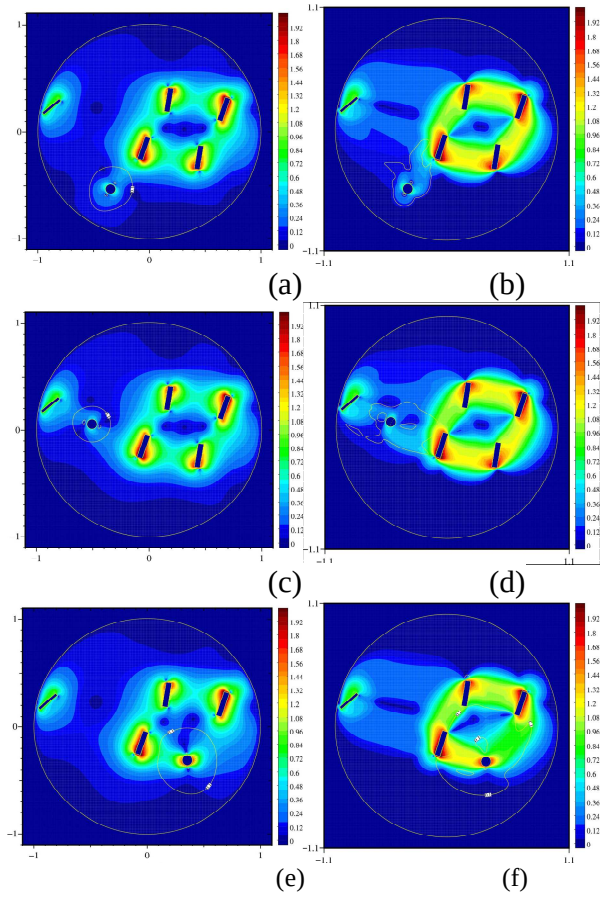


Figure 4 Intensité de la vitesse avec motif de perturbation dans le cas d'un malaxeur planétaire pour Bi = 0 (à gauche) et Bi = 100 (à droite)

L'évolution des motifs de perturbations au cours du temps en fonction du nombre de Bingham dans le cas où la sonde remplace une pale pour le malaxeur planétaire est en cours de réalisation dans [8].

Les figures 3 et 4 représentent l'intensité du champ de vitesse $\|\underline{u}_{sonde+malaxeur}\|$ auquel on a superposé le motif de perturbation représenté par le contour jaune pour les différents emplacements de sonde pour deux rhéologies différentes : Bi = 0 et Bi = 100. Quand la sonde est ajoutée, la zone rigide disparaît localement et un pont de

dissipation d'énergie entre les pales et la sonde a lieu. Pour Bi = 0, le motif de perturbation apparaît simple et semble elliptique autour de la sonde (figure 3 et 4 de gauche). La taille de cette ellipse est la plus importante dans le cas de la figure 4.e c'est-à-dire lorsque la sonde remplace une pale.

Dans le cas de Bi =100, le motif de perturbation dépend de l'emplacement de la sonde et devient trop complexe pour être modélisé par une équation simple (figures de droite). En ce qui concerne la vitesse, de grandes zones rigides (en bleu foncé) apparaissent avec un fort Bi. Les figures 3 et 4 de droite font apparaitre un pont de dissipation d'énergie plus fort entre le racleur et les pales que pour Bi = 0.

4. Conclusions

La modélisation numérique de l'écoulement dans deux malaxeurs à bétons industriels à l'aide de la Viscoprobe a permis de déterminer les motifs de perturbation du champ de vitesse. L'objectif étant d'évaluer l'utilisation de la loi de Stokes pour des mesures de rhéologie de bétons en ligne.

La forte localisation des écoulements (au voisinage des pales et de la sonde) ainsi que le rôle de la rhéologie ont été mise en évidence. Il apparaît que la forme de la zone d'influence de la sonde est d'autant plus complexe que le nombre de Bingham est élevé. Dans le cas newtonien (Bi = 0), le motif de perturbation peut en première approximation être considéré comme une ellipse tandis que dans le cas de matériaux plastiques (Bi = 100), il semble que le champ de vitesse au bord de la zone d'influence tout comme la forme de ce bord sont trop complexes pour qu'on puisse envisager de le modéliser simplement (afin de remplacer l'hypothèse de vitesse nulle à l'infini dans la loi de Stokes).

Des travaux en cours de réalisation visent à estimer l'influence de l'hypothèse de vitesse nulle à l'infini sur la force appliquée à la sphère lorsque l'on tient compte de la véritable trajectoire de la sonde et du béton considéré comme un matériau viscoplastique.

5. Bibliographie

[1] Cazacliu B., Brunquet E., In-situ on-line control of scc production regularity, International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete (2007)

[2] Cazacliu B., Mesures en continu dans le malaxeur : améliorer la régularité de la production du Bap, Béton(s), n°9, 79-80 (2007)

[3] Stokes, G.G., On some cases of fluid motion, Trans.Cambridge.Philos.Soc 8, 105-137 (1843).

[4] Tattersall G.H, Banfill P.G.F, The rheology of fresh concrete, Pitman, London (1983)

[5] Blackbery J., Mitsoulis E., Creeping motion of a sphere in tubes filled with a Bingham plastic material, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 70 59-77 (1997)

[6] Glowinski R., Pan T-W., Périaux J., Lagrange multiplier/fictitious domain method for the numerical simulation of incompressible viscous flow around moving rigid bodies : (I) case where the rigid body motions are known a priori, Comptes rendus de l'Académie des Sciences – Série I – Mathematics, Volume 324, Issue 3, 361-369 (1997).

[7] Girault V., Glowinski R., Lopez H., Vila J.-P., A boundary multiplier/fictitious domain method for the steady incompressible Navier-Stokes equations, Numer. Math. Vol. 88, Issue 1, 75-103 (2001)

[8] Roquet, N., Mokéddem, S., Cazacliu, B., Lanos, C., Perturbations patterns induced by a spherical probe in a concrete mixer, en préparation pour Cement and Concrete Research.

Etude de la déformation sous charge des bétons fissurés et renforcés par GFRP.

A. Beddiar[1], M.T. Abadlia[1] et H.Afra[2]

1 : Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites
Université de Boumerdès – Algérie - 35000 Boumerdès

2 : Centre National d'Etudes et de Recherches Intergées aux Bâtiments
CNERIB – Algérie - Cité EL Mokrani Souidania

Communication Orale

Mots-clé : renforcement, réparation, composite, béton, chargement

Résumé : Le renforcement par matériaux composites est une technique largement utilisée pour réparer un béton dégradé ou pour renforcer les sections. Dans ce dernier cas, le calcul du renforcement est assez simple et ignore l'historique de l'application des charges permanentes et variables avant et après le renforcement. A ce jour, il semble qu'aucune étude n'a été réalisée sur des structures fissurées et sollicitées par leurs charges permanentes au moment de l'application du renfort, ce qui est un cas fréquent en pratique.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier l'efficacité du renforcement des structures en béton fissurées. Ces structures seront soumises à des forces de compression sous l'effet des charges permanentes au moment de leur renforcement.

A partir d'essais effectués sur deux types de corps d'épreuve (éprouvettes ø 16/32 cm en béton seul, et d'autres en béton armé longitudinalement et transversalement), on quantifiera l'amélioration des propriétés mécaniques en termes de résistance à la compression et en ductilité. L'influence du degré d'endommagement, du taux de chargement, et des différents modes de renforcement par GFRP (fibre de verre) sont aussi étudiés.

Modélisation de l'effort tranchant dans le comportement des poutres en béton armé

N. Saib, S. Drizi, S. Kaci, O. Haddad et F. Amiar

Faculté du Génie de la Construction, Département de Génie Civil Université de Tizi-Ouzou, Algérie

Résumé: Dans le but de la modélisation et la simulation du comportement non linéaire, jusqu'à rupture, des structures planes constituées de poutres en béton armé, soumises à l'effet combiné d'une flexion et d'un effort tranchant, un modèle analytique de calcul est élaboré. Dans l'étude, l'adoucissement des bielles de béton et la contribution du béton tendu fissuré à la résistance à l'effort tranchant sont pris en considération. Les équations d'équilibre, de compatibilité et les lois de comportement sont formulées en terme de contraintes et déformations moyennes. Pour un élément poutre épaisse, une formulation basée sur la théorie de la poutre de Timoshenko est présentée. La confrontation des résultats de calcul avec les résultats expérimentaux ou à des résultats donnés par d'autres modèles est encourageante; il semble donc que le modèle décrit de façon satisfaisante le comportement des poutres testées, surtout concernant la prévision de la charge maximale vis-à-vis de l'effort tranchant.

Mots clés : Béton armé, élément fini, poutre épaisse, effort tranchant, modélisation non linéaire

1. Introduction

Le problème de cisaillement dans les constructions en Béton Armé (BA) est depuis longtemps l'objet d'études expérimentales et théoriques dans plusieurs laboratoires et centres de recherche dans le monde. L'estimation convenable de la résistance et le dimensionnement rationnel des éléments en béton armé soumis à l'action simultanée d'un moment fléchissant et d'un effort tranchant présentent des difficultés, car les états de déformation, de fissuration et de rupture dépendent de plusieurs facteurs liés entre eux, tels que l'élancement, le type et la quantité d'armatures longitudinales et transversales, la forme de la section transversale de l'élément, l'adhérence entre l'acier et le béton, la résistance du béton et de l'acier…Par ailleurs, dans l'étude du comportement non linéaire des structures en béton armé, certains modèles négligent les déformations non linéaires dues à l'effort tranchant. Or, l'existence de fissures de cisaillement peut créer un terme de déplacement dû à l'effort tranchant qui n'est pas négligeable vis-à-vis de celui du à la flexion, et qui dans certains cas, peut entraîner une rupture brutale et fragile avant l'atteinte de la résistance maximale en flexion.

Dans la présente étude, on s'intéresse à l'analyse et la simulation du comportement non linéaire jusqu'à rupture des structures planes constituées de poutres en BA, soumises à l'effet combiné d'une flexion et d'un effort tranchant. En se basant sur la théorie de Timoshenko pour les poutres épaisses [1] et le modèle de Vecchio et Collins [2], [3] et [4] une procédure de calcul est présentée. Un programme de calcul est élaboré pour permettre l'analyse du comportement jusqu'à rupture des poutres en BA, en tenant compte de la flexion et de l'effort tranchant.

2. Bases du modèle

La formulation développée est basée sur la théorie de la poutre épaisse de Timoshenko. Elle correspond à la théorie dite du premier ordre; les déplacements étant au plus linéaires en z suivant l'épaisseur. Elle permet de prendre en considération les déformations de cisaillement dans le domaine linéaire.

$$\begin{cases} u(x,z) = u_0(x) - z.\theta(x) \\ w(x,z) = w(x) \end{cases} \qquad (1)$$

Ou : u_0 (x) est le déplacement axial au niveau de l'axe de référence z = 0 ; θ(x) est la rotation de la normale de la section transversale d'abscisse x.

A partir de cette formulation, la discrétisation par la méthode des éléments finis aboutit à la définition d'un élément fini poutre à deux nœuds ; c'est l'élément poutre épaisse de Timoshenko (figure 1). Les déplacements u(x), w(x) et la rotation θ(x) sont linéaires en fonction de x.

$$\begin{aligned} u(x) &= N_1\, u_1 + N_2\, u_2 \\ w(x) &= N_1\, w_1 + N_2\, w_2 \\ \theta(x) &= N_1\, \theta_1 + N_2\, \theta_2 \end{aligned} \qquad (2)$$

Avec :

$$N_1 = \left(1 - \frac{x}{\ell}\right) \quad ; \quad N_2 = \frac{x}{\ell}.$$

D'ou :

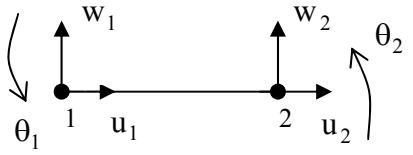


Figure 1 : Discrétisation des déplacements et rotation

$$\gamma = \frac{dw}{dx} - \theta = \frac{w_2 - w_1}{\ell} - \left(1 - \frac{x}{\ell}\right)\theta_1 - \frac{x}{\ell}\theta_2 \quad (3)$$

Néanmoins, la matrice de rigidité $[K]_c$ de cet élément, conduit au problème de blocage par cisaillement, appelé également verrouillage qui est un problème purement numérique qui fait que la rigidité en cisaillement est surestimée ; pour la poutre de Timoshenko, le blocage apparaît quand le rapport (l/h) est très grand (c'est le cas des poutres assez élancées). Pour y remédier, on a utilisé une intégration numérique réduite en considérant un seul point de Gauss le long de cet élément. Dans ce cas, la déformation de cisaillement devient indépendante de x et elle prend la forme :

$$\gamma\left(x = \frac{\ell}{2}\right) = \frac{dw}{dx} - \theta = \frac{w_2 - w_1}{\ell} - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \quad (4)$$

D'autre part, la théorie de la poutre de Timoshenko considère que la déformation de cisaillement est constante à travers l'épaisseur. Par conséquence, la contrainte de cisaillement ne respecte pas les conditions aux limites sur les faces supérieures et inférieures de la poutre (hypothèse de non chargement des surfaces latérales de la poutre) ; la contrainte et la déformation de cisaillement varient dans l'épaisseur. Pour y remédier, on a introduit un coefficient de correction de cisaillement transversal.

Pour modéliser le comportement vis-à-vis de l'effort tranchant dans le domaine non linéaire, on a introduit une procédure de calcul basée sur la théorie de champ de compression modifiée (modified compression field theory), développée par Vecchio et Collins. Le modèle utilise des lois de comportement qui prennent en considération l'adoucissement des bielles diagonales comprimées de béton et la contribution du béton tendu fissuré à la résistance à l'effort tranchant.

Considérons la section transversale au niveau du point de gauss (section médiane de la poutre) d'un élément fini de type Timoshenko. A une étape donnée du calcul, on suppose connues les déformations au niveau de cette section ; ε_0, Φ et γ . La section étant divisée en couches horizontales**,** Chaque couche est caractérisée par sa déformation longitudinale ε_x et sa déformation de cisaillement γ .

Considérons alors un élément représentatif de cette couche. Les armatures d'effort tranchant sont prises en compte en considérant une répartition uniforme dans les deux directions. Connaissant les déformations ε_x et γ pour cet élément, on se propose de déterminer les contraintes normales et tangentielles σ_x et τ_{xz} . Pour cela, on utilise une méthode de calcul basée sur la méthode de Vecchio et Collins. A partir des valeurs de σ_x et τ_{xz} pour toutes les couches, on déduit les efforts internes N, M et T au niveau de la section de calcul en effectuant une intégration numérique.

2.1 Hypothèses de calcul

- Le domaine de calcul est l'élasticité non linéaire ; à chaque état de déformation correspond un seul état de contrainte, l'historique des sollicitations n'est pas considéré.
- On considère une taille d'élément suffisamment grande par rapport à l'espacement des fissures. Les contraintes et les déformations pourront être analysées par leurs valeurs moyennes. Il s'agit alors d'un milieu continu équivalent pour lequel on écrit l'ensemble des équations.
- L'étude prend en considération un élément en béton armé, d'épaisseur constante, sollicité par des efforts de membrane. les axes longitudinaux et transversaux sont choisis de façon à ce qu'ils correspondent aux directions des armatures.
- On considère que l'adhérence entre le béton et l'acier est parfaite. (le BA est considéré comme étant un matériau homogène).
- Il y a coïncidence des directions principales des contraintes et des déformations dans le béton.

L'étude d'un élément représentatif de la section de calcul (couche horizontale) fissuré, sollicité à l'effort tranchant consiste à analyser séparément le béton fissuré et l'acier.

Conformément à la deuxième hypothèse fondamentale, toutes les équations seront exprimées en terme de contraintes et déformations moyennes.

3. Méthode de résolution

Au niveau d'une couche horizontale de l'élément étudié, on suppose connues les déformations $\varepsilon_x, \varepsilon_z$ et γ . La déformation moyenne ε_2 est une valeur qui va en croissant jusqu'à la rupture des bielles. En considérant une valeur donnée de ε_2 , on peut déterminer un état de contraintes et de déformations moyennes (en particulier τ et γ),

vérifiant l'ensemble des conditions précédentes. Si on considère plusieurs valeurs de ε_2, on peut suivre l'évolution complète du comportement moyen de l'élément. La résolution se fait à l'aide d'une procédure de calcul itérative, schématisée par l'organigramme 1 ci-après. Cette procédure utilise les équations précédemment citées moyennant les transformations suivantes :

- A partir des équations (9) et (12), on peut exprimer ε_x en fonction de σ_{ax} :

$$\varepsilon_x = \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\sigma_1 - \sigma_2}\left[\sigma_x - \sigma_1 - w_x \sigma_{ax}\right]$$

- De même, en éliminant α des équations (10) et (13), on peut exprimer ε_z en fonction de σ_{az} :

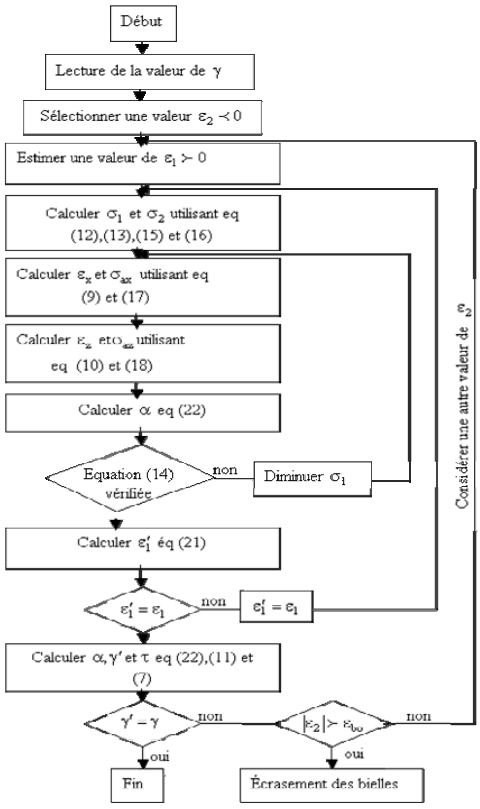
$$\varepsilon_z = \varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\sigma_1 - \sigma_2}\left[\sigma_1 + w_z \sigma_{az}\right]$$

- En additionnant (12) et (13), on obtient :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_x + \varepsilon_z - \varepsilon_2$$

- L'angle α peut être calculé par l'équation suivante :

$$\tan^2 \alpha = \frac{\varepsilon_z - \varepsilon_2}{\varepsilon_x - \varepsilon_2}$$



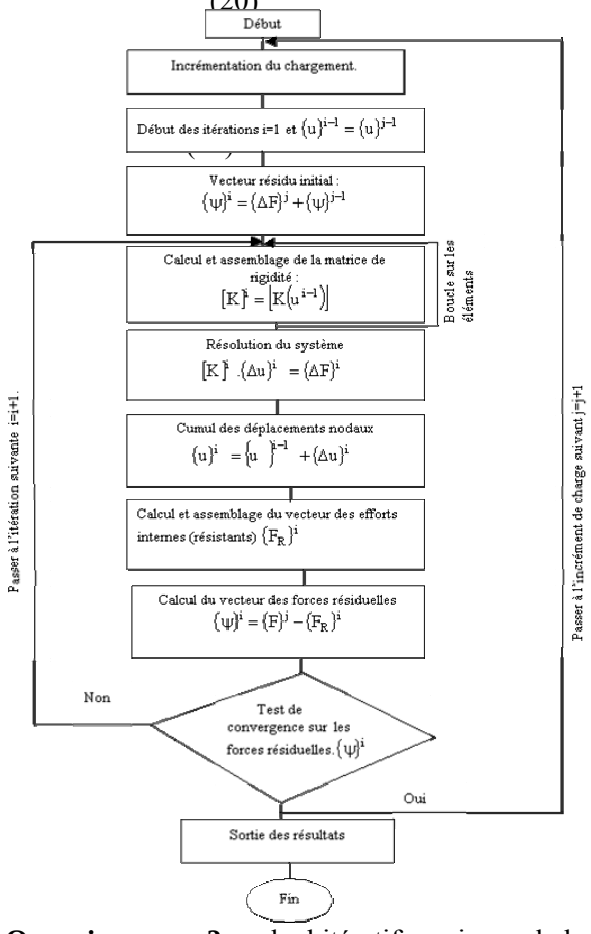
Organigramme 1 : calcul itératif au niveau d'une couche horizontale

Au niveau de la structure, l'analyse non linéaire conduit à la résolution du système d'équations algébriques :

$$\{F\} - [K(U_n)]\{U_n\} = \{\psi(U_n)\} \qquad (23)$$

Ou : $[K(U_n)]$: matrice de rigidité globale ; $\{\psi(U_n)\}$: vecteur des forces résiduelles ; $\{F\}$: vecteur des charges nodales appliquées à la structure ; $\{U_n\}$: vecteur des déplacements nodaux.

Résoudre un système non linéaire revient à chercher le vecteur $\{U_n\}$ qui rend le résidu $\{\psi(U_n)\}$ aussi proche que possible de zéro, la solution exacte rendant $\{\psi(U_n)\}$ nul. La recherche de la solution {U} se fait de manière itérative selon l'organigramme 2, ci-après :



Organigramme 2 : calcul itératif au niveau de la structure

4. Applications

Un programme numérique en Fortran 90 est élaboré. Ce programme permet la simulation numérique du comportement non linéaire en flexion et à l'effort tranchant, sous chargement croissant jusqu'à rupture. Deux exemples d'application, tirés de la litérature [2,4,5], sont présentés ci – après :

4.1 Essais de F.J.Vecchio et de M.B.Emara [4]

Il s'agit d'un exemple d'une poutre en béton armé simplement appuyée, de longueur 3100 mm, soumise à une charge concentrée à mi – travée. La figure suivante montre l'évolution de la flèche au droit de la charge en fonction de la charge appliquée pour la poutre dans l'essai de Vecchio et al et dans le calcul proposé

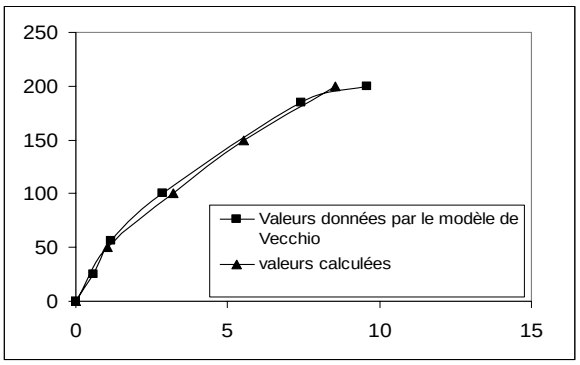


Figure 3 : Courbes charge - déplacement

D'après les résultats obtenus, on constate que l'accord entre les deux modèles est très satisfaisant.

Essais du CEBTP [5]

Il s'agit d'une poutre en béton armé testée au CEBTP. Elle présente une section transversales en double T et une longueur totale de 10.40 m constituée de deux travées de 5m de portée chacune. Elle est soumise à deux charges concentrées P croissant jusqu'à rupture.

La courbe charge-flèche donnée par le modèle proposé et la courbe expérimentale sont montrées sur la figure suivante :

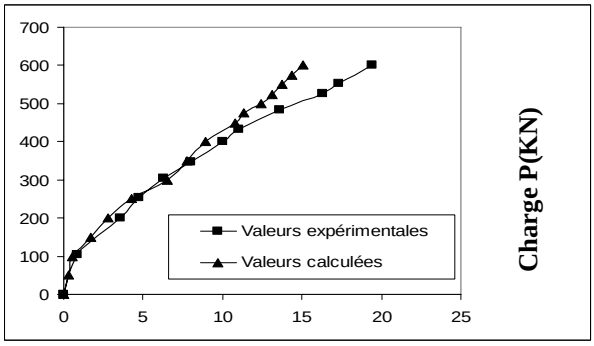


Figure 4: courbes charge-déplacement.

On peut constater que l'accord entre la courbe de calcul et la courbe expérimentale est satisfaisant et ce jusqu'à environ une charge correspondant à 500 KN environ. A l'approche de la charge maximale, le calcul semble un peu plus rigide. Néanmoins, le modèle estime correctement la charge maximale à la rupture.

5. Conclusion

Le modèle proposé pour le calcul des poutres épaisses (poutres de Timoshenko) vis-à-vis de l'effort tranchant est basé sur la méthode des éléments finis, la discrétisation de la section transversale en multicouches horizontales et sur une procédure de résolution itérative pour chaque couche.

Le modèle utilise des lois de comportement qui prennent en considération l'adoucissement des bielles comprimées de béton dû à la présence de déformations de traction dans la direction perpendiculaire, et la contribution du béton tendu fissuré à la résistance à l'effort tranchant, afin de prédire le comportement charge-déplacement jusqu'à rupture des poutres épaisses en béton armé, présentant des sections de forme complexe et des détails de ferraillage variés.

L'allure des courbes de comportement charge-déplacement comparée aux courbes données par l'essai et par le modèle de vecchio montre que le modèle proposé décrit de façon satisfaisante le comportement des poutres étudiées notamment en ce qui concerne la prévision de la charge maximale vis-à-vis de l'effort tranchant.

6. Bibliographies

[1] D.R.J.OWEN,E. HINTON., Finite elements in plasticity, Department of civil Engineering, University College of Swansea U.K 1980.

[2] VECCHIO.F.J.,M.P.COLLINS., Compression Response of Cracked Reinforced Concrete, Journal of Structural Engineering, December 1993.

[3] VECCHIO.F.J,M.P.COLLINS., Predicting the response of reinforced concrete beams subjected to shear using Modified Compression Field Theory, ACI Structural Journal, Mai-Juin 1988.

[4] VECCHIO.F.J,M.P.COLLINS., The modified compression field theory for reinforced concrete elements subjected to shear, ACI Structural Journal, Mars-Avril 1986.

[5] VECCHIO .F.J, M. B.EMARA., Shear deformations in reinforced concrete frames, ACI Structural Journal , Janvier-Fevrier 1992

[6] KACHI.M.S., Modélisation du comportement jusqu'à rupture des poutres à précontrainte extérieure, Thèse de doctorat d'état, Novembre 2006.

Evaluation du comportement rhéologique de deux bitumes routiers de même classe

S.Saoula [1,2] ,K.Ait Mokhtar[2] ,S.Haddadi[2] & E.Ghorbel[3]

[1] *Département de Génie Civil. UMBB, Algérie*

[2] *Laboratoire Eau, Environnement, Géomécanique et ouvrages (LEEGO), USTHB, Algérie*

[3] *L2MGC, UCP,France*

Résumé :A travers cet article, nous mettons en évidence le comportement rhéologique de deux bitumes routiers Algériens dans le domaine visco-élastique linéaire (VEL). Pour cela, une étude expérimentale a été réalisée sur deux bitumes de même grade (70/100) afin d'évaluer l'évolution de leurs modules et angles de phases. certaines valeurs du module constituent un facteur indicateur des déformations permanentes du bitume relié à la consistance de ce dernier tandis que l'angle de phase peut être relié à la fissuration par fatigue thermique. Ces caractéristiques rhéologiques ont été mesurées, à l'aide du viscoanalyseur Métravib, dans une gamme de températures de -30 à 70°C avec un balayage en fréquences de 7.8 à 250 Hz. A basses températures, les essais ont été fait en traction/compression sur des éprouvettes cylindriques ; tandis qu'à hautes températures, ils ont été fait en cisaillement annulaire (cylindres coaxiaux coulissants l'un dans l'autre). Ces résultats sont éxploités par la suite pour prédire le comportement de l'enrobé vis-à-vis des risques d'orniérage ceci en se basant sur les avis techniques du LCPC.

Mots clés : Bitume, Rhéologie, Fréquence, Température, Module complexe, déformation, orniérage.

1. Introduction

La rhéologie est une science particulièrement adaptée à l'étude des corps viscoélastiques tels que les bitumes afin de pouvoir prédire leur comportement sous sollicitations mécaniques.

Afin de caractériser l'évolution du comportement du bitume depuis l'état liquide jusqu'à celui d'un solide viscoélastique, l'essai de mesure du module complexe est le plus approprié [1]. Il permet de déterminer les caractéristiques intrinsèques du matériau (module et angle de phase) pour un grand nombre de couples température/fréquence. Par ailleurs, compte tenu de la structure compliquée des bitumes, c'est un bon moyen de différencier des liants de même classe.

L'un des moyens d'accéder au module du bitume consiste à réaliser des essais dynamiques en traction ou en cisaillement.

A partir des résultats de module complexe, différentes représentations du comportement rhéologique sont couramment employées. Il s'agit d'isothermes, d'isochrones, de courbes de Black, de courbes Cole-Cole ou encore de courbes maîtresses.

2. Matériaux et méthodes expérimentales

Pour cette étude nous avons choisi deux bitumes, provenant des raffineries de Naftal, référenciés sous B1 et B2 (B1R et B2R après vieillissement) appartenant à la classe 70/100 suivant la norme NF EN 12 591.

Les modules complexes ont été mesurés, à l'aide du viscoanalyseur Métravib, avec un balayage en fréquences et en températures (-20°C / -70°C ; 7.8 à 250 Hz). Les mesures sont effectuées :

- à basse température en « traction / compression » sur des éprouvettes cylindriques
- à plus haute température, en cisaillement annulaire (cylindres coaxiaux coulissants l'un dans l'autre)

Afin d'évaluer quantitativement les variations du module complexe et de l'angle de phase lors des phénomènes d'oxydation et de durcissement qui se manifestent lors de l'enrobage en centrale nous avons réalisé l'essai de vieillissement au Rolling Thin film Oven Test (RTFOT) ASTM D2872.

3. Interprétation et discussion

3.1 Isothermes

La norme du module croît avec la fréquence et plus la température est élevée plus la pente de la courbe du module est marquée (fig. 1 et 2). Au-dessous d'environ – 10°C la valeur du module dépend de moins au moins de la fréquence. Cela signifie que, dans cette zone, le bitume a un comportement essentiellement élastique.

Par ailleurs, ces isothermes de module complexe mettent en évidence une zone de faible recouvrement pour les hautes températures. Cette dispersion signifie que température et temps ne sont pas équivalents dans cette région.

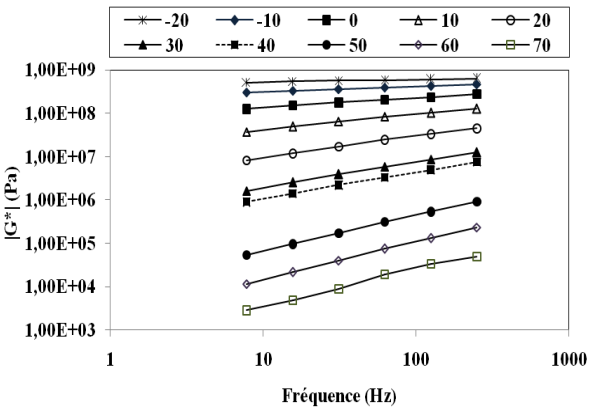


Fig. 1 - Isothermes de la norme du module |G*| du bitume B1

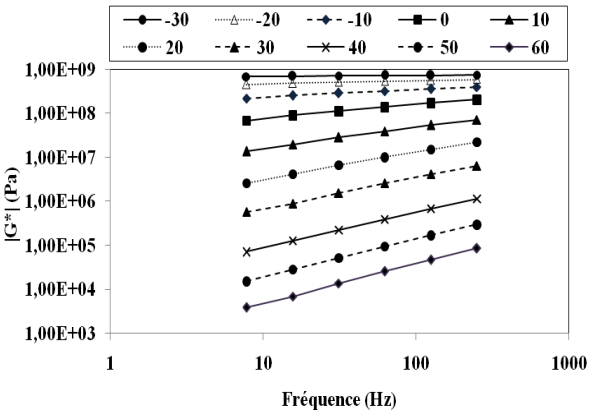


Fig. 2 - Isothermes de la norme du module |G*| du bitume B2

3.2 Isochrones

Les isochrones de la norme du module et de l'angle de phase à 7,8 Hz avant et après RTFOT sont représentées sur les figures 3 et 4 respectivement pour chaque bitume.

L'évolution à l'enrobage est traduite par une augmentation marquée de la rigidité des liants aux températures de service élevée diminuant ainsi la susceptibilité thermique, exception faite pour le liant B2, où sa rigidité varie très peu. Par ailleurs, la diminution de l'angle de phase, augmente la contribution élastique au module [2].

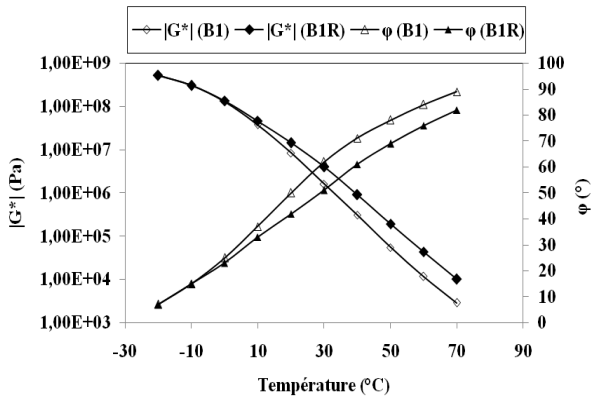


Fig. 3- Isochrones de la norme du module et de l'angle de phase à 7,8 Hz du bitume B1 avant et après RTFOT

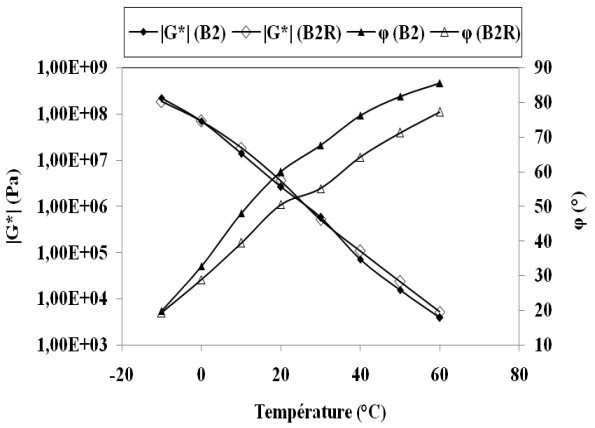


Fig. 4 - Isochrones de la norme du module et de l'angle de phase à 7,8 Hz du bitume B2 avant et après RTFOT

3.3 Courbes de Black

L'espace de Black des bitumes est représenté sur la figure 5. L'analyse de ces résultats montre que, dans le domaine des basses fréquences et hautes températures, la norme du module |G*| diminue fortement alors que, l'angle de phase tend, lui, vers 90° traduisant ainsi un comportement complètement fluide.

Les discontinuités de la courbe de Black, souvent qualifiées de « vagues » [2,3] traduisent des changements de structure, en fonction des variations de température, dus :

- Soit à la fusion de certaines espèces chimiques comme certaines paraffines,
- Soit à la modification de liaisons physiques entre certains agglomérats d'asphaltènes.

Ce phénomène, très fréquemment observé sur les liants vieillis à l'enrobage ou in situ, ne se rencontre que rarement sur des bitumes neuf tels quels.

Les espaces de Black des bitumes B1 et B2 présentent une mauvaise unicité et l'on peut observer des vagues même au voisinage de l'ambiante. La structure ainsi que la rigidité du liant B2 évolue fortement à l'enrobage.

Cette évolution, simulée par le RTFOT, ne fera qu'accroître cette structure diminuant par ce fait même les susceptibilités thermique et cinétique.

On peut penser que ces liants sont microscopiquement hétérogènes et contiennent des asphaltènes très interactifs s'associant en agglomérats plus ou moins stables selon la température et peut être même la fréquence.

Toute fois, un liant aussi structuré pourrait présenter une sensibilité particulière à l'histoire thermique ; la reprise de structure après l'enrobage n'étant pas instantanée, des déformations pendant les premières heures ne sont pas totalement à exclure [2].

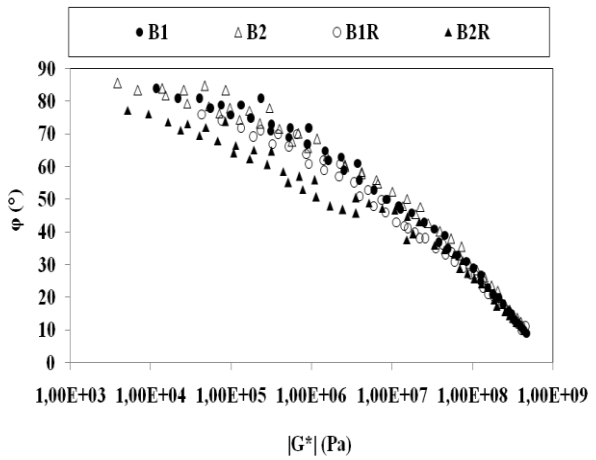


Fig. 5 - Courbes de Black des bitumes B1 et B2 avant et après RTOFT

3.4 Courbes de Cole-Cole

Les différentes courbes Cole-Cole des deux bitumes sont représentées sur la figure 6. Les courbes décrivent un arc de cercle partant de l'origine et se refermant sur la valeur du module G_∞ atteinte aux très basses températures et hautes fréquences.
Les principales différences entre les différents bitumes résident dans la valeur des pentes que présentent ces courbes au voisinage de l'origine ainsi que dans leur partie décroissante [4].

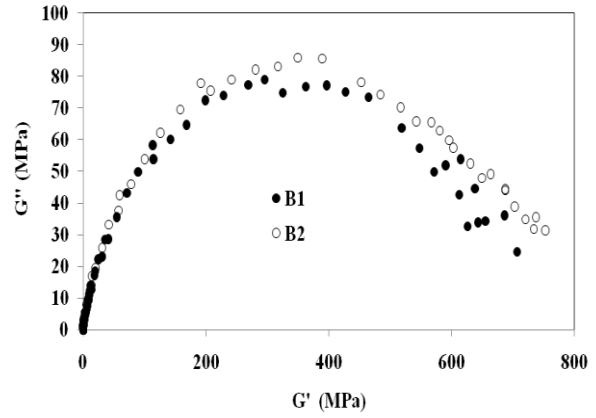


Fig. 6 - Courbes Cole-Cole des bitumes B1 et B2

3.5 Courbes maîtresses

Il a été montré que les courbes de module complexe des liants étudiés n'étaient pas uniques dans le diagramme de Black (fig. 5), d'où le Principe d'Equivalence Temps-Température (PETT) ne s'applique pas.
Cependant, pour ces mêmes bitumes, des courbes maîtresses de la norme du module complexe de cisaillement (|G*|) peuvent être tracées à une température de référence, en translatant les différentes isothermes selon l'axe des fréquences. Cette propriété est appelée "Principe d'Equivalence Partielle Temps-Température" (PEPTT) [5,6] puisque la procédure de translation des isothermes donne une courbe maîtresse unique et continue uniquement pour la norme du module.
Sur la figure 7 sont représentées les courbes maîtresses tracées pour les deux bitumes à une température de 25°C. Ces courbes montrent que pour une même valeur de fréquence le liants B1 est plus rigide.
Ces courbes maîtresses, combinées aux courbes de Black des deux liants, mettent en évidence la transition entre un comportement purement visqueux (angle de phase presque égal à 90 °) un plateau vitreux ($|G*| \approx 0{,}75$ GPa) unique. Ce plateau vitreux est très proche des valeurs de modules vitreux obtenues par Franken et al. (1997) [5,6] sur huit bitumes ($|G*| \approx 0{,}72$ GPa) et l'est moins de celui obtenu par Olard et al. (2004) [6] sur 10 bitumes ($|G*| \approx 0{,}67$ GPa).

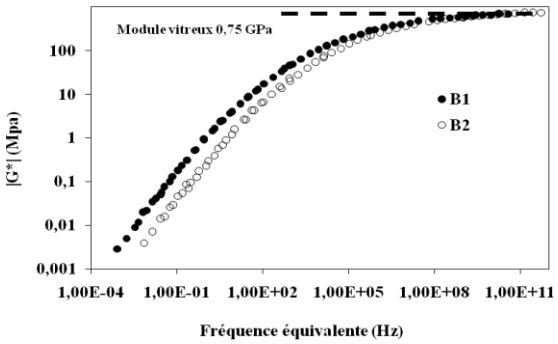


Fig. 7 - Courbes maîtresses des bitumes B1 et B2 à 25°C

4. Prédiction des déformations permanentes

Les caractéristiques rhéologiques mesurées sur les deux liants peuvent être utilisées pour prédire [2], compte tenu du climat algérien, le type de déformations suivantes :

- déformations permanentes (orniérage),
- fissuration par fatigue thermique,
- fissuration à basse température.

En effet, d'après des recherches qui découlent du programme SHRP [7], le liant est responsable à raison de 40% du phénomène d'orniérage, à raison de 60% du phénomène de fatigue, et à raison de 90% du phénomène de fissuration thermique fragile.

4.1 Spécifications proposées par les avis techniques français

Il existe, en France, un mode de caractérisation des liants faisant partie des « avis techniques ». Basé sur la rhéologie et inspiré des spécifications SHRP (Strategic High Way Research Program), il tend à définir les limites d'emploi des liants compte tenu de deux températures caractéristiques T_0 et T_1 [2]:

- La température minimale T_0 en surface est prise égale à la température minimale de l'air soit –5°C.

- La température maximale de surface T_1 prise égale à 64,6°C .

Les valeurs calculées sont données dans le tableau 1. La borne à T_1 est destinée à lutter contre l'orniérage, celle à T_0 + 26,2 °C contre la fissuration à basse température et celle à 40 °C contre la fissuration par fatigue thermique.

Tableau 1. Caractérisation des liants selon la procédure française des avis techniques [2]

Paramètres	Avant RTFOT	
	|G*| (f) (Pa)[1]	φ (f) (°)[2]
7,8 Hz à T_1	> 1 10^4	-
7,8 Hz à T_0 + 26,2 °C	< 1,33 10^8	> 27
7,8 Hz à 40°C	-	> 45

Les valeurs calculées à partir des différentes courbes sont données dans le tableau 2.

Tableau 2. Caractéristiques des liants à T_1 = 64.6°C

Liants	C1	C2
|G*| (Pa) 7.8 Hz à T_1	6,2E+03	NM
|G*| (Pa) 7.8 Hz à T_0+26,2	6,8 10^6	2,1 10^6
φ (°) 7.8 Hz à T_0+26,2	51,59	61,48
φ (°) 7.8 Hz à 40°C	71	76,34

4.2 Risque d'orniérage

Pour limiter le risque d'orniérage, les avis techniques proposent la valeur du module |G*| (7,8 Hz) mesuré pour une température T_1 comme indicateur. Elle doit être inférieure à la valeur critique de 1 10^4 Pa. D'après les valeurs du tableau 2, le liant B1 présente un risque évidant d'orniérage vu que sont module à T_1 est inférieur à la limite spécifiée. Concernant le liant B2, les mesures expérimentales ne permettent pas de lire la valeur du module à la température de 64,6. Néanmoins, la valeur critique de 1 10^4 Pa est atteinte à une température de 53°C (déterminée par extrapolation). Au delà de cette température, la valeur de 1 10^4 Pa va en diminuant (fig.4). Ce qui permet de dire que le bitume B2 présente un risque certain d'orniérage.

4.2 Risque de fissuration à basse température

Les modules des deux bitumes sont inférieurs à la limite préconisée par les avis techniques soit 1,33 10^8 Pa. De plus toutes les valeurs des angles de phase dépassent la limite de 27° [2]. Ceci mène à dire que ces liants ne devrais pas se fissurer par retrait empêché à basse température, sous réserve, toutefois, d'une faible évolution ultérieure par vieillissement en place.

4.3 Risque de fissuration par fatigue thermique

Les risques de fissuration par fatigue thermiques sont liés à l'angle de phase mesuré à 7.8 Hz pour une température de 40°C.

Pour les deux bitumes, la valeur de l'angle de phase à 40°C est supérieure à la borne exigée par les avis technique qui est de 45°. Ces résultats montrent que les risques de fissuration par fatigue thermique sont nuls. Mais il faut toujours prendre en considération une bonne formulation pour éviter de rejoindre la zone d'incertitude et se diriger à terme vers la fissuration.

5. Conclusion

L'analyse rhéologique des deux bitumes a été faite dans le domaine de la viscoélasticité linéaire. Il a été montré que les liants étudiés étaient structurés et très susceptibles à l'enrobage. Cette évolution conduira certainement à des déformations permanentes.

Les deux liants ne présentent pas de risques de fissuration par fatigue thermique ainsi que de fissuration à basse température. Le risque d'orniérage quant à lui est évident.

Par ailleurs, il a été montré que le liant B1 est plus rigide que le bitume B2.

Les bitumes analysés dans ce travail, quoi qu'appartenant à une même classe de pénétrabilité 70/100, présentent des caractéristiques rhéologiques dans l'ensemble assez disparates. Ce constat met en évidence tout l'intérêt de la visco-analyse pour différencier des bitumes.

6. Références bibliographiques

[1] Maillard, S. *Fissuration et autoréparation des liants bitumineux - apport de l'essai de rupture locale répétée sur bitume* - Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes et Université de Nantes, France (2005)

[2] Ramond, G. Laradi, N. Pastor, M. Caractéristiques de bitumes utilisés en Algérie. *B.L.C.P.C.*, 225, pp 3-11 (2000)

[3] Ramond, G. Contribution à l'élaboration d'un mode opératoire de mesure du module complexe. *Bitume actualités*,101, pp 37-42 (2000)

[4] Chebil, S. *Etude des liants bitumineux modifiés par le noir de carbone et le charbon de bois pyrolytiques, sous-produits de la décomposition thermique sous vide des pneus et du bois hors d'usage.* Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Canada (1996)

[5] Olard, F. *Comportement thermomécanique des Enrobés bitumineux à basses températures, Relations entre les propriétés du liant et de l'enrobé*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France (2003)

[6] Olard, F. Di Benedetto, H, Eckmann. B. Rhéologie des bitumes: Prédiction des résultats de module complexe. *B.L.C.P.C.*, 252-253, pp 3-15 (2004).

[7] Lesage J J.Claxton M PLanque L. Vers une approche rhéologique des liants bitumineux et prédictive des performances mécaniques des enrobés. *RGRA*, 730 (1995).

[1] G*| (f): norme du module à la fréquence f = 7,8 Hz.

[2] φ (f) : angle de phase à la fréquence f = 7,8 Hz.

Influence Du Vieillissement Artificiel Des Bitumes Sur Leur Comportement Rhéologique

Khedidja Ait Mokhtar [(1),] Samia Saoula [(1,2)], Smail Haddadi [(1)] et Elhem Ghorbel[(3)]

[1] *Laboratoire Eau, Envirennement, Géomécanique et ouvrages (LEEGO), USTHB, Algérie*

[2] *Département de Génie Civil. UMBB, Algérie*

[3] *L2MGC, UCP,France*

Mots clés : rhéologie - RTFOT- bitume - fréquence -température– module complexe, vieillissement.

Résumé :

La rhéologie est une science bien adaptée à l'étude des corps viscoélastiques tels que les bitumes afin de pouvoir prédire leur comportement sous sollicitations mécaniques et thermiques. La mesure de leur module complexe à différentes fréquences et températures constitue un facteur indicateur de leurs propriétés d'usage tels que :

- La susceptibilité cinétique et thermique (isochrone de la complaisance et isochore de l'angle de phase),
- La résistance à la fatigue à déformation imposée sans temps de repos (espace de Black),
- La résistance à la fissuration à basse température (isochrone du module de perte),
- La résistance à la fissuration de fatigue thermique (isochrone de l'angle de phase),
- La résistance aux déformations permanentes (isochrone de la complaisance).

Les objectifs de cette étude consistent à mettre en évidence le comportement rhéologique des bitumes sous l'effet du vieillissement par RTFOT et de déterminer l'Influence de la fréquence et de la température sur le module complexe. Afin d'évaluer quantitativement les variations du module complexe et de l'angle de phase lors des phénomènes d'oxydation et de durcissement qui se manifestent lors de l'enrobage en centrale nous avons réalisé les mesures citées ci-dessus avant et après vieillissement.

Les résultats obtenus montrent l'évolution des caractéristiques rhéologiques des bitumes en fonction de leur vieillissement.

1., Introduction :

La durabilité des liants bitumineux dépend fortement de leur aptitude à résister aux effets du vieillissement engendré par les conditions de fabrication des enrobés en centrale et / ou des conditions climatiques en service. Ces deux types de vieillissement provoquent une modification des caractéristiques chimiques, mécaniques et rhéologiques des bitumes. L'étude des caractéristiques rhéologiques des bitumes tel que le module complexe permet de contribuer à la prévision du comportement des enrobés bitumineux face à des phénomènes tels que l'orniérage et la fatigue. La figure 1 [1] nous permet de situer les principaux types de comportement des bitumes en fonction de l'amplitude de la déformation ε et de la température T pour une vitesse de déformation fixée.

Dans cette étude, nous allons mettre en évidence l'influence du vieillissement du bitume lors de la phase enrobage sur le module complexe dans le domaine visco-élastique linéaire (VEL). Ce module constitue un facteur indicateur des déformations permanentes des bitumes relié à la consistance de ce dernier tandis que l'angle de phase peut être relié à la fissuration par fatigue thermique.

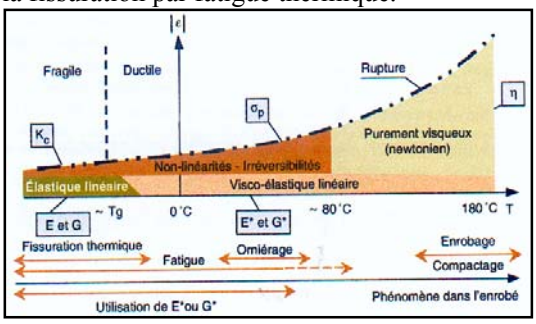


Fig.1 : Représentation schématique des différentes classes de comportement des bitumes en fonction de |ε| et T [1]

2,Matériaux d'étude et méthodologie expérimentale :

Nous avons mené notre expérimentation sur un bitume de classe 50/70 couramment utilisé en Algérie. Les modules complexes ont été mesurés, à l'aide du viscoanalyseur Métravib, avec un balayage en fréquences variant de 7.8 à 250 Hz et en températures de -30°C à environ 70°C . A basse

température, l'essai a été effectué en « traction / compression » sur des éprouvettes cylindriques d'élancement 2. A haute température, en cisaillement annulaire (cylindres coaxiaux coulissants l'un dans l'autre). Afin d'évaluer quantitativement les variations du module complexe et de l'angle de phase lors des phénomènes d'oxydation et de durcissement qui se manifestent lors de l'enrobage en centrale nous avons réalisé les mesures citées ci-dessus avant et après vieillissement au Rolling Thin film Oven Test (RTFOT) ASTM D2872

3, Résultats et discussion :

3.1, Rappel théorique

Lorsqu'une sollicitation sinusoïdale est appliquée à un matériau viscoélastique, tel que le bitume, la réponse est en retard sur l'effort appliqué. Ce décalage s'exprime mathématiquement par un angle de phase ϕ entre la déformation et la contrainte. Pour une fréquence f et une déformation sinusoïdale d'amplitude ε_0, on peut écrire :

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 \cdot \cos \cdot 2\pi \cdot ft \qquad (1)$$

La contrainte qui en résulte sera

$$\sigma_t = \sigma_0 \cdot \cos(2\pi \cdot ft + \phi). \qquad (2)$$

La déformation complexe s'écrit

$$\begin{aligned} \varepsilon_t^* &= \varepsilon_0 \cdot e^{2i\pi \cdot ft} \\ &= \varepsilon_0 \cdot (\cos\ 2\pi \cdot ft + i \cdot \sin\ 2\pi \cdot ft) \end{aligned} \qquad (3)$$

Et la contrainte complexe :

$$\begin{aligned} \sigma_t^* &= \sigma_0 \cdot e^{2i\pi \cdot ft + i\phi} \\ &= \sigma_0 \cdot [\cos(2\pi \cdot ft + \phi) + i \cdot \sin(2\pi \cdot ft + \phi)] \end{aligned} \qquad (4)$$

Le module complexe est alors défini par :

$$G^* = \frac{\sigma_t^*}{\varepsilon_t^*} = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right) \cdot e^{i\phi} = |G^*| \cdot e^{i\phi} \qquad (5)$$

Avec $G^* = G' + i \cdot G''$ (6)

$$\begin{aligned} G^* &= \frac{\sigma_t^*}{\varepsilon_t^*} = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right) \cdot (\cos \cdot \phi + i \cdot \sin \cdot \phi) \\ &= G' + i \cdot G'' \end{aligned} \qquad (7)$$

Le module complexe peut être représenté par :

$$G^*_{(f,T)} = |G^*|_{(f,T)} \cdot e^{i\phi_{(f,T)}} \qquad (8)$$

$$G^*_{(f,T)} = |G^*|_{(f,T)} \cdot (\cos\phi_{(f,T)} + i \cdot \sin\phi_{(f,T)}) \qquad (9)$$

$$G^*_{(f,T)} = G'_{(f,T)} + i \cdot G''_{(f,T)} \qquad (10)$$

Donc pour une fréquence f déterminée on a :

$$G^*_{(T)} = |G^*|_{(T)} \cdot e^{i\phi_{(T)}} \qquad (11)$$

$$G^*_{(T)} = G'_{(T)} + i \cdot G''_{(T)} \qquad (12)$$

L'isochrone de l'angle de phase permet la détermination des températures correspondant à quelques susceptibilités particulières du bitume. En effet, la susceptibilité à la fissuration peut être approchée par la valeur des températures obtenues pour des angles de déphasage ϕ = 27° et 45°. [2]
L'espace de Black facilite considérablement l'exploitation des mesures du module complexe.
Certaines valeurs issues du module complexe peuvent renseigner sur les propriétés d'usage des bitumes [3] :

- La susceptibilité cinétique et thermique (isochrone de la complaisance et isochore de l'angle de phase),
- La résistance à la fatigue à déformation imposée sans temps de repos (espace de Black),
- La résistance à la fissuration à basse température (isochrone du module de perte),
- La résistance à la fissuration de fatigue thermique (isochrone de l'angle de phase),
- La résistance aux déformations permanentes (isochrone de la complaisance).

3.2, Evolution des caractéristiques usuelles du bitume après vieillissement:

Si nous regardons les caractéristiques usuelles de notre bitume avant son passage au RTFOT, il apparait qu'il est très susceptible à la température. (tableau 1).

Tableau n°1 :Caractéristiques usuelles du bitume avant et après RTFOT

Pénétrabilité à 25°C	54	45
Température bille et anneau (°C)	48	52
Indice Pfeiffer Ip	-1.52	-0.88
Saturés %	8.23	5.37
Résines %	2.17	7.70
Aromatiques %	70.66	68.57
Asphaltènes %	10.75	18.36
% pénétrabilité résiduelle%	-	84

Un indice d'instabilité colloïdale de 0.26 est le reflet d' une structure stable qui tend vers le type sol selon Graetel [4].Le passage du bitume au RTFOT entraine des transformations chimiques se traduisant par une augmentation de sa consistance et une diminution de sa susceptibilité à la température. De la même façon, on note une évolution de ses familles génériques notamment une augmentation du pourcentage d'asphaltènes. Ce changement de composition chimique se traduit par une augmentation de l'indice d'instabilité colloïdale révélant une restructuration de la structure colloïdale des bitumes. Nous notons un accroissement de la température bille et anneau de 4°C, ce qui laisse présager une limitation des risques de fissurations par fatigue thermique. L'augmentation de l'indice d'instabilité colloïdale à la valeur de 0.11 montre que ce bitume est devenu instable et tend vers le type gel.

3.3, module complexe :

3.3.1, Structure du bitume :

L'espace de Black facilite considérablement l'exploitation des mesures de module complexe en permettant notamment la visualisation de tout le domaine viscoélastique depuis l'état solide jusqu'à l'état liquide et la visualisation de ses états structuraux et leur évolutions [5]. Il permet en particulier d'approcher la structure d'un liant au moyen de deux paramètres :

- Le paramètre de structure R,
- Les discontinuités éventuelles de la courbe de Black.

L'espace de Black de notre liant avant et après RTFOT est représenté sur la figure 2.

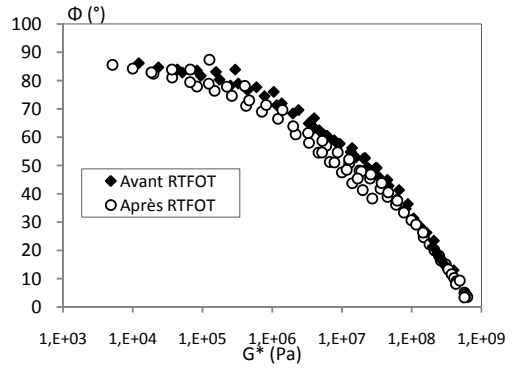


Fig.2 : Espace de Black avant et après RTFOT.

le paramètre de structure R estime globalement la susceptibilité thermique du bitume ; plus R est grand moins le bitume est susceptible. Il est défini par la formule suivante :

$R = log\ G^*_\infty / G^*_{45}$ tel que :

$|G^*_\infty|$: limite de la norme du module lorsque la température tend vers des valeurs très négatives, la fréquence tendant vers l'infini. Pour tous les liants, il est de l'ordre de 3.10^9 Pa et peut être obtenu par l'intersection de la courbe de Black avec l'axe des abscisses.

$|G^*_{45}|$: norme du module pour lequel l'angle de phase est de 45°.

Le tableau n° 2 présente les paramètres de structure R avant et après RTFOT.

Tableau 2 : paramètre de structure R

R	Avant RTFOT	Après RTFOT
	1.91	2.08

On constate que le paramètre de structure augmente très faiblement après RTFOT passant de 1,941 à 2 ce qui traduit une diminution de la susceptibilité thermique du liant. L'unicité de la courbe de black est relativement bonne avant et après RTFOT puisqu'on n'observe pas beaucoup de discontinuités dues à une mauvaise transposition temps température.

3.3.2, Isochrones de l'angle de phase à 7,8 Hz avant et après RTFOT

L'isochrone à 7.8hz de l'angle de phase avant et après RTFOT est représenté sur la figure 6. L'examen de cette figure montre que les valeurs de l'angle de phase ont diminué après RTFOT augmentant ainsi la contribution élastique du module.

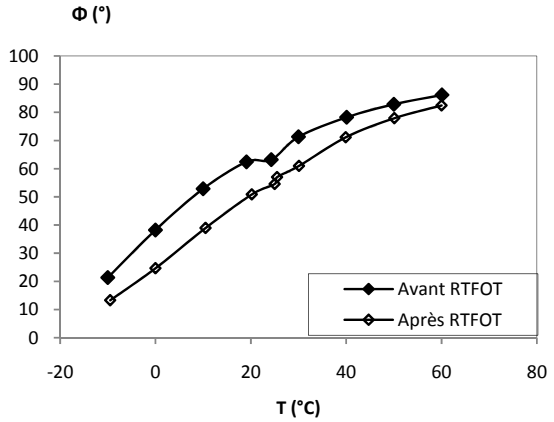


Fig.3 :Isochrones à 7,8 Hz du déphasage avant et après RTFOT.

D'après les recommandations des avis techniques français [6,7,8], les risques de fissuration par

fatigue thermiques sont liés à la température T_f donnant un angle de 45°C à 7.8 Hz.
Si un liant ayant subi une évolution à l'enrobage et in situ présente une température T_f telle que :

- T_f < 30°C les risques de fissuration par fatigue thermique sont pratiquement nuls.
- T_f > 40°C les risques de fissuration par fatigue thermique deviennent très importants.
- 30°C < T_f < 40°C nous nous trouvons dans une zone d'incertitude, cependant nous nous dirigeons à terme vers fissuration.

Les valeurs de T_f de notre bitume avant et après RTFOT sont respectivement de 15.93°C et de 20°C ce qui montre que les risques de fissuration par fatigue thermique sont nuls .

3.3.3, Isochrones du module complexe à 7,8 Hz avant et après RTFOT

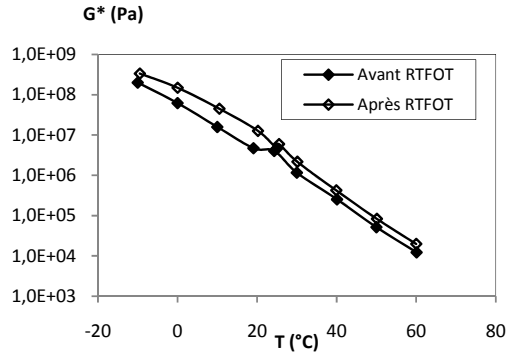


Fig.4 :Isochrones à 7,8 Hz de la norme du module complexe avant et après RTFOT

Après RTFOT, l'évolution à l'enrobage rigidifie le liant. Les isochrones des normes des modules à 7.8Hz permettent de prévoir les risques d'orniérage.
Si nous considérons pour le nord Algérien une température minimale de l'air T_0 en surface de – 5°C et une température maximale de surface T_1 d'environ 60°C , nous constatons que notre bitume présente des risques d'orniérage car les valeurs de G* à T_1 = 60°C sont proches de 1.10^4 Pa qui est la valeur de référence spécifiée par la avis techniques français en dessous de laquelle le risque d'orniérage est possible.

4., Conclusion :

Cette étude permet de voir la relation entre les caractéristiques intrinsèques des bitumes et leurs propriétés rhéologiques. La simulation, effectuée selon la procédure RTFOT, du vieillissement d'un bitume 50/70 a montré l'évolution des caractéristiques usuelles (pénétrabilité et TBA) ce qui a amené le bitume au changement de classe passant de 50/70 à la classe 35/50. L'analyse du comportement viscoélastique du bitume a montré la diminution de la susceptibilité thermique après vieillissement. Les résultats du module complexe notamment les valeurs du déphasage avant et après RTFOT confirment
cette tendance.

5. références bibliographiques :

[1] Olard , F. *Comportement thermomécanique des Enrobés bitumineux à basses températures, Relations entre les propriétés du liant et de l'enrobé.* Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France (2003).
[2] Olard, F., DiBenedetto, H. & Eckmann, B., *Rhéologie des bitumes: Prédiction des résultats de module complexe.* Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, 252, 3-15 (2004).
[3] Aitmokhtar, k., Saoula, S., Ghorbel, E., , *Prédiction du comportement rhéologique de trois bitumes routiers,* 5èmes Journées d'Etudes Techniques, Marrakech, Maroc,
(2008).
[4] Ramond,G., Laradi, N., Pastor, M., *Caractéristiques de bitumes utilisés en Algérie.* Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, 225, 3-11,(2000).
[5] Ait Mokhtar, K. *Influence de l'affinité liant hydrocarboné granulat sur les caractéristiques des mélanges hydrocarbonés*. Thèse de Magister, USTHB, Alger, Algérie (1994).
[6] Lesueur, D., , *La rhéologie des bitume : principe et modification*, Rhéologie, 2 ,1-30 (2002).
[7] Airey G.D, Rahimzadeh B. *Combined bituminous binder and mixture linear rheological properties.* Construction and Building Materials, 18, 535–548, (2004).
[8] Lesueur D. *la rhéologie des bitume : principe et modification*. Rhéologie; 2 , 1-30 (2002).

Rhéologie d'un gel géopolymérique à base de métakaolin

ZIBOUCHE Fatima[1] –.VAN DAMME Henri [2]

[1]*Laboratoire Matériaux Minéraux et Composites : LMMC . Université de Boumerdès*
[2]*Laboratoire Physico-chimie et Polymères de la Matière Divisée. ESPCI. Paris-France*
E-mail : zibouchefatima@yahoo.fr

Résumé : Des géopolymères de rapport Si/Al égal à 2 sont considérés. La rhéologie est mise en œuvre pour réaliser l'étude du comportement des pates des géopolymères. L'influence du type de silice utilisée, sur les gels obtenus est étudiée par une évaluation de mesures rhéologiques dans les conditions d'écoulement en continu et oscillatoires. Un comportement type cisaillement rhéofluidifiant est observé. Il est associé à un phénomène légèrement thixotropique. Les variations sont suivies en fonction du type de silice utilisé. Des mesures en amplitude sweep pour la détermination de la région de viscoélasticité linéaire (LVE) des gels, sont examinées afin d'évaluer les propriétés rhéologiques des suspensions dans des conditions variables d'effort, de contrainte et temps. Les résultats indiquent un comportement similaire à chaque fois. Cependant, la silice colloïdale la plus fine permet un comportement optimal.

Mots-clé : Rhéologie, gel géopolymère, silice colloïdale, métakaolin

1. Introduction (12 points, après : 8)

Les géopolymères sont considérés comme des analogues de matériaux cimentaires par leurs propriétés physico-mécaniques. Ils sont classés comme des hydrates de silicate au même titre que les CSH (Silicate de Calcium Hydraté) du ciment Portland, en raison de leurs propriétés de résistance mécanique, d'où l'idée de les qualifier de liants alcalins. [1-2]. Les géopolymères peuvent être synthétisés en quantité, et à bas coût à partir d'une large variété de matières premières d'aluminosilicates, par simple activation alcaline [3] [4], donnant lieu à une polycondensation et un durcissement dans des conditions voisines de l'ambiante. Ils résultent d'une réaction chimique exothermique entre un aluminosilicate et une solution de silicate dans un environnement fortement alcalin. [5]. Les étapes [6] de base de la géopolymérisation impliquent la dissolution des oxydes d'aluminosilicates solides dans la solution MOH (M : métal d'alcalin), la diffusion ou transport de Al et de Si complexes dissous de la surface des particule à l'espace inter-particule, la formation d'une phase de gel résultant de la polymérisation entre solution de silicate supplémentaire et de Al et Si complexes et finalement le raffermissement de la phase de gel.

Dans le système Na2O-SiO2-Al2O3, l'addition de métakaolin une solution de silicate de sodium est accompagnée de la transformation de l'oxygène non pontant du silicate de sodium en un lien sur l'oxygène, c.-à-d., les atomes d'oxygène liés à des atomes de silicium ou d'Al de l'argile. Les cations de Na équilibrent les charges négatives créées par formation des liaisons d'Al-O-Si ou de l'oxygène non pontant restant. Dans un tel système une grande variété structurale et complexe du réseau existe. [7] [5]. Les solutions alcalines induisent une certaine quantité d'atomes de Si et d'Al, lors de la géopolymérisation, pour se dissoudre ou hydrolyser une matière de base telle que l'aluminosilicate, forme des ''geomonomers'' dans les solutions puis se polycondensent pour former des réseaux rigides sous l'action de la chaleur. Il apparaît que le rapport molaire SiO2/M2O de la solution d'activation est un facteur critique dans la synthèse des géopolymères. Le rapport SiO2/M2O dans une solution de silicate alcaline affecte le degré de polymérisation de l'espèce dissoute. [8-7].

Les géopolymères synthétisés dans ce travail, sont à base de métakaolin L'étude du comportement des différents coulis géopolymériques utilise la rhéologie afin de comprendre l'influence du type de silice sur la fluidité des pates lors de la géolymérisation. Les données rhéologiques obtenues sont corrélées avec des mesures de DRX, et RMN.

2. Procédures expérimentales

2.1. Matières

Le kaolin utilisé comme matière précurseurs solides est un kaolin Algérien (Est Algérien) commercialisé par la société Algérienne des

kaolins, symbolisé par KF3. Les résultats de l'analyse chimique couplée à la diffraction des rayons X, montrent la composition minéralogique inscrite dans le tableau 1. Le métakaolin MKF3 est obtenu après un traitement thermique du kaolin à 850°C, de deux heures.

Tableau 1 : Minéraux et rapport molaire silice/alumine de chacun des kaolins

KF3
Kaolinite : 70, illite : 20, quartz 10
MKF3 : 2,48/1=SiO2/Al2O3

Les solutions d'hydroxyde de sodium sont préparées par dissolution de NaOH (Reagent grade à 98% fourni par SIGMA-ALDRICH), dans l'eau, avec tous les conteneurs tenus scellés pour réduire la contamination par carbonatation atmosphérique. Les solutions de silicate de sodium utilisées (SiO2/Na2O = 2), comme précurseur liquide, se préparent par dissolution deux types de silice : la zéosil silice amorphe 0,063 μm et de la fumée de silice, fournies par MERCK, dans les solutions alcalines appropriées sous agitation jusqu'à clair. Le stockage de la solution est de 24 heures.

2.2. Synthèse géopolymères

La proportion Al2O3/Na2O est de 1:1 et le rapport molaire H2O/Na2O = 11. Les rapports SiO_2/Na_2O sont fonction de Si/Al = 2. Toutes les suspensions utilisées pour les mesures rhéologiques ont été réalisées avec un agitateur à hélice. La présence d'agglomérats dans le coulis est à proscrire en vertu de l'objectif d'imprégnation. Les échantillons subissent un traitement à 50°C et un temps de cure de 24 heures.

2.3. Appareillage

Au cours de cette étude, les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée de marque TA instrument AR 1000. Pour réaliser les mesures rhéologiques sur les différentes suspensions géopolymériques, la géométrie ruban a été utilisée pour éviter les problèmes de sédimentation des particules dont l'avantage est d'appliquer un mouvement de mélange vertical. Pour déterminer la viscosité d'un fluide à partir de cette géométrie, l'analyse est réalisée par analogie à la géométrie Couette.

Les procédures à contraintes imposée sont précédées d'un précisaillement. Pour les échantillons géopolymères, le précisaillement utilisé est en réalité une précontrainte supérieure à la contrainte seuil du système. Un calorimètre LANGAVANT mesure la chaleur de transformation des coulis soumis à des variations de températures dans une atmosphère contrôlée.

L'appareil de diffraction de rayons X est un Philips PW 1700 de géométrie $\theta - 2\theta$, à source de rayonnement Cu kα de longueur d'onde 1,54 Angstrom. Il est muni d'un logiciel d'identification de phases, le X'Pert Pro de Panalytical.

Les spectres 27Al et 29Si MAS NMR, sont obtenus à partir d'un appareil Bruker ASX 00MHz (champ de 11,7 T). Les fréquences de rotation de 10 et 12 kHz sont 29Si (accumulations de 1800), respectivement. Une impulsion de $\pi/2$ est appliquée pour le ^{29}Si qui est un noyau de spin ½, et pour le ^{27}Al de spin supérieur à 1/2, l'impulsion est de $\pi/12$ afin de n'exciter que la transition centrale et rester ainsi quantitatifs.

3. Résultats et discussions

Les diagrammes X inscrits sur la figure 1, montrent l'état amorphe des géopolymères à base de silice zéosil GMKF3-ZS et de fumée de silice. GMKF3-FS. Des phases cristallines de types zéolitiques sont formées, en concurrence avec une phase amorphe. La diffraction de rayons X de la figure 1, illustre l'apparition de ces phases. Les pics de quartz et des restes d'illite indiquent la présence de ces minéraux ainsi qu'une faible présence de zéolites.

Des mesures de viscosité en écoulement sont effectuées et la procédure utilisée considère la rampe en contrainte car les échantillons évoluent dans le temps. La figure 2 représente une courbe d'écoulement des coulis de géopolymères qui présentent une contrainte seuil. L'origine de la contrainte seuil s'explique par l'existence au départ, d'une structure ou cohésion due aux forces interparticulaires dans la suspension. Ces suspensions étant très concentrées, la contrainte seuil est liée à la formation de l'état gel résultant des différents types d'associations entre espèces présentes dans le mélange initial que sont les monomères $HSiO^-$ et SiO_3^{2} provenant de la solution d'activation et les monomères $HAlO^{2-}$ et AlO_3^{3-} provenant de la dissolution du métakaolin. Elles montrent un comportement rhéologique de type rhéo-fluidifiant sur toute la gamme du cisaillement évalué.

En mode oscillatoire, une déformation oscillatoire est appliquée au système. Deux modules sont observés : G' et G''. Le module de conservation G' appelé aussi module élastique, rend compte de l'énergie stockée sous forme de déformation élastique. Le module de perte G'' ou module visqueux, représente l'énergie perdue par dissipation visqueuse. G' et G'' permettent donc de caractériser la réponse viscoélastique du système.

Un balayage en contrainte détermine la zone linéaire du système en déformation et permet d'atteindre de faibles déformations. La figure 3 illustre, pour deux suspensions géopolymériques GMKF3-FS et GMKF3-ZS où la solution de silice alcaline contient respectivement de la silice zéosil et de fumée de silice. Pour que matériau reste dans son domaine de viscoélasticité linéaire, la contrainte choisie est de 0,01 Pa.

Pour les suspensions GMKF3-ZS, à faible contrainte, G' est supérieur à G'', ce qui traduit un comportement essentiellement élastique. Dans un domaine limité de valeurs de contrainte, la valeur des deux composantes reste approximativement constante. Les suspensions GMKF3-FS présente à première vue un comportement différent des pâtes très concentrées puisque, dans tout le domaine de mesure, le module visqueux est supérieur au module élastique. En réalité, le comportement n'est pas différent.

La figure 4 illustre la dépendance de G' et G'' par rapport à la fréquence de mesure, pour les deux types de suspensions géopolymériques. Dans ces balayages en fréquence, l'amplitude de déformation est maintenue constante. De manière générale, le comportement est le même, quel que soit le type de silice. La réponse visqueuse prédomine dans la gamme de fréquence évaluée. Le croisement se passe aux alentours aux environ de 10 Hz.

Une fois le domaine linéaire établie aussi bien en fréquence qu'en déformation, une étude en temps sera réalisée dans ce domaine. La figure 5 représente le spectre de l'oscillation dans le temps, avec une fréquence de 1 Hz et une contrainte imposée de 0,05 Pa.

La figure 6 permet les observations suivantes : les courbes montrent un premier pic de dissolution qui est assez faible. Ensuite une période d'induction précède un deuxième pic important avec échange intense de chaleur indiquant la formation du polymère inorganique. Le degré d'échange calorifique diminue juste après. Les espèces présentes dans le mélange initial sont les monomères $HSiO^-$ et SiO_3^{2} provenant de la solution d'activation et les monomères $HAlO^{2-}$ et AlO_3^{3-} provenant de la dissolution du métakaolin. L'appréciation de l'étape de la dissolution intervenant dans la géopolymérisation n'est pas entièrement claire. [8]. La proportion SiO2/Na2O dans une solution de silicate alcaline affecte le degré de polymérisation de l'espèce dissoute. La polymérisation de ces espèces en un réseau tridimensionnel s'opère lentement et s'accélère par chauffage. L'aluminium s'intègre aux polymères de silice en site tétraédrique et capte un alcalin. Cette polymérisation fixe le rapport Na2O/Al2O3 égal à 1.

Le métakaolin offre une bonne réactivité vis-à-vis des milieux alcalins, du fait des configurations IV, V, et VI de l'aluminium dont le site V est particulièrement instable [8]. Ils libèrent les atomes d'aluminium qui forment des monomères $HAlO_2^-$ et AlO_3^{3-}, qui sont en position tétraédrique. Les chaînes de métakaolins peuvent être considérées comme de la silice amorphe, dont la dissolution est accélérée à pH basique.

L'analyse par RMN MAS ^{27}Al ne permet pas de différencier les Al (IV) d'origine zéolitique des Al (IV) d'origine géopolymérique. La seule certitude c'est la réactivité de l'aluminium dans le métakaolin qui est converti en Al (IV). Les résultats de RMN ^{29}Si montrent que le centre de gravité des bandes de résonance des spectres de RMN ^{29}Si des géopolymères évolue de -85 à -95 ppm vers les hauts champs. Cela est attribué au remplacement de l'aluminium comme premier voisin par d'autres noyaux de silicium. Le déplacement apparaissant à -107,34 ppm est celui du au quartz du kaolin KF3 utilisé. Ces résultats concordent à ceux d'études citées. [8]. [6]. Les tableaux 4,5 et 6 tiennent compte de ces déplacements. Le centre de gravité des populations évoluent vers les $Q^4(0Al)$ et les distributions des populations semblent relativement statistiques. Compte tenu d'incertitudes, les rapports recalculés par les aires donnent des résultats proches de ceux résultats attendus. Mais ils sont systématiquement supérieurs. Ceci est peut-être dû au fait que tous les aluminiums n'ont pas réagi. Des échantillons de géopolymères représentés sur les micrographies MEB de la figure 7.

Tableaux 4 : Déplacement des résonances selon l'évolution du rapport Si/Al (en ppm):

	Q^4(4Al)	Q^4(3Al)	Q^4(2Al)	Q^4(1Al)	Q^4(0Al)
2	-81	-87	-92	-97,5	-105,5

Tableaux 5 : Prépondérance des populations avec l'évolution du rapport Si/Al (en%):

	Q^4(4Al)	Q^4(3Al)	Q^4(2Al)	Q^4(1Al)	Q^4(0Al)
2	4,59	19,09	34,12	32,3	9,9

Tableau 6 : Comparaison des taux Si/Al introduits et recalculés

introduit	Recalculé by aires	% erreur
2	2,69	34

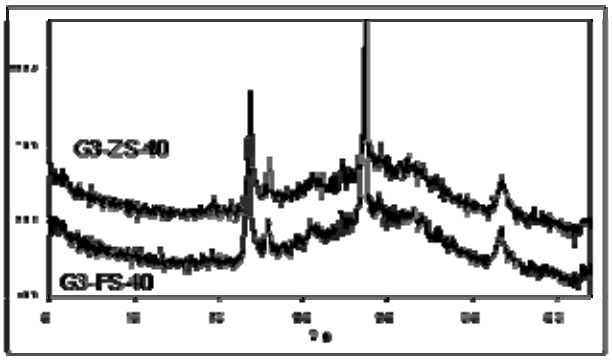


Figure1 : Diagramme X de géopolymères GMKF3 à base du métakaolin

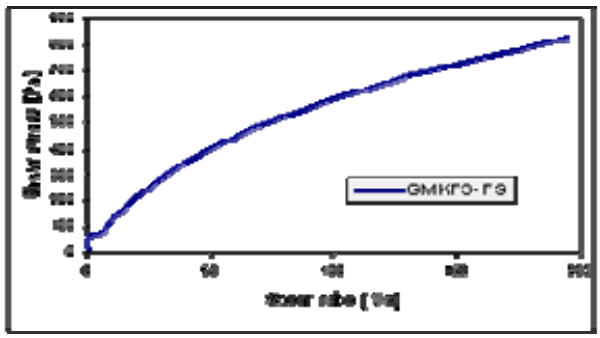


Figure 2 : Courbe d'écoulement d'un coulis géopolymérique

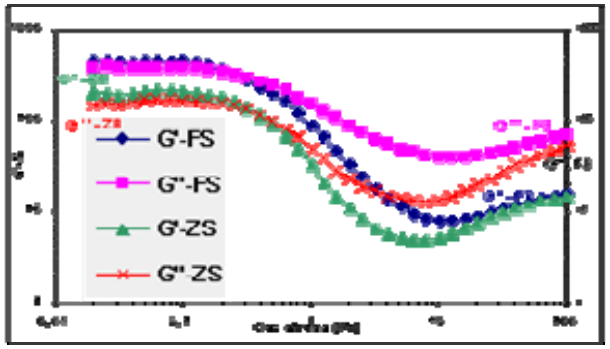


Fig. 3: Allure typique des courbes de module de conservation et module de perte en fonction de l'amplitude de contrainte, pour deux suspensions géopolymériques GMKF3-FS et GMKF3-ZS. La fréquence est de 1 Hz.

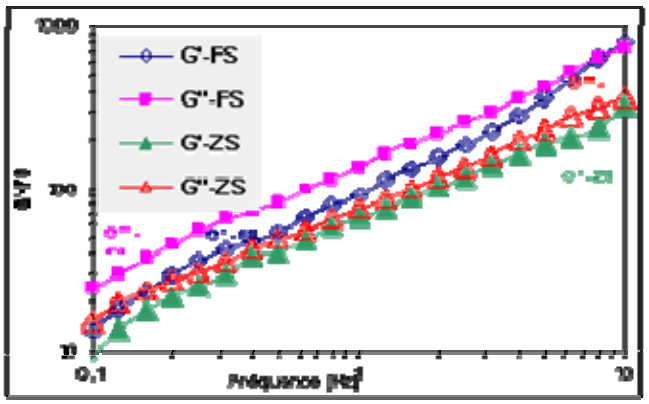


Fig. 4: Module de conservation et module de perte en fonction de la fréquence.

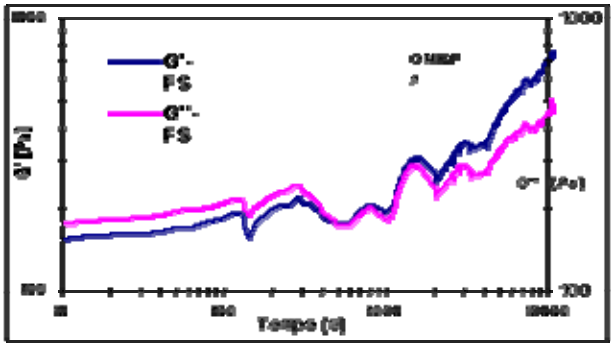


Fig 5 : Essai d'oscillation en temps

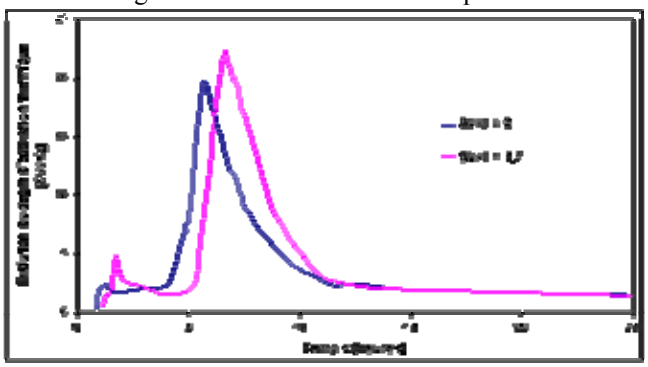
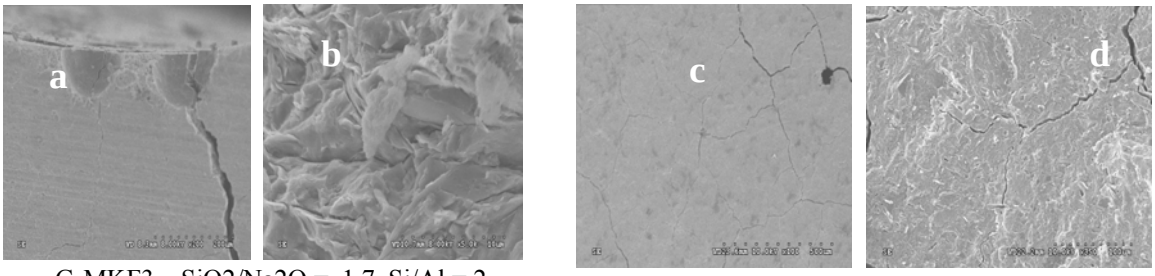


Figure 6. Evolution du degré de chaleur en fonction du temps



G-MKF3. SiO2/Na2O = 1,7. Si/Al = 2.

G-MKF4. SiO2/Na2O = 2. Si/ Al = 2.

Figure 6 : Micrographies MEB. Surface : a, c et Fracture : b, d.

4 CONCLUSION

Les résultats ont permis de dire que, pendant la géopolymérisation, les Al(V) et Al(VI) étaient en grande convertis en Al(IV) en s'associant avec un alcalin pour conserver l'électroneutralité. La dissolution des matières de départ, étape majeure a un rôle double : d'abord, l'espèce polysialate se formant est libérée des matières de départ d'une façon semblable comme dans la formation de précurseur zéolite. Ensuite, la dissolution active les surfaces. La dissolution plus lente dans les phases secondaires freine les réactions de liaison qui contribuent à la structure finale des géopolymères. La microscopie électronique à balayage (SEM) a permis un examen visuel de la microstructure du matériau cristallin et/ou amorphe. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire 29Si MAS-NMR a fournit des informations sur le type des divers tétraèdres SiO4 réticulés ainsi que les effets caractéristiques de décalage qui permettent pour déterminer le nombre d'Al tétraédriques reliés par l'intermédiaire des ponts oxygène à un tétraèdre SiO4 donné.

5 BIBLIOGRAPHIE

[1] Duxson, P., et al., 2007c. Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science. 42. 2917–2933.

[1] Duxson, P., et al., 2007c. Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science. 42. 2917–2933.

[2] YIP, C.K., Lukey, G.C., VAN DEVENTER, J.S.J., 2005. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. Cement and Concrete Research 35 (9), 1688–1697.

[3]Bakharev, T., 2005. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. Cement and Concrete Research 35, 1224–1232.

[4]A. Ferna´ndez-Jime´nez, and al. Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. Microporous and M esoporous Materials 108 (2008) 41–49.

[5].Davidovits, J., 1994a. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Materials Education 16, 91–139.

[6].Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2002a. Microstructural characterisation of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM. Cement and Concrete Research 32, 1705–1716.

[7]. Swaddle, T.W., 2001. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. Coordination Chemistry Reviews 219-221, 665–686.

[8]. Zibouche. F, Kerdjoudj. H, d'Espinose de Lacaillerie. J.B, Van Damme. H. 2009. Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. Vol 43, Issue 3-4, Mars 2009, Applied Clay Science.

Contribution à l'étude d'un bon nettoyage lors du forage d'un medium radius dans la région de Hassi Messaoud.

MELLAK Abderrahmane

Département des Gisement Miniers et Pétroliers
Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie
Université de Boumerdès – Algérie
Mellakabder@yahoo.fr

Résumé : L'objectif d'un forage pétrolier, qu'il soit de profil vertical ou horizontal est d'atteindre et de pénétrer le réservoir à hydrocarbures (liquides ou gazeux) dans les meilleures conditions techniques et de sécurité.

Comme le besoin au forage directionnel et horizontal augmente, l'intérêt de la remontée du fond du puits à la surface des cuttings (déblais de roche forée) a changé du profil du puits vertical à l'horizontal dans les dernières années. Les puits pétroliers sont de plus en plus profonds, aussi, avec l'augmentation de la profondeur mesurée et le déplacement horizontal, le bon nettoyage du fond du puits a une grande incidence sur le coût, le temps et la qualité du puits de gaz ou d'huile.
Il est important de rappeler que le mauvais nettoyage d'un puits peut engendrer des problèmes de forage très onéreux à cause, par exemple, des coincements de la garniture de forage, les pertes de circulation, perte de contrôle de la densité de la boue, mauvais écoulement de la boue de forage …et aller jusqu'à la perte du puits si cette situation n'est pas sérieusement étudiée.
L'objectif de notre travail est de préciser les facteurs affectant le nettoyage d'un puits horizontal, qu'ils soient fixes ou ajustables afin d'assurer une évacuation correcte des particules solides vers la surface et ainsi poursuivre normalement le forage du puits pétrolier de profil horizontal (medium radius).

Mots clé : Nettoyage, rhéologie, puits pétrolier.

1. Introduction

L'une des fonctions principales de la boue de forage est la remontée des déblais (cuttings) en surface afin d'avoir un bon nettoyage du puits. Cela consiste en l'évacuation optimale des cuttings générés par l'outil de forage jusqu'en surface.

Il est très important de rappeler que le mauvais nettoyage d'un puits peut engendrer des problèmes de forage très onéreux comme : les coincements de la garniture, les pertes de circulation, l'éboulement de la formation, la perte de contrôle de la densité de la boue [1], une mauvaise cimentation du tubage … et aller jusqu'à la perte totale et définitive du puits pétrolier si cette situation n'est pas correctement maitrisée. Le problème de l'évacuation des déblais est d'autant plus difficile quand le puits est fortement incliné comme dans notre cas où le puits a été foré en medium radius.

2. Le forage en Medium Radius

2.1 Puits horizontaux :

Rappelons qu'un puits horizontal est un puits profond (la profondeur moyenne à Hassi Messaoud est de 3500 m) se terminant par un drain (partie horizontale) ayant une inclinaison d'environ 90 degrés. On peut distinguer trois types de puits : le puits à long rayon de courbure (long radius), le puits à moyen rayon de courbure (medium radius) et le puits à rayon court ou ultra court (short radius). Le puits à moyen rayon de courbure : (medium radius) utilise des rayons de courbure compris entre 80 et 200m ($3 < deg/10m < 7$). (fig.1).

2.2 Avantages des forages horizontaux :

Au niveau économique, on a un meilleur amortissement de l'investissement grâce à une augmentation de la production (indice de productivité supérieur de 2 à 3 fois par rapport aux puits verticaux), une meilleure

exploitation des grands réservoirs, la possibilité de forer des réservoirs à faible pression de gisement et faible perméabilité, l'interception des fractures verticales, exploitation des réservoirs à minces couches (thin beds) et des formations présentant des irrégularités géologiques ainsi que la réalisation des re-rentry (transformation des puits verticaux en puits horizontaux au niveau de la couche productrice).

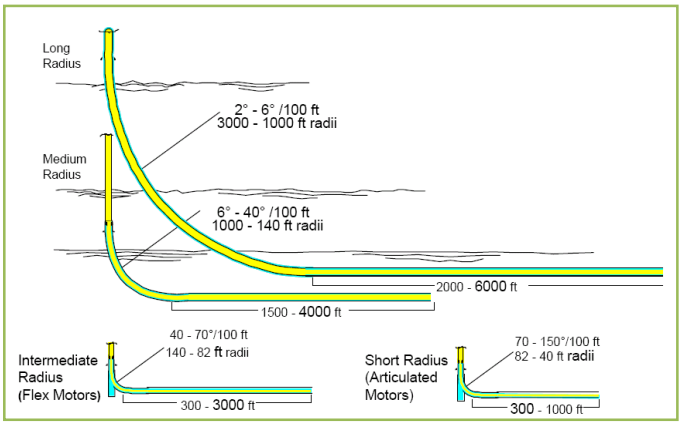


Fig.1**:** Types de forages horizontaux.

2.3 Inconvénients des forages horizontaux

Les inconvénients majeurs des puits horizontaux sont leurs coûts de revient onéreux, mais surtout le mauvais nettoyage du drain horizontal. La difficulté consiste donc à assurer un bon nettoyage du trou afin de réduire les forces de friction, le couple et l'endommagement de la formation.

3. Les conséquences d'un mauvais nettoyage

Le nettoyage du puits, c'est à dire l'évacuation des déblais et solides de forage hors du trou est évidemment primordiale et la difficulté augmente avec l'inclinaison du puits. Dans un puits horizontal ou fortement dévié les cuttings ont une tendance d'accumulation et de décantation au fond du trou, particulièrement lors de l'arrêt de la circulation de la boue de forage.

L'accumulation des cuttings augmente jusqu'à atteindre un état de stabilité qui provoque la formation des lits de cuttings qui va s'épaissir jusqu'à ce que les conditions d'équilibre soient atteintes **(f**ig.2). Cet équilibre est essentiellement fonction de la rhéologie du fluide de forage, de la vitesse annulaire moyenne du fluide, ainsi que de la différence de densité entre les cuttings et la boue de forage.

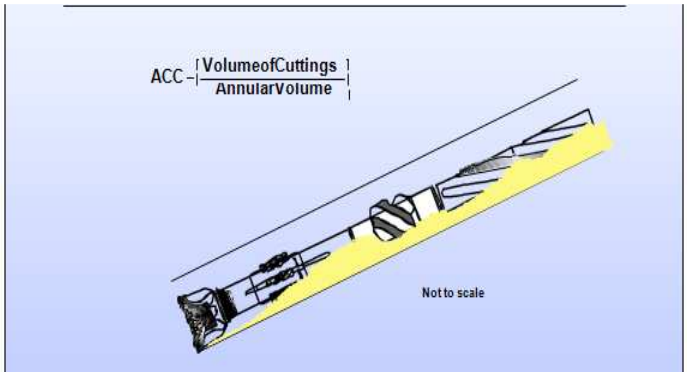


Fig. 2 : Accumulation des cuttings dans un puits incliné.

Les problèmes liés au mauvais nettoyage du puits sont de plusieurs ordres :

- Augmentation des torques (diminution de diamètre du puits) et difficultés de mouvement de la garniture (perte de temps pendant ces manœuvres) ;
- Pertes de WOB (en sliding ((garniture immobile) ; et de couple (en rotary)) ;
- Mauvaise cimentation des tubages [3] et difficultés de contrôle des venues en cas d'éruption ;
- Influence sur le mode d'écoulement de la boue ;
- Perte ou abandon du puits avec impossibilité d'opération d'instrumentation (repêchage).

3.1 Influence sur le mode d'écoulement de la boue

Un lit de cuttings tapissant la paroi inférieure d'un puits incliné peut avoir un impact certain sur le type d'écoulement et causer différents écoulements de types stationnaire, hétérogène ou pseudo homogène. La vitesse annulaire «critique» pour le nettoyage du trou est la vitesse requise pour induire un régime d'écoulement pseudo homogène (fig.3).

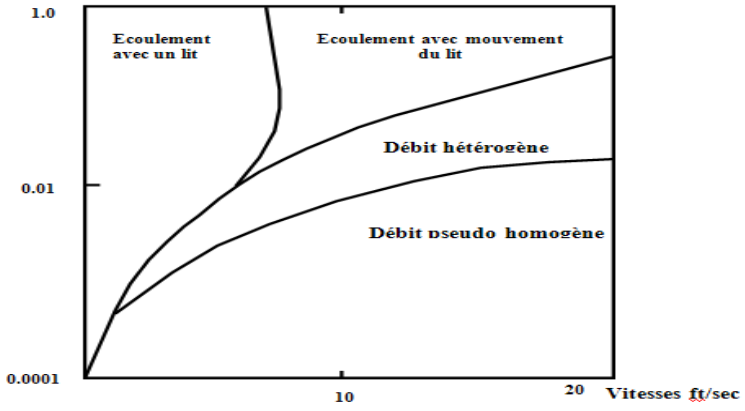


Fig. 3: Mode d'écoulement dans un puits incliné.

4. Paramètres affectant le nettoyage

Les paramètres affectant le nettoyage du puits sont regroupés en deux catégories, on a des paramètres fixes et des paramètres ajustables.

4.1 Les paramètres fixes :

Ce sont des paramètres qui ne peuvent être modifiés que légèrement ou pas du tout. Parmi ces paramètres fixes, on a:

Les paramètres incontrôlables :

Ce sont des paramètres difficiles à changer en raison de la géométrie incontrôlable de puits et les formations traversées, parmi eux, on peut citer l'excentricité de la garniture, la densité effective des cuttings, les dimensions et forme des cuttings.

Les paramètres contrôlables :

Parmi les paramètres incontrôlables, on peut citer l'angle d'inclinaison, le diamètre de garniture de forage [2], la densité du fluide de forage.

4.2 Les facteurs ajustables:

Ce sont les facteurs qu'on peut changer en fonction de la situation du puits, on distingue essentiellement :

.Le débit de fluide de forage ;

.Le taux d'avancement [ROP] ;

.La rotation de la garniture [RPM] ;

.La rhéologie de la boue de forage (le type de comportement rhéologique, le régime d'écoulement...).

5. Cuttings et inclinaison

Dans un profil de puits allant de 0 à 90° par rapport à la verticale on peut identifier trois angles critiques : α, β, γ.

Les valeurs de ces angles peuvent [4] dépendre d'un certain nombre de paramètres :

.Vitesse annulaire (moyenne et locale),

.Rhéologie,

.Densité de la boue,

.Rotation du train de forage,

.Taux de production de cuttings à l'outil (diamètre de forage, ROP),

.Inclinaison, longueur des sections et excentricité du train de tige par rapport à l'axe du puits,

.Taille des cuttings (diamètre équivalent) et la forme des cuttings (disque, sphérique),

.Densité équivalente des cuttings et distribution des cuttings dans l'annulaire et la tendance des cuttings à s'agglutiner.

5.1 Définition des angles critiques *:*

-A partir de l'inclinaison $\geq \boldsymbol{\alpha}$: les cuttings ne sont plus distribués de façon égale dans l'annulaire ;

-A partir de l'inclinaison $\geq \boldsymbol{\beta}$: non seulement les cuttings tendent à former un lit sur la partie basse de l'annulaire (low Side) mais, comme le lit de cuttings est soumis à des faibles vitesses annulaires, il tend également à glisser à contre courant ;

-A partir de l'inclinaison $\geq \boldsymbol{\gamma}$: la tendance à glisser contre courant n'existe pas. Selon les valeurs de ces angles on distingue en pratique les zones suivantes (tableau 1.) :

Zone	Angle	Observation
1	de 0° à α, avec $0° < \alpha < 40°$	Les cuttings sont répartis de façon égale dans l'annulaire : bon nettoyage,
2	de 40° à β,avec $40° < \beta < 65°$:	Les cuttings ont tendance à s'accumuler sur la paroi inférieure du puits et à former ainsi un lit instable
3	plus de 65°, avec $\gamma > 65°$)	Dans cette section du puits, les cuttings plus gros et plus denses forment un lit plus stable que celui de la zone 2.

Tableau 1 : Angles critiques dans un puits dévié.

Zones 1 : de 0° à α, avec $0° < \alpha < 40°$:

Le puits se comporte comme un puits vertical. Un régime d'écoulement laminaire combiné à une valeur de débit classique assure un nettoyage satisfaisant.

Dans cette zone les cuttings sont répartis de façon égale dans l'annulaire, et quel que soit le profil de vitesse annulaire, la plupart des cuttings ont des vitesses égales ou supérieures à la vitesse moyenne de retour de la boue.

Zone 2 : de 40° à β, avec $40° < \beta < 65°$:

Les cuttings ont tendance à s'accumuler sur la paroi inférieure du puits et à former ainsi un lit instable qui peut subitement glisser vers le bas lorsque l'on arrête les pompes (phénomène d'avalanche : fig. 4). Cet intervalle

est extrêmement difficile à nettoyer et nécessite des vitesses annulaires particulières.

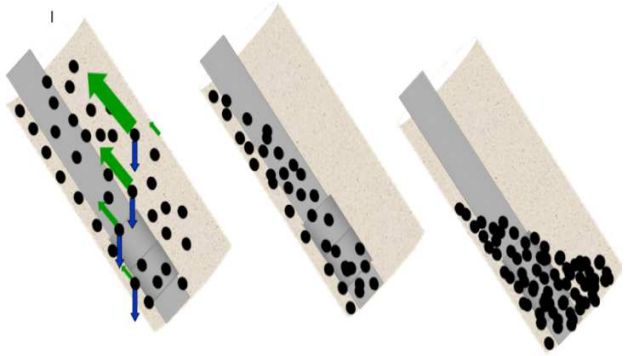


Fig. 4: Les cuttings s'accumulent par avalanche.

Zone 3 : plus de 65°, ($\gamma > 65°$) :

Dans cette section du puits, les cuttings plus gros et plus denses forment un lit plus stable que celui de la zone 2. Cette tendance s'explique aussi par l'utilisation des boues de densité plus faible en zone du réservoir. Les cuttings sont soumis de la part de la boue locale à des vitesses annulaires de plus en plus faibles, mais la tendance à glisser vers le bas contre le courant n'existe plus.

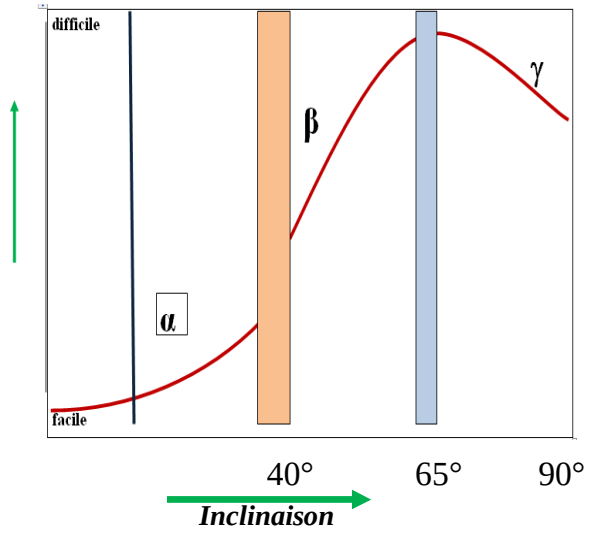


Fig.5 : Difficultés du nettoyage de trou en fonction de l'inclinaison du puits.

Pendant le choix du profil du puits on devrait éviter d'avoir une longue section inclinée (slant hole) avec une inclinaison comprise entre les angles critiques **β** et **γ,** surtout si cette section sera suivie d'un drop-off, car les cuttings risque de s'accumuler par avalanche. Dans la mesure du possible, il faudrait essayer de monter en inclinaison de **β** à **γ** le plus rapidement possible afin de raccourcir la zone où le lit de cuttings tend à glisser vers le bas.

6. Recommandations

Afin d'essayer d'avoir un bon nettoyage du fond du puits, on recommande de :

- Nettoyer le puits aussi vite que sa progression ;
- Minimiser le mode de forage par sliding ou bien utiliser la technique de back reaming ;
- S'assurer que les caractéristiques de la boue sont conformes aux spécifications ;
- Avant une manœuvre, procéder à des cycles de circulation de la boue jusqu'à ce que le puits soit propre et maintenir la garniture en rotation continue pendant la circulation de la boue ;
- Garder en bon état de marche tous les équipements de circulation et de contrôle des solides.

7. Conclusion

La méthode expérimentale reste un moyen d'approche à la réalité vue l'hétérogénéité de la formation et d'autres facteurs qui agissent sur le nettoyage, ce dernier doit suivre les modifications du puits à chaque instant (inclinaison, changement de la vitesse d'avancement...).

Cette méthode permet de faire un bilan massique concernant les solides qui sont évacués hors du puits et ceux qui forment un lit dans le drain.

Pour les puits de développement (région connue et déjà exploitée) l'établissement de corrélations sur des bases expérimentales qui englobe soigneusement tous les facteurs qui permettent d'améliorer le calage avec des modèles mathématiques 'approche afin de rendre ce calage fiable et performant.

8. Bibliographie

[1]Garcia, C., Parigot P. Boue de Forage, Institut Français du Pétrole, 157-164 (1981).

[2]Drilling data handbook, edition Technip, 6ème edition Paris (1999).

3]Mellak Abderrahmane : "Caractérisation rhéologiques des ciments spécifiques aux formations salifères" publié in CNRS Lebanese Sciences Journal, ISSN 1561-3410, vol. 8, number 2, pp.115-125, 2007.

[4]Green,M.D., Power, D. Cuttings transport performance prediction in high angle wellbores, paper 99-132, presented at the 1999 CADEC/CAODC Spring Drilling Conference, Calgary, Alberta, Canada (1999).

Utilisation du modèle de Cross pour la caractérisation rhéologique des solutions de polymères. Discussion des paramètres

Koblan Wilfried Ebagninin[(1)], Adel Benchabane[(2)], Karim Bekkour[(1)]

[(1)]*Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (IMFS), FRE CNRS-UDS 3240, 2, rue Boussingault 67000 Strasbourg*
[(2)]*Laboratoire de Génie Mécanique, Université Mohamed Khider Biskra, B.P. 145, Biskra 07000, Algérie*

Résumé : Les propriétés rhéologiques des solutions de Poly(ethylene) oxyde (PEO), de différents poids moléculaires (10^5, 4.10^5, 10^6 et 4.10^6 g.mol^{-1}) et à différentes concentrations ont été étudiées. Nous avons constaté que les solutions de PEO ne présentent pas de contrainte seuil et présentent généralement, au-dessus d'un taux de cisaillement critique, un comportement rhéofluidifiant décrit par le modèle de Cross. Nous montrons dans cet étude que les paramètres de ce modèle permettent la détermination des concentrations critiques suivantes : (1) c+, transition du régime dilué au régime semi-dilué non enchevêtré, (2) c*, transition du régime semi-dilué non enchevêtré au régime semi-dilué enchevêtré et, (3) c**, transition du régime semi-dilué enchevêtré au régime concentré.

Mots-clé : Rhéologie, poly (éthylène oxyde), modèle de Cross, concentration critique.

1. Introduction

Le polyéthylène oxyde (PEO) est utilisé dans plusieurs domaines d'applications. Ses propriétés physico-chimiques sont appréciées dans le secteur industriel, dans la recherche universitaire de base et dans le secteur commercial en raison de son faible coût. Par exemple, le PEO est employé comme additif dans les réactions de polymérisation pour empêcher la formation de mousse et favoriser la polymérisation (dans la production du chlorure de vinyle et du styrène de butadiène d'acrylonitrile) [1].

Il est établi que les propriétés rhéologiques des solutions de polyéthylène oxyde sont liées à la concentration, à la masse moléculaire, à la nature du solvant, à des paramètres externes (température, pression) et à des interactions microstructurales [2, 3].

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un polyéthylène oxyde, de différentes masses molaires. Nous étudions expérimentalement le comportement rhéologique des solutions aqueuses de PEO et nous nous intéressons à l'application du modèle de Cross à ces solutions.

2. Matériaux et appareillages

Le polymère utilisé est le PEO de différentes masses molaires (10^5, 4.10^5, 10^6 et 4.10^6 g.mol^{-1}). Il s'agit d'un polymère non ionique de chaîne linéaire $[CH_2\text{-}CH_2\text{-}O]_n$.

La préparation des solutions de PEO a été réalisée en utilisant de l'eau déminéralisée à température ambiante. Le polymère a été dissout sous faible agitation magnétique durant 24 heures. Les propriétés rhéologiques des solutions ont été mesurées à une température maintenue constante à 20°C, à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR2000). Tous les essais rhéologiques ont été effectués après une agitation magnétique d'une heure. La géométrie de mesure utilisée est de type cône-plan (1°, 6 cm). Afin d'éviter les problèmes d'évaporation au cours des manipulations, le dispositif de mesure a été placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau.

3. Caractérisation rhéologique

Après la mise en place de l'échantillon sur la géométrie de mesure, un précisaillement de 10 s^{-1} durant 2 minutes a été appliqué, suivi d'un repos de 2 minutes. Cette étape a permis de mettre les solutions dans les mêmes conditions structurelles avant la mesure rhéologique.

3.1 Essais en écoulement

Tous les rhéogrammes ont été obtenus en suivant une même rampe montante de contrainte, relativement lente, choisie en respectant le temps de relaxation du matériau (0,033 Pa/s).

Nous présentons sur la figure 1 les rhéogrammes propres aux solutions de PEO, à différentes concentrations, pour la masse molaire de 4.10^6 g.mol^{-1}.

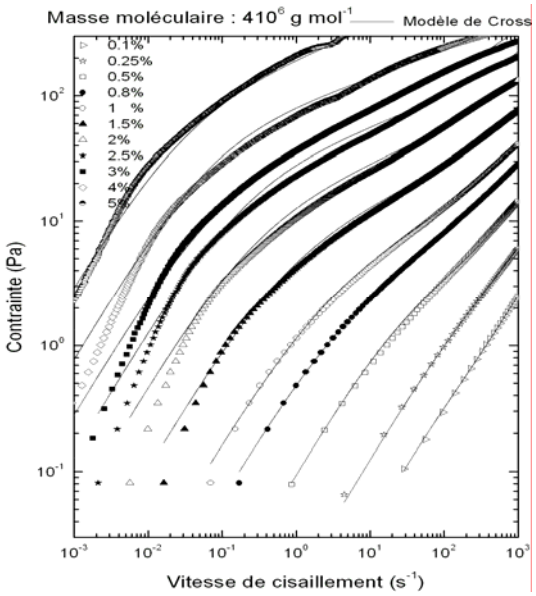


Fig. 1. Courbes d'écoulement des solutions de PEO (4.10^6g.mol^{-1}) à différentes concentrations.

Sur l'ensembles des rhéogrammes, que nous nous présentons pas tous ici, nouas avons observé différents comportements rhéologiques dépendant de la concentration et de la masse moléculaire du PEO. Les courbes d'écoulement obtenues ne présentent pas de contrainte seuil. La viscosité des solutions augmente avec la concentration en PEO et la masse molaire. Ces résultats concordent avec ceux obtenus antérieurement par d'autres auteurs [2, 4-8]. On interprète généralement ces résultats par le fait que les propriétés rhéologiques des solutions de polymères sont significativement affectées par les interactions polymère-solvant dans les solutions diluées et polymères-polymères dans les solutions concentrées.

En outre, les masses molaires de 10^5 et 4. 10^5 g.mol^{-1} ont fait l'objet d'une discussion antérieure [9, 10]. Pour la masse molaire 10^6 g.mol^{-1}, nous remarquons également que les données corrèlent parfaitement avec le modèle de Cross, pour toutes les concentrations étudiées et sur toute la plage de vitesses de cisaillement (Figures 1). On observe aussi un comportement rhéofluidifiant. Celui-ci s'accentue avec la concentration de polymère et est plus important pour la masse molaire présentée sur la figure 1. Ce comportement typique aux solutions de polymères est décrit par le modèle de Cross [2]. Nous remarquons également sur la figure 1 que le modèle de Cross ne peut pas être appliqué dans les régions où les vitesses de cisaillement sont faibles, surtout pour les concentrations de PEO supérieures à 0.8%.

Les mêmes résultats sont représentés sur la figure 2 en terme de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. Nous remarquons que le comportement rhéologique dépend de la concentration en PEO :

i) Pour les faibles concentrations (0.1, 0.25, 0.5 et 0,8%), les solutions de PEO présentent un plateau newtonien, où la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement, suivi d'un comportement rhéofluidifiant.

ii) Pour les concentrations en PEO plus élevées (supérieures à 0.8%), on remarque que les courbes de viscosité sont non monotones.

On observe d'abord un comportement rhéoépaississant, où la viscosité augmente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, suivi d'un comportement rhéofluidifiant à partir d'un taux de cisaillement critique qui diminue lorsque la concentration en PEO augmente, représenté par la ligne oblique, (Figure 2). En observant les plateaux de viscosité pour les concentrations inférieures à 0.8%, il est aisé de remarquer que cette concentration marque bien une frontière entre les comportements de type Newtonien-rhéofluidifiant et ceux de type rhéoépaississant-rhéofluidifiant observés pour les concentrations supérieures à 0.8%. Ces changements de comportements rhéologiques des solutions de PEO avec la concentration et la vitesse de cisaillement rappellent les résultats obtenus par Benchabane et Bekkour [11] sur des solutions de Carboxylmethyl cellulose (CMC). La concentration de PEO d'environ 0,8% à laquelle se produit ce premier changement de comportement rhéologique peut raisonnablement être considérée comme une concentration critique. Ce comportement rhéoépaississant aux faibles vitesses de cisaillement, même s'il n'a pas été fréquemment observé sur de tels matériaux, a tout de même été décrit par un certain nombre d'auteurs [12]. Il reste cependant, que le mécanisme à l'origine de ce comportement rhéoépaississant demeure encore un sujet à discussion.

Les figures 3 montrent l'évolution de la viscosité à cisaillement nul η_0 et du cisaillement caractéristique 1/λ en fonction de la concentration en PEO (pour les trois masses molaires 4.10^5, 10^6 et 4.10^6 g mol^{-1}). Ces graphes,

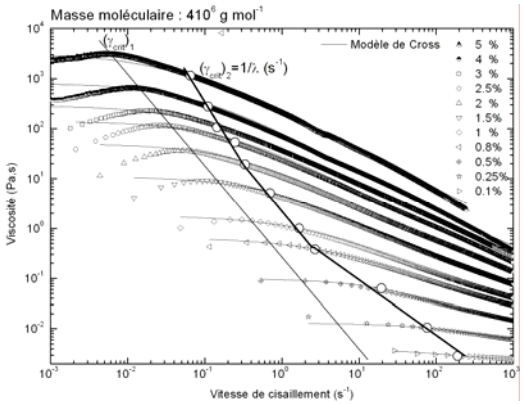


Fig. 2. Représentation de la viscosité comme une fonction de la vitesse de cisaillement de la masse moléculaire 4.10^6 g mol^{-1} à différentes concentrations.

en échelle semi-logarithmique, montrent que, pour la masse molaire de 4.10^5 g mol^{-1}, les courbes de la viscosité à cisaillement nul η_0 et du cisaillement caractéristique $1/\lambda$ présentent trois changements de pente à des concentrations de PEO de 0.5, 3 et 7%. En revanche, celles des autres masses molaires ne présentent que deux changements de pente à des concentrations de PEO de 1.6 et 4.9% pour la masse molaire de 10^6 g mol^{-1} et 0.65 et 1.8% pour la masse moléculaire de 4.10^6 g mol^{-1}. Ces changements de pente suggèrent l'existence de concentrations critiques de PEO délimitant des changements de régimes des solutions de polymère.

Il existe cinq états dans une solution de polymère : solution diluée (1), solution semi- diluée non-enchevêtrée (2), solution semi-diluée enchevêtrée (3), solution concentrée non enchevêtrée (4) et solution concentrée enchevêtrée (5) [13, 14]. Pour la masse molaire 4.10^5 g mol^{-1}, les changements de pentes pour les concentrations de 0.5, 3 et 7% correspondent respectivement aux concentrations critiques c^+, c^* et c^{**} (figure 3a). Pour les masses molaires les plus élevées, les concentrations de changements de pente (1.6 et 4.9% pour 10^6 g mol^{-1} et 0.65 et 1.8% pour 4.10^6 g mol^{-1}) correspondent aux première et seconde concentrations critiques, c^* et c^{**} (figure 3b et c). La première concentration critique, c^*, (1.6 et 0.65% % pour 10^6 g mol^{-1} et 4.10^6 g mol^{-1}, respectivement) est la concentration pour laquelle la solution passe du régime semi-dilué non-enchevêtré au régime semi-dilué enchevêtré alors que la seconde, c^{**}, (4.9 et 1.8% pour 10^6 g mol^{-1} et 4.10^6 g mol^{-1}, respectivement) est celle pour laquelle la solution évolue de l'état semi-dilué enchevêtré à celui de solution concentrée.

3.2 Essais viscoélastiques

Un protocole expérimental a été défini pour mener cette étude. Toutes les contraintes appliquées sont suffisamment faibles pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Nous avons étendu l'étude à plusieurs concentrations et dans une gamme de fréquences s'étalant de 0.01 à 10 Hz) (figure 4). Les résultats des modules élastiques (ou de stockage) et des modules visqueux (ou de perte) sont exprimés sur la figure 4 en fonction des concentrations en PEO pour différentes masses molaires et pour trois fréquences (0.01, 0.1 et 10 hz). Il est intéressant d'observer sur les différentes courbes que G″ augmente avec la masse molaire du PEO et la fréquence.

Pour les concentrations de PEO de faibles masses molaires (10^5 et 4.10^5 g mol^{-1}), les valeurs de (G″) sont supérieures à celles de G' sur les gammes de fréquences et de concentrations étudiées. Ce qui signifie que les propriétés visqueuses sont prépondérantes par rapport aux propriétés élastiques. Ceci confirme les résultats des mesures en cisaillement : solutions essentiellement Newtoniennes sur toutes les concentrations de la masse moléculaire 10^5 g mol^{-1} et 410^5 g mol^{-1} (à des concentrations inférieure ou égales à 2%), avec un comportement purement visqueux. Toutefois, pour des concentrations de PEO supérieures à 2 %, le comportement devient non-Newtonien (figure 4b). Même si G″ reste toujours supérieur à G' sur toutes les gammes de fréquences, l'intervalle entre ces deux valeurs diminue avec l'augmentation de la concentration (les propriétés visqueuses baissent au profit des propriétés élastiques).

Pour toutes les masses molaires étudiées, les modules de perte sont supérieurs aux modules de conservation (à de faibles fréquences).

Les chaînes de polymère disposent de suffisamment de temps pour éviter la déformation imposée (extérieurement) par la relaxation vers un état énergétiquement favorable. Cette relaxation se met en place par patinage des points d'enchevêtrement des chaînes de polymères entrelacées [15].

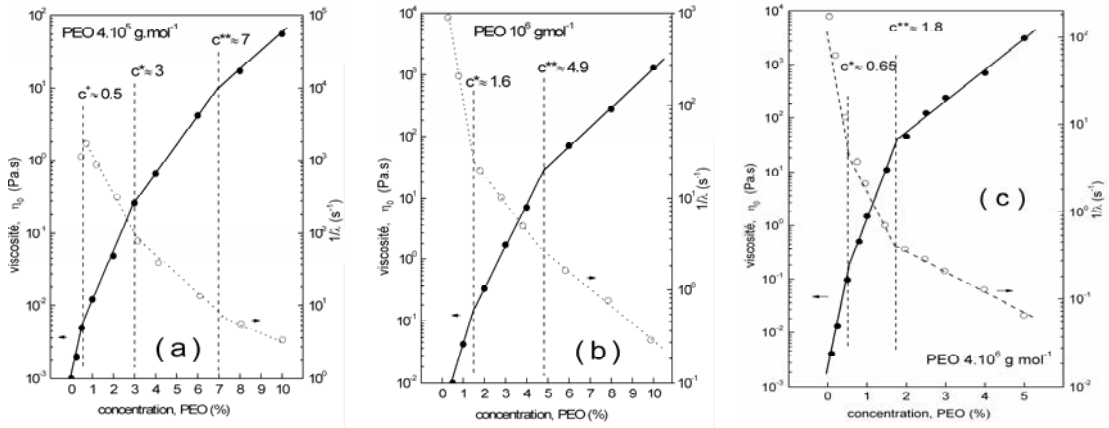


Fig. 3. Paramètres du modèle de Cross (Visco. à cisaillement nul η_0 et cisaillement caractéristique $1/\lambda$) *vs.* concentration de PEO.

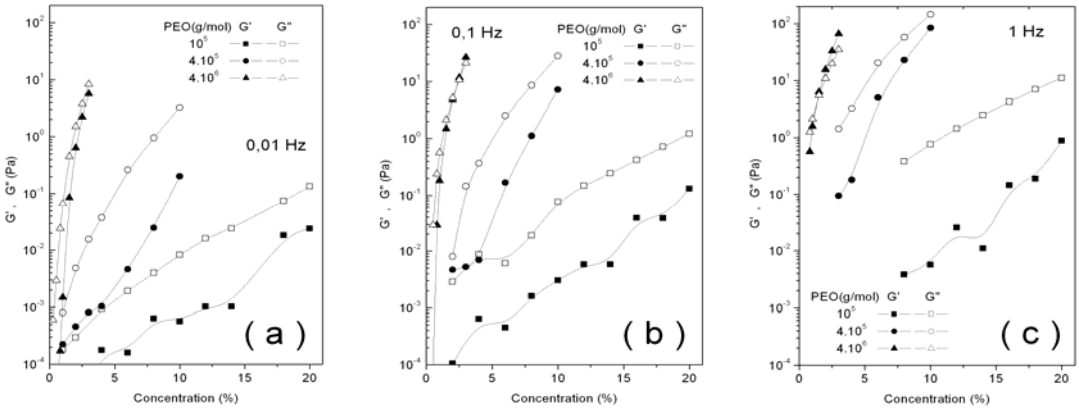


Fig. 4. Variation des modules de perte G″ et de conservation G' en fonction des concentrations pour les différentes masses molaires.

Le comportement rhéologique des solutions de PEO à des masses molaires importantes (10^6 et 4.10^6 g mol^{-1}) passe du domaine visqueux (G″>G') à un domaine élastique (G″< G'), d'une part lorsque la concentration augmente à des fréquences données et d'autre part lorsque la fréquence augmente à des concentrations données.

Puisque la fréquence augmente, le temps de relaxation disponible diminue. Les chaînes de polymère ne peuvent plus glisser les unes sur les autres de sorte que le point d'enchevêtrement tend de plus en plus vers un point fixe du réseau. La conséquence est que la capacité de ce réseau provisoire de polymère à stocker l'énergie imposée augmente.

Contrairement au module de perte, le module de stockage augmente brusquement avec la fréquence, les deux courbes se croisent et les composants élastiques deviennent supérieurs aux composants visqueux. Le point d'intersection des deux courbes, $G'(\omega) = G''(\omega)$ est lié à une fréquence caractéristique.

4. Conclusions

Nous avons étudié dans ce travail le comportement rhéologique des solutions de poly (éthylène) oxyde (PEO) de différentes masses molaires (10^5, 4.10^5, 10^6 et 4.10^6 g mol^{-1}) et à différentes concentrations.

Les solutions de masses molaires élevées (4.10^5, 10^6 et 4.10^6 g mol^{-1}) présentent un comportement non-Newtonien décrit de manière satisfaisante par le modèle de Cross. Pour les solutions de PEO de masse molaire élevée 4.10^6 g mol^{-1}, le modèle de Cross ne s'applique pas dans la gamme des faibles vitesses de cisaillement $\left[\dot{\gamma} < \left(\dot{\gamma}_{crit}\right)_1\right]$, où le comportement rhéologique est rhéoépaississant. L'étude de la viscosité à cisaillement nul et du temps de relaxation a permis de déterminer les concentrations critiques c^+ , c^* et c^{**} .

Pour les essais dynamiques, nous avons observé le comportement viscoélastique des solutions de PEO de différentes masses molaires (10^5, 4.10^5, 10^6 et 4.10^6 g mol^{-1}). Nous avons montré que le comportement rhéologique des solutions de PEO, à des masses molaires importantes (10^6 et 4.10^6 g mol^{-1}), évolue du domaine visqueux, (G″)>G', au domaine élastique, (G″)<G', d'une part lorsque la concentration augmente à des fréquences données et d'autre part lorsque la fréquence augmente à des concentrations données.

5. Références

[1] Niedzwiedz K., Wischnewski A., Pyckhout W., Allgaier J., Richter D., Faraone A. *Macromolecules*, 41, 4866 (2008).

[2] Ortiz M., De Kee D., Carreau P.J., *J. Rheol.* 38, 519 (1994).

[3] Rossi S., Luckham P. F., Zhu S., Briscoe B.J., Tadros T.F. *Oil & Gas Science and Technology*, 52, 199 (1997).

[4] Bailey F.E., Koleske J.V. Poly(ethylene oxide). *Academic Press ed.* New York (1976).

[5] Gauri V., Koelling K.W., *Rheol. Acta* 36, 555 (1997).

[6] Kalashnikov V.N. *J. Rheol.*, 38, 1385 (1994).

[7] Powell R. L., Schwarz W. H. *J. Rheol.*, 23, 323 (1979).

[8] Briscoe B., Luckham P., Zhu S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 419 (1998).

[9] Ebagninin K. W., Benchabane A., Bekkour K. *J. Colloid Interface Sci.*, 336, 360 (2009).

[10] Ebagninin K.W., Benchanbane A., Bekkour K., *42ème Colloque du GFR*, Clermont-Ferrand 10-12octobre, 167 (2007).

[11] Benchabane A., Bekkour K., *Colloid Polym. Sci.*, 286, 1173 (2008).

[12] Georgelos P.N., Torkelson J.M., *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 27, 191 (1988).

[13] Heo Y., Larson R.G., *J. Rheol.*, 49, 1117 (2005).

[14] Graessley W.W., *Polymer*, 21, 258 (1980).

[15] Clasen C., Kulicke W.M., *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1839 (2001).

Comportement rhéoépaississant de polyélectrolytes associatifs à "multistickers" en solution aqueuse

J. Selb, P. Kujawa et F. Candau

Institut Charles Sadron, 23 rue du Loess, BP 84047, 67034 Strasbourg cedex 2, France

Résumé : Les propriétés rhéologiques de solutions aqueuses de polymères associatifs de type "multistickers" et à caractère polyélectrolyte ont été étudiées en fonction de divers paramètres (concentration en polymère, force ionique, masse molaire des polymères, température). Pour les systèmes étudiés, la présence de sel induit un comportement rhéoépaississant marqué dans le régime semi-dilué non-enchevêtré.

Mots-clés : Polymère amphiphile, polyélectrolyte hydrophobe, épaississant associatif, rhéoépaississement, gel physique.

1. Introduction

Les polymères hydrosolubles associatifs dits à "multistickers" sont des polymères amphiphiles constitués d'un squelette hydrophile portant une faible proportion de groupes hydrophobes le long du squelette. En solution aqueuse, les interactions hydrophobes entre "stickers" conduisent à la formation d'un réseau physique transitoire qui se traduit par un pouvoir épaississant bien supérieur à celui d'un polymère homologue sans groupes hydrophobes. De plus, sous l'action du cisaillement, ces liens physiques peuvent être rompus de façon réversible ce qui conduit à des propriétés rhéologiques particulières. Le comportement des polyélectrolytes associatifs est plus complexe que celui des polymères associatifs neutres car il y a compétition entre les interactions hydrophobes attractives et les interactions électrostatiques répulsives [1, 2].

2. Systèmes étudiés

Les copolymères étudiés sont à base de deux monomères hydrophiles, l'un neutre (acrylamide), l'autre ionique (AMPSNa, 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate de sodium) et d'un monomère hydrophobe (*N*,*N*-dihexylacrylamide, 2 % mol.). Ils ont été obtenus par un procédé de copolymérisation micellaire qui conduit à des copolymères amphiphiles dans lesquels les unités hydrophobes sont réparties sous forme de courtes séquences dont la longueur peut être ajustée [3].

Les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses ont été étudiées en fonction des paramètres suivants : concentration en polymère, force ionique, masse molaire des polymères, température, et en utilisant des mesures en régime d'écoulement stationnaire, en mode oscillatoire, et en fluage / recouvrance.

3. Résultats

Les courbes d'écoulement dans l'eau pure présentent un profil classique de polymère associatif avec un plateau newtonien suivi au-delà d'un certain gradient de vitesse d'un effet rhéofluidifiant très marqué lié à la rupture des liens physiques hydrophobes sous l'action de la contrainte appliquée.

Par contre, en présence de sel, les mêmes échantillons présentent un fort effet rhéoépaississant pour les vitesses de cisaillement intermédiaires entre le plateau newtonien et la zone du régime rhéofluidifiant. Cet effet rhéoépaississant est observé pour les solutions semi-diluées dans le régime non-enchevêtré mais il disparaît dans le régime semi-dilué enchevêtré. L'amplitude de ce phénomène dépend de la concentration en polymère et de la teneur en sel. La viscosité peut croître d'un ordre de grandeur par rapport à la viscosité à bas gradient.

La vitesse de cisaillement critique à laquelle apparaît le caractère rhéoépaississant dépend aussi des concentrations en polymère ou en sel.

Les résultats sont en accord avec les prédictions théoriques basées sur l'étirement non-gaussien des chaînes polymères et sur la libération / recapture des "stickers" dans le réseau transitoire soumis aux contraintes de cisaillement.

Les évolutions de la viscosité en fonction du temps sous contrainte constante montrent que les systèmes demandent des temps très longs (> 1000 s) pour atteindre un état d'équilibre.

Références

[1] Kujawa, P.; Audibert-Hayet, A.; Selb, J.; Candau, F. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 42, 1640-1655 (2004)

[2] Kujawa, P.; Audibert-Hayet, A.; Selb, J.; Candau, F. *Macromolecules*, 39, 384-392 (2006)

[3] Candau, F.; Selb, J. *Adv. Colloid Interface Sci*., 79, 149-172 (1999)

Propriétés rhéologiques de polyéthylènes basse densité de structures différentes

C. Peiti, B. Vergnes, J. M. Haudin

Mines ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS 7635
BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex

Résumé : Quatre polyéthylènes obtenus par voie radicalaire, deux par procédé tubulaire et deux par procédé autoclave, ont été caractérisés en cisaillement. Ils présentent des distributions de masse molaire différentes, mesurées par chromatographie d'exclusion stérique. Les mesures en rhéométrie rotative en fréquence fournissent le comportement dans le domaine linéaire. Différents temps de relaxation, correspondant aux différentes chaînes des macromolécules, sont déduits des mesures rhéologiques. Si ces temps ne sont pas directement reliés à la structure des différents matériaux, leur distribution semble l'être : on montre qu'elle dépend directement de la structure des ramifications, qui sont plus nombreuses pour les matériaux autoclave que pour les matériaux tubulaires.

Mots-clés : Polyéthylène basse densité, écoulement en cisaillement, branchements, temps de relaxation

1. Introduction

Les polyéthylènes basse densité radicalaires représentent le plus fort tonnage en production des polyéthylènes. On les utilise souvent en mélange avec des polyéthylènes linéaires en raison de leur aptitude à améliorer l'extrusion. Ces matériaux sont obtenus par réactions radicalaires et forment des macromolécules très ramifiées. Deux procédés ont été développés dès les années 1937 [1], le procédé dit tubulaire et le procédé dit autoclave, tout deux étant réalisés sous haute pression et haute température. Les branchements obtenus dans les deux procédés sont de tailles différentes, ce qui provoque une distribution de masse molaire et des propriétés viscoélastiques différentes. L'objet de cette communication est de mettre en évidence les relations qui existent entre la distribution de masse molaire, la structure des branchements et les propriétés rhéologiques mesurées en cisaillement.

2. Caractérisation moléculaire

Le procédé tubulaire permet l'obtention d'une distribution de masse molaire étalée vers les basses masses et une teneur en branches longues plus faible que dans le procédé autoclave où la distribution est étalée vers les hautes masses [1]. Nous nous intéressons ici à quatre polyéthylènes commerciaux, trois fournis par Total Petrochemicals (notés A, C et D) et un par Basell (noté B). A et D sont des matériaux autoclaves, B et C des matériaux tubulaires. Les caractéristiques moléculaires des différents matériaux ont été mesurées au Groupe de Recherches de Lacq (GRL) pour les produits Total [2, 3] et à l'université d'Erlangen pour le produit Basell [4]. La Figure 1 représente la distribution de masse molaire, obtenue par chromatographie d'exclusion stérique, pour les deux produits tubulaires et les deux produits autoclaves. Le chromatographe utilisé au GRL est un Waters 150 CV à une colonne, remplie de gel de styrène-divinylbenzène, et dont la distribution de tailles de pores est large (PL-gel "mixed B" 10 µm 60 cm x 7.5 mm). L'éluant est le 1, 2, 4 trichlorobenzène (TCB) [2].

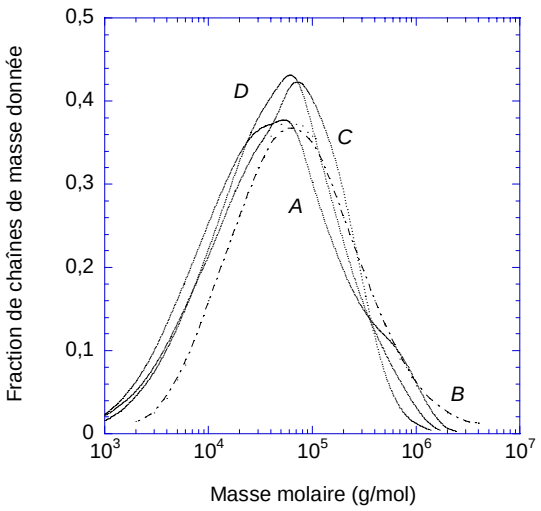


Fig 1. Distribution de masse molaire des quatre polyéthylènes basse densité

Le Tableau 1 résume les différentes caractéristiques moléculaires des matériaux étudiés. Les produits A, C et D se distinguent par une distribution de masse molaire étalée vers les plus faibles masses. Si les masses molaires en nombre M_n sont équivalentes, les masses en poids diffèrent assez fortement, ce qui implique des indices de polymolécularité variant du simple au triple : de 5,2 pour le produit D à 16,6

Matériau	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n (-)	M_z/M_w (-)	g' (-)	N (-)	G_N^0 (Pa)
A (autoclave)	14 400	106 500	532 500	7,4	5,0	0,40	18	$4{,}28\ 10^5$
B (tubulaire)	15 550	258 000	2 734 800	16,6	10,6	0,65	5	$1{,}24\ 10^5$
C (tubulaire)	13 400	70 000	210 000	7,8	3,0	0,60	7	$1{,}64\ 10^5$
D (autoclave)	12 250	95 000	242 250	5,2	2,5	0,50	11	$2{,}09\ 10^5$

Tableau 1. Caractéristiques moléculaires des matériaux

pour le produit B qui présente la plus forte masse. Le rapport M_z/M_w confirme pour ce produit, pourtant obtenu par procédé tubulaire, la présence de très fortes masses. Les produits C et D ont des distributions assez voisines, alors que le A présente lui aussi une queue de hautes masses.

Le taux de branchements longs est souvent caractérisé par le facteur g', qui est le rapport de la viscosité intrinsèque de la molécule branchée sur la viscosité intrinsèque de la molécule linéaire de même masse. Pour un matériau linéaire, le terme g' est donc égal à 1 et g' diminue pour un matériau dont le taux de branchement augmente. Zimm et Stockmayer [5] ont défini un autre paramètre, g, comme étant le rapport du rayon de giration de la molécule branchée sur celui de la molécule linéaire de même masse. Les rayons de giration s'obtiennent par des mesures de diffusion de lumière multiangles (MALLS). Zimm et Stockmayer [5] proposent une relation permettant de relier ce rapport au nombre moyen de points de branchement par molécule, N, qui est de la forme :

$$\langle g \rangle = \left[\sqrt{1 + \frac{N}{7}} + \frac{4N}{9\pi} \right]^{-\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

Meira [6] a proposé de son côté une relation reliant g' à g :

$$g' = g^{1,2} . \qquad (2)$$

Nous avons utilisé cette relation pour calculer le paramètre g' du matériau B, pour lequel nous disposions de la courbe fournissant les rayons de giration en fonction de la masse, déterminés par MALLS [4]. D'après le Tableau 1, les produits B et C, tubulaires, seraient les moins branchés, suivis par le produit D et enfin par le produit A, qui aurait le taux de branchement le plus élevé. On peut également constater que les indices de polymolécularité seuls ne permettent pas de distinguer les produits tubulaires des matériaux autoclaves.

3. Caractérisation rhéologique

Sur un rhéomètre à déformation imposée ARES (TA Instruments), nous avons effectué des mesures entre 160 et 110°C, à des pulsations comprises entre 100 et 0,1 rd/s. Sur un rhéomètre à contrainte imposée Stresstech (Reologica), nous avons complété les mesures précédentes afin d'aller vers le domaine des plus hautes pulsations (jusqu'à 512 rd/s) et des plus basses températures (jusqu'à 120°C). Nous avons tracé les courbes maîtresses à une température de référence de 140°C. Cette température a été choisie suffisamment basse pour limiter les effets de dégradation thermique, tout en restant au dessus de la température d'équilibre thermodynamique des PEBD.

La Figure 2 représente les modules élastiques des quatre matériaux. L'extrapolation à haute fréquence permet d'en déduire un module au plateau caoutchoutique. Les valeurs pour les quatre produits sont données au Tableau 1.

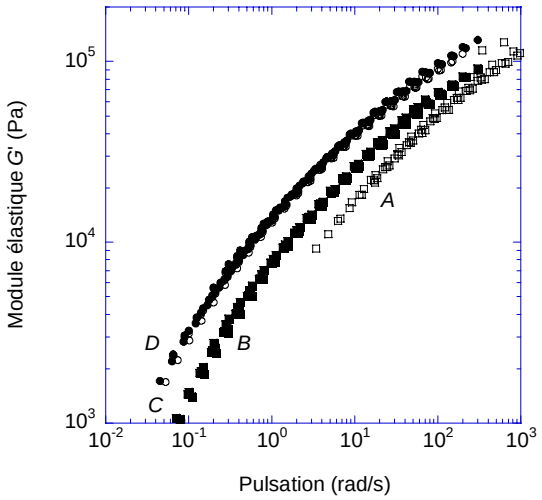


Fig. 2. Modules élastiques en fonction de la pulsation pour les quatre matériaux à 140°C

Les viscosités complexes sont présentées Figure 3. On peut ajuster ces données par des lois de Carreau-Yasuda, dont les paramètres sont donnés dans le Tableau 2 :

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \qquad (3)$$

Matériau	Viscosité limite η_0 (Pa.s)	Temps λ (s)	Indice a (-)	Indice m (-)
A	25 000	5,6	0,69	0,54
B	65 000	9,5	0,76	0,44
C	180 000	28	0,90	0,34
D	200 000	44	0,82	0,44

Tableau 2. Paramètres des lois de Carreau-Yasuda

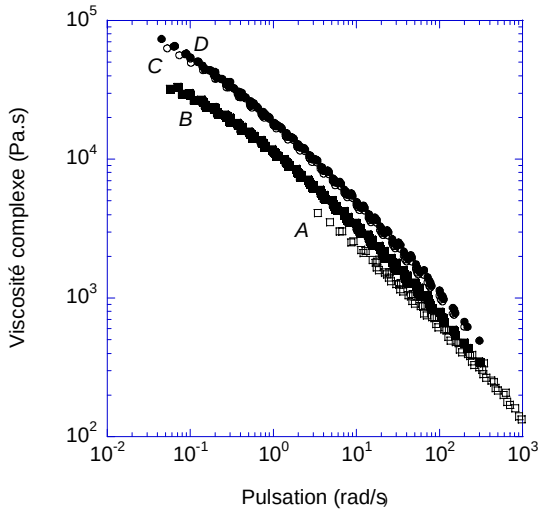


Fig. 3. Viscosité complexe fonction de la pulsation pour les quatre matériaux à 140°C

Les quatre matériaux présentent des comportements assez différents : C et D, dont les caractéristiques moléculaires sont proches, ont des modules et des viscosités quasi-identiques. Le matériau A, malgré sa queue de hautes masses et son taux de branchement élevé, a la viscosité la plus faible, alors que B, qui a la plus forte masse, a un comportement intermédiaire.

Ces résultats montrent tout d'abord que la viscosité limite ne suit pas les règles classiques d'évolution avec la masse molaire en poids (Fig. 4). En fait, pour les produits présentant des branchements longs, Münstedt et Auhl [7] proposent une expression faisant intervenir masse entre enchevêtrements M_e et masse des branchements M_b :

$$\eta_0 \approx \exp\left[\left(\frac{M_b}{f}\right)/M_e\right] \qquad (4)$$

f étant un coefficient de pondération.

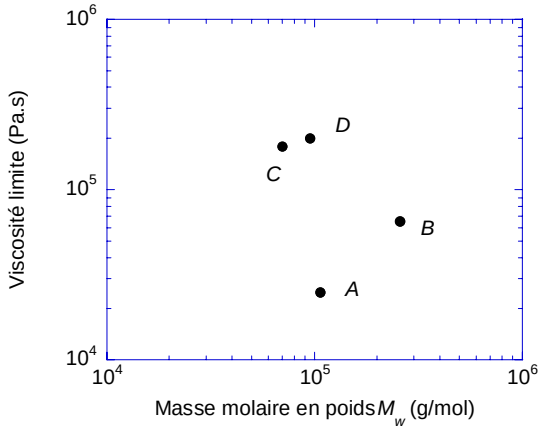


Fig. 4. Viscosité limite à 140°C fonction de la masse molaire en poids

Le Tableau 3 compare les différents temps de relaxation que l'on peut déduire des mesures effectuées :

- le temps le plus long est mesuré lors d'expériences de fluage : ce temps est le produit de la viscosité limite par la complaisance limite élastique. Pour nos expériences, effectuées en géométrie plan-plan sous une contrainte de 10 Pa, nous avons pris la complaisance mesurée lors de la recouvrance ;

- le temps moyen de Cole-Cole est déterminé à partir des mesures en fréquence, en traçant les composantes visqueuses et élastiques de la viscosité complexe ;

- le temps caractéristique de la loi de Carreau-Yasuda a été présenté précédemment ;

- on peut également définir le temps de Rouse comme le rapport de la viscosité limite sur le module au plateau caoutchoutique.

Matériau	Temps long (s)	Temps de Cole-Cole (s)	Temps de Carreau (s)	Temps de Rouse (s)
A	40	22	5,6	0,06
B	50	30	9,5	0,52
C	144	37	28	1,10
D	284	64	44	0,96

Tableau 3. Temps caractéristiques des matériaux à 140°C

4. Discussion et conclusion

Les temps caractéristiques établis précédemment sont très différents les uns des autres, mais leur évolution avec la viscosité limite est similaire (Fig. 5).

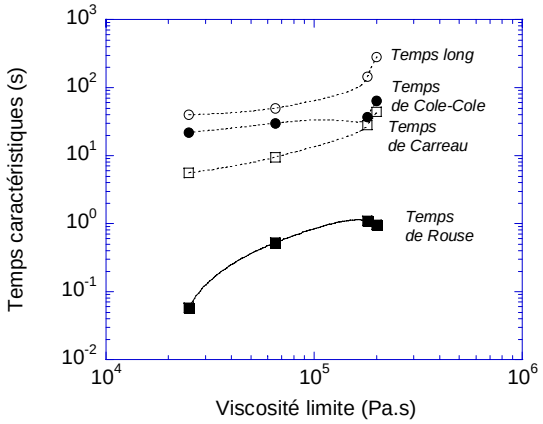


Fig. 5. Evolution des temps caractéristiques avec la viscosité limite

Tous les temps augmentent avec la viscosité limite, et il est probable que l'architecture des branche-

ments joue ici un rôle. On peut remarquer que ces temps se classent toujours dans le même ordre, quel que soit le polymère considéré.

Si l'on trace ces temps caractéristiques en fonction des paramètres *g'* ou *N* caractérisant les branchements, on n'obtient pas d'évolution monotone (Fig. 6). Ceci montre que ces temps ne sont pas simplement reliés aux branchements.

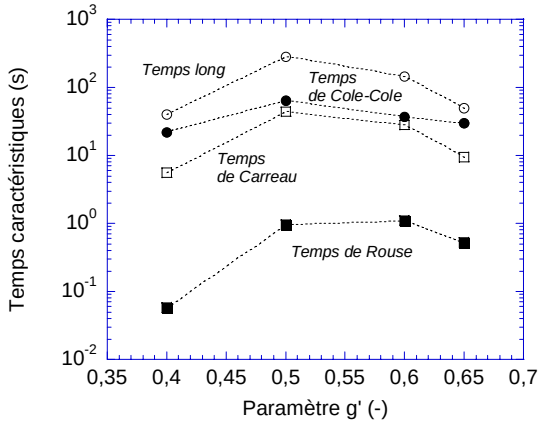


Fig. 6. Evolution des temps caractéristiques avec le paramètre *g'*

On peut par contre s'intéresser maintenant à la distribution des temps de relaxation, que l'on peut définir comme le rapport des temps longs sur les temps de Rouse [8] : elle est de 690 et 295 pour les matériaux autoclaves (A et D) et de 95 et 131 pour les matériaux tubulaires (B et C). Si l'on trace ces valeurs en fonction du paramètre *g'*, on trouve une évolution en loi-puissance, impliquant une relation entre l'architecture des branchements et la distribution des temps caractéristiques

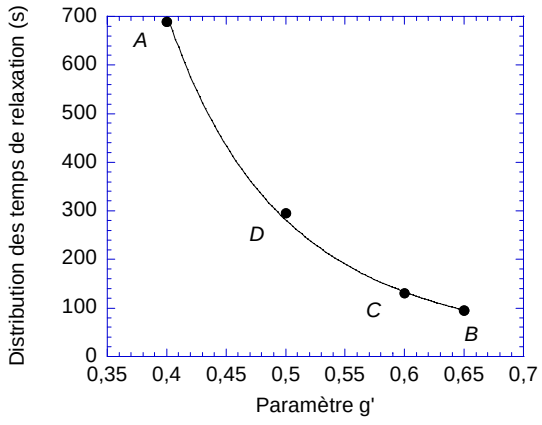


Fig. 7. Evolution de la distribution des temps caractéristiques avec le paramètre *g'*

Ces résultats montrent que les matériaux autoclaves (A et D), qui ont des niveaux de branchements plus importants que les matériaux tubulaires (B et C), ont des distributions de temps caractéristiques plus larges (et des modules au plateau plus élevés) et ce, quels que soient les autres paramètres moléculaires (distribution de masse, polymolécularité…).

Références

[1] Initiation à la chimie macromoléculaire, Vol. 4, Edition GFP

[2] S. Bourrigaud, Etude de la modification des propriétés rhéologiques induite par l'écoulement : application à l'extrusion-couchage, *Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour* (2004)

[3] J. M. André, Modélisation thermomécanique et structurale du soufflage de gaines de polyéthylènes, *Thèse, Ecole des Mines de Paris* (1999)

[4] D. Hertel, Flow of polyethylene melts within and into rectangular ducts investigated by laser-Doppler Velocimetry, *Thèse, Université Erlangen* (2007)

[5] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, The dimensions of chain molecules containing branches and rings, *J. Chem. Phys*., 17, 1301-1315 (1949)

[6] G.R. Meira, Data reduction in size exclusion chromatography of polymers, in: *Modern Methods for Polymer Characterisation*, HG Barth, JW Mays Eds., Wiley, New York (1991)

[7] H. Münsted, D. Auhl, Rheological measuring techniques and their relevance for the molecular characterisation of polymers, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 128, 62-69 (2005)

[8] G. Marin, J. P. Montfort, Molecular rheology and linear viscoelasticity, in: *Rheology for Melt Polymer Processing*, J.M. PIAU, J.F. AGASSANT Eds., Elsevier, Amstredam (1996)

Effets de la composition de polyuréthanes segmentés thermoplastiques sur leur nano-structuration avec ou sans précisaillement.

Elise Mourier[a], René Fulchiron[a], Françoise Méchin[b]

[a] Université de Lyon, Lyon, F-69003, Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, UMR CNRS 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Lyon 1, 43 Bd du 11 Novembre, 69622, Villeurbanne Cedex.

[b] Université de Lyon, Lyon, F-69003, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, UMR CNRS 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA de Lyon, 20 av. A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex

Résumé : Les polyuréthanes segmentés thermoplastiques (TPUs) sont des matériaux élastomères thermoplastiques qui couvrent une large gamme d'applications. Ces matériaux possèdent intrinsèquement une aptitude à la nano-structuration car ils présentent dans leur structure macromoléculaire une alternance de segments rigides et de segments souples thermodynamiquement immiscibles en dessous d'une certaine température (température de micro-mélange). Ainsi, en refroidissant à partir de l'état fondu, une microséparation de phase, dont la cinétique dépend de la température, se produit. De plus, l'application d'une déformation avant cette structuration modifie sa cinétique. Ainsi, en vue d'appréhender l'effet de la mise en œuvre sur certaines propriétés de ces matériaux, il s'avère intéressant d'étudier l'influence de l'histoire thermomécanique sur la structuration. Cette étude principalement rhéologique repose sur l'analyse de différents polyuréthanes commerciaux qui diffèrent par la longueur et la proportion des segments rigides mais aussi, dans un cas, par la nature de ces segments rigides. La mesure de l'évolution dans le temps de G' et G'' (à fréquence fixe) des matériaux préalablement portés à l'état liquide permet d'accéder à la cinétique de structuration caractérisée par le temps de croisement des modules G' et G''. Cette mesure peut ou non être précédée de l'application d'un précisaillement. Pour tous les matériaux analysés, la cinétique suit une loi d'Arrhénius, que le matériau ait subi un précisaillement ou non. De plus, pour une même nature de segment rigide, l'énergie d'activation apparente est constante. Seul le préfacteur de la loi d'Arrhénius est affecté par la longueur et/ou la proportion des segments rigides. En revanche, cette énergie d'activation dépend de la nature des segments. Enfin, si un précisaillement est appliqué, la cinétique de structuration est nettement plus rapide. Là encore, une loi de type Arrhénius rend bien compte des résultats avec une énergie d'activation proche de celle obtenue sans précisaillement.

Mots-clé : polyuréthanes segmentés thermoplastiques, cinétique de structuration, spectrométrie dynamique

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les élastomères de type polyuréthanes segmentés thermoplastiques (TPUs) sont formés d'une succession de segments souples et rigides. Les segments souples sont en général des polyéthers ou des polyesters. Les segments rigides sont issus de l'extension d'un diisocyanate par un diol de faible masse molaire dit « allongeur de chaîne ». Les segments souples et rigides étant souvent incompatibles, une micro-séparation de phase se produit naturellement [1] générant des phases riches en segments souples et d'autres en segments rigides (Fig. 1). Cooper et Tobolsky [2] ont introduit cette hypothèse de microséparation de phase qui donne lieu, selon la quantité de segments souples et rigides, à un réseau physique créé par l'agrégation des segments rigides dans une matrice souple, ou à une matrice rigide dans laquelle une phase élastomère est dispersée. Une telle nanostructuration est la conséquence de deux phénomènes qui peuvent être difficiles à distinguer : microséparation de phase et éventuellement cristallisation des segments rigides.

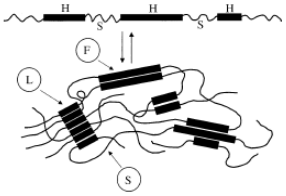


Figure 1 : Morphologie des TPUs : microdomaines rigides fibrillaires (F) ou lamellaires (L) dans une matrice de segments souples. H : segments rigides et S : segments souples. La taille des microdomaines rigides est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Les propriétés macroscopiques finales des TPUs dépendent de différents paramètres comme leur nature chimique et l'histoire thermique qui contrôlent la morphologie finale [3-5]. Cependant, il

a été montré qu'une déformation appliquée pendant ou avant la structuration modifie nettement à la fois la cinétique de la structuration et la morphologie engendrée [6]. Ainsi, il devient évident que les sévères déformations subies lors de la mise en œuvre (injection, extrusion…) vont conditionner la morphologie du matériau et, par conséquent, ses propriétés. Il est donc important de comprendre comment ces déformations jouent sur la structuration du matériau, tant du point de vue cinétique que du point de vue morphologique. Dans cette optique, les travaux exposés ici sont basés sur l'analyse rhéologique de l'effet d'une prédéformation définie sur la cinétique de structuration de plusieurs TPUs qui se différencient par la nature et la proportion de segments rigides.

2. Partie Expérimentale

2.1 Matériaux

La partie rigide de la plupart des TPUs étudiés est de type aromatique, constituée de 4,4'-méthylène bis(phényl isocyanate) (MDI) et de 1,4-butanediol (BDO). Dans un cas cependant, il s'agit de segments rigides aliphatiques à base d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et de 1,6-hexanediol (HDO). En ce qui concerne les segments souples, il peut s'agir de polyéther (l'oxyde de polytétraméthylène, POTM) ou de polyester (polyadipate de butanediol, PAB). Dans le dernier cas il s'agit d'un mélange polyéther/polyester. La proportion massique de segments rigides varie entre 26 et 48%.

Les caractéristiques de ces TPUs sont récapitulées dans le Tableau 1.

Nom	Ar-45-Et	Ar-48-Es	Ar-40-Es	Ar-26-Es	Al-X-Es-Et
Segment rigide	MDI/BDO	MDI/BDO	MDI/BDO	MDI/BDO	HDI/HDO
Segment souple	POTM	PAB	PAB	PAB	PAB+POP-EO
% massique de SR	45-46	48-49	40	26	Non déterminé

Tableau 1 : Formulations des matériaux étudiés

Par ailleurs, selon les matériaux, la masse molaire des segments souples varie de 1000 à 1500 g/mol. En ce qui concerne les segments rigides, leur masse molaire moyenne est comprise entre environ 520 et 850 g/mol. Il faut noter que le matériau Ar-26-Es présente les segments rigides les plus courts (520 g/mol), ce qui rend pratiquement impossible leur cristallisation au sein du matériau.

2.2 Rhéologie

Un rhéomètre RMS 800 (Rheometrics) a été utilisé équipé d'une géométrie cône-plan (Ø 8mm, angle 0,1 rad). Il permet le suivi des modules de conservation (*G'*) et de perte (*G''*) au cours de la solidification des différents matériaux en conditions statiques ou après un pré-cisaillement. Concrètement, le matériau est porté au dessus de la température de fusion (ou de transition ordre-désordre) déterminée préalablement par DSC pour chaque matériau. Ensuite le matériau est refroidi rapidement jusqu'à la température voulue. On considère que le début de l'expérience (t_0) correspond à l'instant ou cette température est atteinte. C'est aussi l'instant où l'éventuel précisaillement est déclenché. Au début du processus de structuration, tant que le polymère reste liquide, les modules sont relativement faibles et *G'* est inférieur à *G''*. Au fur et à mesure du processus de solidification du matériau, les modules augmentent et *G'* devient supérieur à *G''*, rendant compte d'un comportement solide. Dans le cadre de cette étude, le temps correspondant au croisement des modules *G'* et *G''* constitue le temps de structuration du matériau. Ce type d'expérience a été effectué à différentes températures et avec différents traitements de précisaillement caractérisés par la vitesse de cisaillement et sa durée.

3. Discussion

3.1 Effet de la température de structuration

Dans un premier temps, on s'intéresse à l'effet de la température de structuration sur sa cinétique. La Figure 2 montre des résultats typiques obtenus avec l'échantillon Ar-45-Et. Comme on peut le constater, la cinétique de structuration, caractérisée par le point de croisement entre *G'* et *G''*, est très fortement dépendante de la température puisque, en passant de 150°C à 110°C, la structuration est accélérée d'un facteur supérieur à 100.

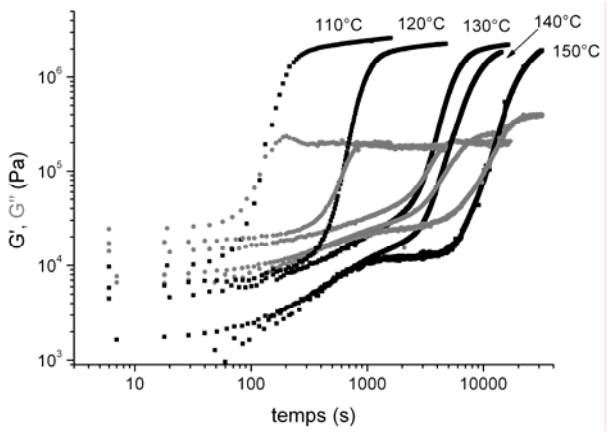


Figure 2 : balayages en temps à différentes températures pour l'Ar-45-Et.

Les autres matériaux étudiés conduisent à des résultats similaires. La Figure 3 constitue une

présentation globale de tous ces résultats où les temps de structuration sont portés sous forme d'un tracé d'Arrhénius.

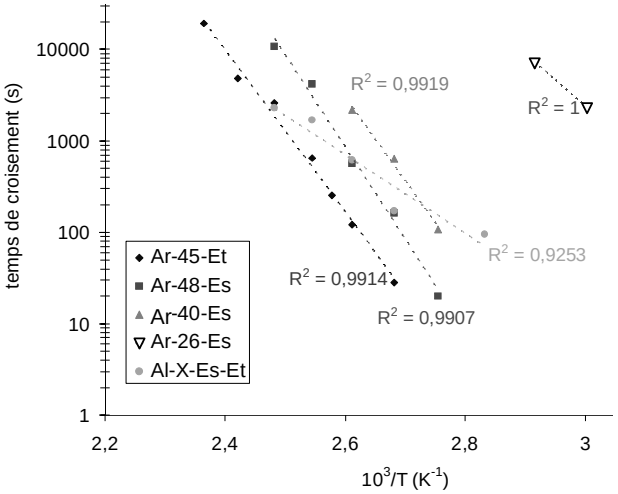


Figure 3 : Tracé d'Arrhénius des temps de structuration en fonction de la température pour les différents TPUs.

Il est à noter que ce comportement Arrhénien n'est qu'empirique comme l'indique la décroissance du temps de structuration lorsque la température décroît. Cela montre en effet que, dans la gamme de température considérée, la cinétique de structuration n'est pas gouvernée par la diffusion des chaînes mais par la thermodynamique du système. Sans qu'il soit réellement possible de trancher, on peut considérer deux phénomènes susceptibles de piloter cette structuration : soit la transition ordre-désordre [7], soit la cristallisation des segments rigides [8]. La force motrice est donc quantifiée par la différence entre la température de transition ordre–désordre (T_{ODT}) ou celle de fusion thermodynamique (T_f^0) et la température de mesure. Donc, le comportement Arrhénien montré sur la Figure 3 n'est qu'apparent. Il n'en reste pas moins que sur cette figure on met en évidence un effet de la nature du segment rigide puisque l'échantillon dont le segment rigide est de type aliphatique Al-X-Es-Et présente une énergie d'activation apparente environ deux fois plus faible (82 kJ/mol) que celle obtenue avec les quatre autres échantillons dont les segments rigides sont de même nature aromatique (180 kJ/mol). En revanche, le type de segment souple ne semble pas affecter cette énergie d'activation apparente.

3.2 Effet du précisaillement.

Lorsqu'un précisaillement est appliqué lors de la structuration, comme le montre l'exemple sur la Figure 4, la cinétique de cette structuration peut-être fortement augmentée (ici de plus d'une décade).

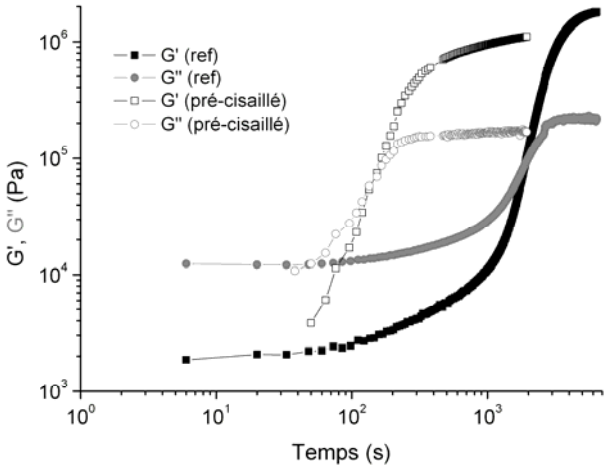


Figure 4 : balayages en temps à 130°C de l'Ar-45-Et sans précisaillement ou avec précisaillement (10 s^{-1} / 30 s)

Différentes analyses de ce type ont été effectuées en faisant varier les paramètres du précisaillement. Sur la Figure 5, les résultats concernant le TPU Ar-45-Et ont été reportés. On constate que l'effet de la vitesse de cisaillement ne se fait sentir qu'au-delà d'une valeur critique (ici vers 5s^{-1}). Pour des valeurs supérieures, la cinétique de structuration devient au contraire très dépendante de cette vitesse de cisaillement. En revanche, l'influence de la durée du précisaillement sur cette cinétique reste modérée.

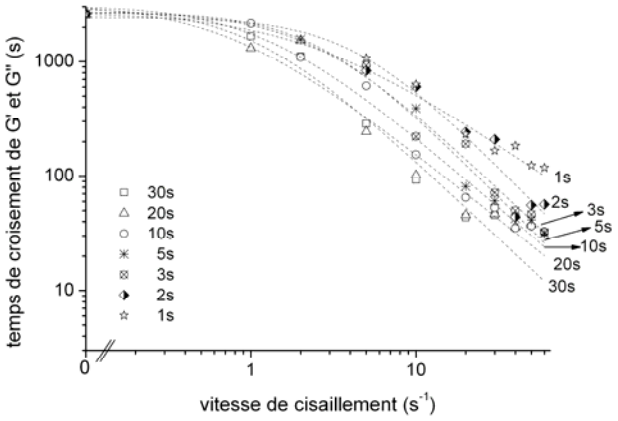


Figure 5 : effet de la vitesse et du temps de cisaillement sur la cinétique de structuration de l'Ar-45-Et

Sur la Figure 6, on a regroupé les résultats montrant l'influence d'un traitement de précisaillement défini pour les TPUs à segments rigides aromatiques sous forme d'un tracé d'Arrhénius. Comme on peut le constater, le précisaillement ne semble pas affecter l'énergie d'activation apparente du temps de structuration. En revanche les paramètres moléculaires (composition, mais aussi masse molaire) jouent un rôle sur la sensibilité au cisaillement du temps de structuration du matériau car pour un même traitement de cisaillement, les droites d'Arrhénius ne se décalent pas de la même quantité.

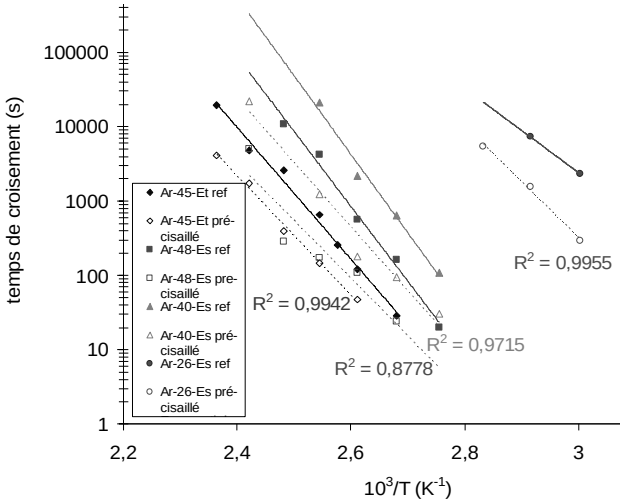


Figure 6 : Tracé d'Arrhénius des temps de structuration des TPU à segments rigides aromatiques après application ou non d'un pré-cisaillement de $10s^{-1}$ pendant 5s.

4. Conclusion

L'étude de la cinétique de structuration de différents TPUs par rhéologie met en évidence un comportement de type Arrhénien. Les énergies d'activation apparentes semblent dépendre de la nature du segment rigide mais beaucoup moins de celle du segment souple. Par ailleurs, l'application d'une prédéformation sur le matériau fondu accélère de façon importante cette structuration. Cependant, là encore, une loi d'Arrhénius permet de décrire correctement le comportement.

Références

[1] F. Yeh; B. S. Hsiao; B. B. Sauer; S. Michel; H. W. Siesler. *Macromolecules* 36, (6), 1940-1954 (2003).

[2] S. L. Cooper; A. V. Tobolsky. *J. Appl. Polym. Sci.* 10, 1837-1844 (1966).

[3] Z. Wirpsza, *Polyurethanes. Chemistry, Technology and Applications*. Ellis Horwood ed.; 1993; p 1-489.

[4] D. Nichetti; N. Grizzuti. *Polym. Eng. Sci.* 44, (8), 1514-1521 (2004).

[5] R. L. McKiernan; A. M. Heintz; S. L. Hsu; E. D. T. Atkins; J. Penelle; S. P. Gido. *Macromolecules* 35, (18), 6970-6974 (2002).

[6] E. Mourier, R. Fulchiron, F. Méchin *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* Sous presse (2009).

[7] J.L. Goveas, S.T. Milner, *Macromolecules*., 30, (9), 2605-2612 (1997).

[8] J.I. Lauritzen, J.D. Hoffman. *J. Appl. Phys.*, 44, (10), 4340-4352 (1973).

Interdiffusion/réaction aux interfaces et coalescence des polymères : Couplage rhéologie et mesures optiques.

Khalid Lamnawar, Abderrahim Maazouz
Ingénierie des Matériaux Polymères IMP/UMR CNRS #5223
Université de Lyon- INSA-Lyon- 20 Avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne Cedex France

L'étude de la ◎ diffusion/réaction ◎ aux interfaces des polymères constitue un domaine de recherche fondamental/appliqué. Des études rhéologiques et optiques ont été menées afin de sonder et quantifier ces phénomènes aux interfaces sur des systèmes modèles. Ce travail comporte trois parties complémentaires :

La première consiste à comprendre de manière fondamentale les mécanismes qui régissent la coalescence de polymères modèles. Ces matériaux sont à base de poly(dimethylsiloxanes) de différentes masses molaires, polybutènes et des fluides de Boger. Ils sont liquides à température ambiante et leurs propriétés rhéologiques et surfaciques parfaitement connues. Nous avons pu découpler l'influence des paramètres viscoélastiques, en mettant en évidence un certain nombre d'effets macroscopiques qui sont régis par l'interdiffusion des chaînes macromolécules à l'interface. Outre l'effet de la géométrie des gouttes sur la cinétique de coalescence, les enseignements suivants ont été tirés :

1 – La viscosité du matériau est un paramètre clé et a une influence considérable sur la cinétique de coalescence. Plus la viscosité est importante, moins la coalescence est rapide. Au-delà d'une viscosité critique, la cinétique de coalescence du polymère est modifiée. En plus, le phénomène d'enrobage a été mis en évidence par observations optique : le fluide le moins visqueux tend à encapsuler le plus visqueux..

2 – La tension interfaciale polymère/substrat joue à son tour un rôle significatif. Au-delà d'une viscosité critique, la cinétique de coalescence du polymère est modifiée quelque soit la nature du substrat (mouillant ou non). Cet effet n'avait encore jamais été mis en évidence de manière précise.

3 – L'élasticité du polymère est un paramètre défavorable à la coalescence. La cinétique de coalescence ralentit quand l'élasticité du matériau devient prépondérante.

La deuxième partie permet de suivre l'interdiffusion mutuelle aux interfaces par méthode optique. Des matériaux industriels à base de PVDF/PMMA ont été choisis. Ces derniers sont complètement miscibles et parfaitement caractérisés. Leur cinétique de coalescence a été évaluée à différentes températures et comparée à celle des configurations PVDF/PVDF et PMMA/PMMA. Les résultats trouvés corroborent parfaitement ceux déterminés par rhéologie dynamique sous faible déformation. Les évolutions observées représentent la signature de la cinétique de diffusion où les chaînes macromolécules s'interpénètrent et progressivement remplacée par une interphase plus robuste. Les temps caractéristiques pour atteindre un régime stationnaire ont été ainsi évalués où la dynamique des chaînes est régie par le volume et non plus par l'interface.

Enfin, la troisième partie a la validation de notre approche sur des systèmes modèles où interdiffusion et réaction aux interfaces sont présentes. Pour ce faire, nous avons choisi un couple de polymères réactifs aux interfaces (SR), à base de PE-GMA (glycidyle méthacrylate)/ PVDF-g-AM (Anhydride maléique) et un non réactif (SNR)à base de PVDF/PE . Nous avons montré qu'il est possible de suivre les mécanismes de diffusion/réaction aux interfaces dans un système multicouche par rhéométrie dynamique. La compétition entre l'interdiffusion polymère/polymère et la réaction interfaciale a été ainsi étudiée. L'étude rhéologique de ces bicouches se révélait comme étant un outil puissant pour sonder et quantifier le rôle de l'interphase.

Par ailleurs, les résultats obtenus par méthode optique corroborent à leur tour ceux de la rhéologie des systèmes bicouche. Les manifestations observées et les résultats obtenus ont été analysés en se basant sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu par la diffusion / réaction aux interfaces.

Influence des paramètres de mise en œuvre sur les temps de séjour d'un élastomère en micro-extrusion bi-vis

Yvong Hung, Christian Carrot, Yvan Chalamet

Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, UMR CNRS 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Jean Monnet, 23 rue de Dr. Paul Michelon, 42023 St Etienne.

Résumé : Lors de l'élaboration ou du compoundage de polymères chargés par extrusion, il est souvent fait mention de l'importance du rôle que jouent les conditions de transformation. Les propriétés finales du matériau sont intimement liées à ces conditions opératoires. En particulier, la connaissance des temps de séjour dans la zone des vis en est un paramètre essentiel pour comprendre les mécanismes thermomécaniques mis en jeu. Dans le cas précis d'un copolymère statistique de styrène et de butadiène (SBR) présentant un comportement pseudoplastique et d'une mini-extrudeuse dotée d'une fonction recirculation, des variations du temps de séjour sont observées suivant le mode de fonctionnement (recirculation transitoire, recirculation permanent, extrusion). Les variations suivent l'ordre : $t_{vis\ transitoire} < t_{vis\ extrusion} << t_{vis\ permanent}$. D'autres part, les débits volumiques associés aux temps de séjour montrent qu'ils peuvent être décrit en fonction de la vitesse des vis (N) par une loi simple prenant en compte le comportement pseudoplastique du SBR.

Mots-clé : temps de séjour, micro-extrusion bi-vis, mini-extrudeuse, SBR.

1. Introduction

L'extrusion bi-vis est un procédé de mise en œuvre largement répandu pour l'élaboration de polymères chargés [1, 2]. Les propriétés finales de ces matériaux sont intimement liées aux conditions de transformation. En particulier, la connaissance des temps de séjour dans la zone des vis est un paramètre essentiel dans la compréhension des mécanismes thermomécaniques [2, 3, 4] qui régissent la dispersion de la charge dans la matrice polymère. Malheureusement, la mesure de ces temps nécessite parfois un dispositif conséquent et difficile à mettre en place couplé à la présence d'une distribution des temps de séjour, résultant de la complexité de la géométrie des vis.

A l'échelle laboratoire, la question demeure pertinente pour les outils de micro-extrusion. Les travaux présentés ont été menés sur une matrice élastomère SBR, au moyen d'une mini-extrudeuse bi-vis. Dans la mesure où le fonctionnement de la mini-extrudeuse comprend une zone de recirculation, il est parfois nécessaire d'établir une méthode de mesure indirecte des temps de séjour dans la zone des vis, région où les contraintes de cisaillement sont les plus intenses. Le présent travail vise d'une part à décrire la méthode employée pour la mesure des temps de séjour dans la zone des vis et d'autre part, à discuter et comparer les résultats aux modèles habituellement décrits. Enfin, la mesure du temps de séjour de la matrice est une étape importante pour obtenir des données pour la caractérisation et la compréhension de la morphologie du matériau composite final.

2. Matériaux et Expériences

2.1 Matériau

La matrice utilisée est un copolymère statistique poly(styrène-co-butadiène) (SBR). Il possède une microstructure contenant 25% de styrène étoilé, ainsi que 24% de butadiène 1-2 et 50% de butadiène trans 1-4. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1: Principales caractéristiques du SBR

M_n(g/mol)	115200
M_w(g/mol)	225000
Ip	1.96
Densité	0.938
*K, n (80°C)	114600, 0.35
*K, n (100°C)	81150, 0.39

*K : consistance, n : coefficient pseudoplasticité

2.2 Extrusion

La mini-extrudeuse utilisée est un Haake Minilab II composée de vis de forme tronconique, pour le convoyage et la plastification de la matière, et d'un canal de recirculation, permettant de ré-acheminer la matière vers la zone d'alimentation. De ce fait, deux modes de fonctionnement sont proposés par l'appareillage : le mode recirculation (circuit fermé) ou le mode extrusion (circuit

ouvert). La matière est introduite par la trémie en amont de la zone des vis qui fonctionnent en mode corotative. Deux capteurs de pression (P1, P3) sont disposés dans le canal de recirculation pour la mesure de la perte de charge en mode recirculation (figure 1). Le couple, la température, la vitesse des vis et la perte de charge dans le canal de recirculation sont suivis durant le mélangeage. Le SBR est introduit dans l'extrudeuse et les expériences sont réalisées aussi bien en mode recirculation qu'en mode extrusion pour des températures de 80°C et 100°C et à 10, 40, 80 et 120 trs/min. Les mesures permettent d'accéder au temps de séjour dans la zone des vis t_{vis}.

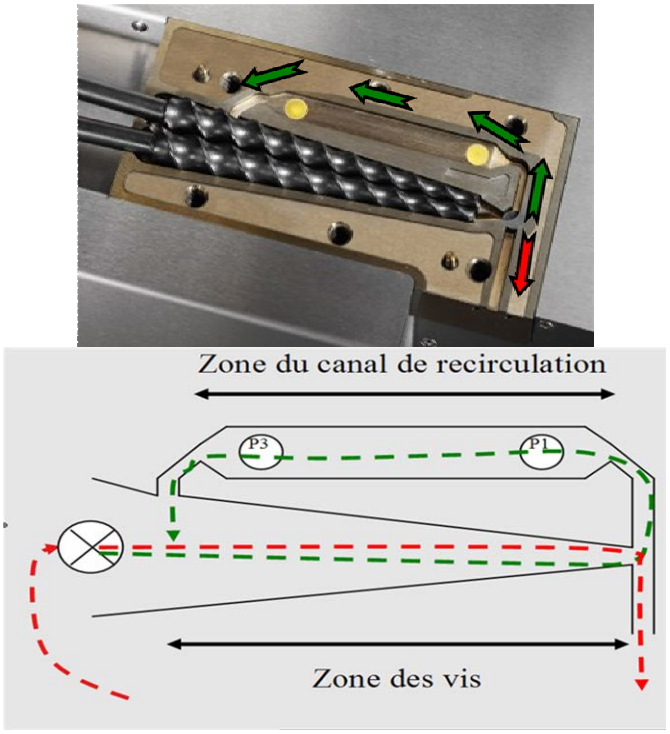


Figure 1 : Photo (haut) et schéma (bas) du dispositif Haake Minilab II.

2.3 Description des méthodes de mesure

La mesure des temps de séjour est réalisée par colorimétrie. Elle consiste à introduire un granulé coloré pendant le mélangeage et à suivre l'avancée du colorant à différents intervalles de temps. Plusieurs cas de figure sont à considérer suivant l'utilisation ou non du canal de recirculation et du régime d'écoulement considéré:

- En mode recirculation, à l'introduction de la matière, il s'établit un régime transitoire qui correspond au premier tour de circuit. En plus de la colorimétrie qui est utilisée, le front de matière peut être suivi en visualisant l'apparition des pressions en P1 et P3. La fin du cycle correspond à la stabilisation des pressions en P1 et P3 (figure 2). A partir des mesures, on obtient ainsi directement le temps de cycle transitoire $t_{cycle\ transitoire}$. Le temps de séjour dans la zone des vis $t_{vis\ transitoire}$ est obtenu en considérant le temps mis par le front de matière pour arriver au premier capteur de pression P1.

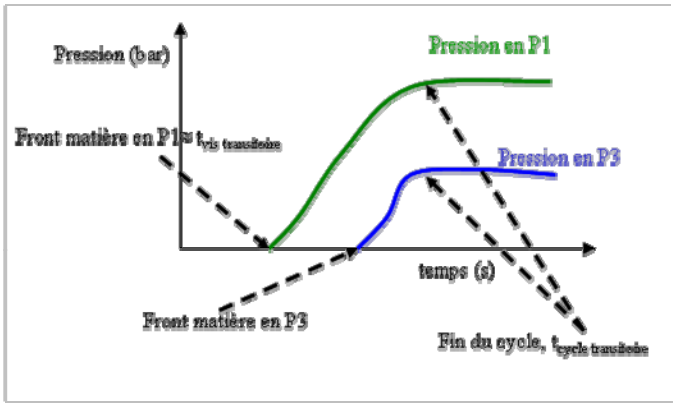


Figure 2 : Schéma descriptif de la méthode de mesure par suivi des pressions en mode recirculation et en régime transitoire.

- En mode recirculation, à partir du deuxième tour, le régime permanent s'établit et les temps sont mesurés par colorimétrie. On accède directement au temps du cycle permanent $t_{cycle\ permanent}$. Par contre, il n'est pas possible directement de mesurer le temps dans la zone des vis $t_{vis\ permanent}$. Pour ce faire, on considère dans le canal de recirculation entre les capteurs de pression P1 et P3 un écoulement de type plaque parallèle. Le SBR possède un comportement pseudoplastique qui peut être décrit par la loi (1).

$$\eta = K.\dot{\gamma}^{(n-1)} \qquad (1)$$

Dans ces conditions, la relation entre le débit Q et la perte de charge ΔP (figure 3) d'une part (2) et le débit Q et le temps passée par la matière dans le canal de recirculation d'autre part (3) s'écrivent de la manière suivante :

$$Q = \frac{n}{2n+1}.W.H.(\frac{\Delta P}{K.L})^{\frac{1}{n}}.(\frac{H}{2})^{\frac{n+1}{n}} \qquad (2)$$

$$t_{canal\ permanent} = Q/Vol._{canal\ permanent} \qquad (3)$$

W, H, L représente respectivement la largeur, la hauteur et la longueur du canal. On en déduit par suite le temps de séjour dans la zone des vis par la relation (4).

$$t_{vis\ permanent} = t_{cycle\ permanent} - t_{canal\ permanent} \qquad (4)$$

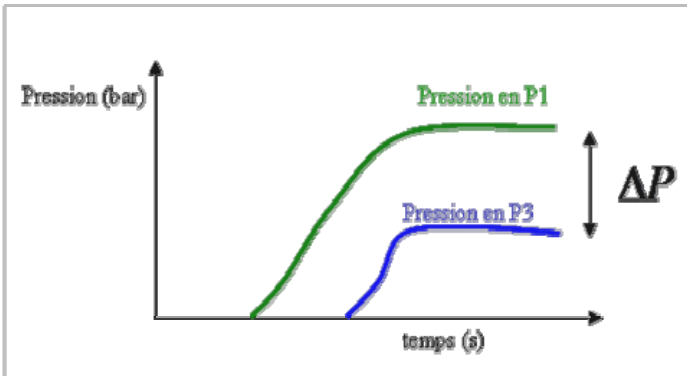


Figure 3 : Evolution de la perte de charge ΔP en fonction du temps en mode recirculation.

- En mode extrusion, la matière qui sort de la filière est réintroduite dans l'extrudeuse. Une fois que le régime permanent s'établit, ce qui s'accompagne de la stabilisation du couple, le colorant est introduit et la mesure peut démarrer pour mesurer le temps $t_{vis\ extrusion}$ mis par le colorant pour sortir par la filière (figure 4).

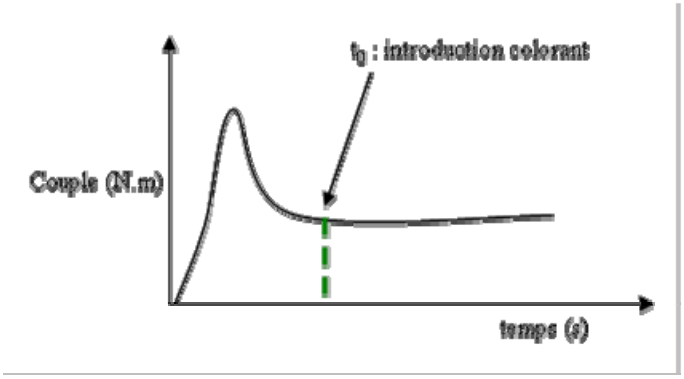


Figure 4 : Schéma descriptif de la mesure du temps de séjour en mode extrusion/permanent.

3. Résultats et discussion

3.1 Temps de séjours

Les figures 5 et 7 présentent les temps de séjour dans la zone des vis en fonction de la vitesse des vis pour les différents cas possibles énumérés précédemment. Quelque soit le mode et le régime étudié, on observe une dépendance du temps de séjour avec la température. D'autre part, de manière générale et indépendamment de la température, on peut classer les temps de séjour dans l'ordre croissant suivant : $t_{vis\ transitoire} < t_{vis\ extrusion} << t_{vis\ permanent}$. Cette tendance s'explique car en régime recirculatoire transitoire, l'alimentation se fait de manière externe (introduction par l'expérimentateur) et est par conséquent forcée. La même interprétation peut être utilisée pour expliquer les valeurs obtenues en mode extrusion, où le SBR qui sort de la filière est réintroduit de manière manuel. Dans le cas du mode recirculation en régime permanent, le système s'alimente de façon autonome sans apport extérieur.

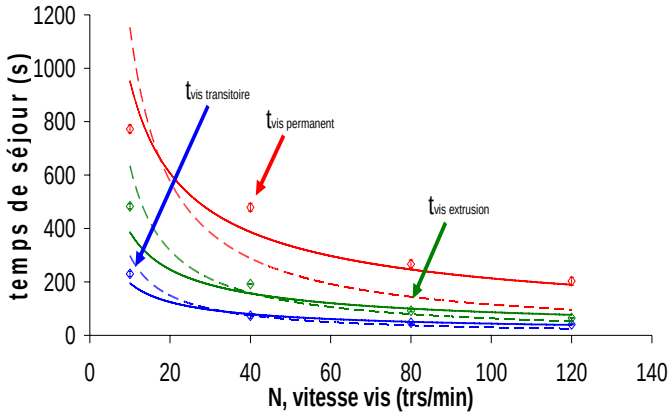


Figure 5 : Temps de séjour dans la zone des vis de la matrice SBR à 80°C en fonction de la vitesse des vis pour les différents modes : recirculation en régime transitoire (bleue), recirculation en régime permanent (rouge), extrusion en régime permanent (verte). Comparaison avec une loi de type $t=\alpha^{-1}.N^{-1}$ (---) et une loi de type $t=\alpha^{-1}.N^{-(1-n)}$ (—).

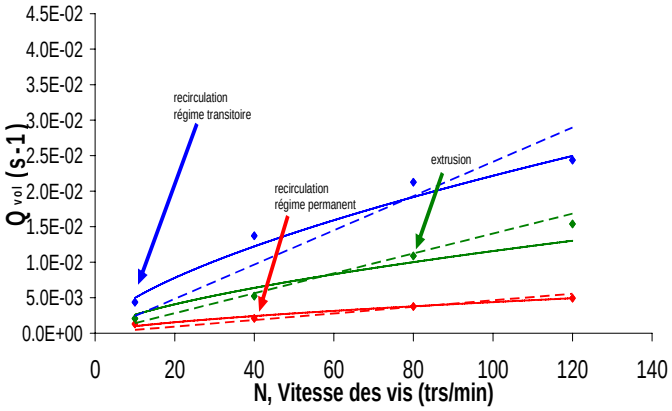


Figure 6 : Débit volumique de la matrice SBR à 80°C en fonction de la vitesse des vis pour les différents modes : recirculation en régime transitoire (bleue), recirculation en régime permanent (rouge), extrusion en régime permanent (verte). Comparaison avec une loi de type $Q_{vol.}=\alpha.N$ (---) et une loi de type $Q_{vol.}=\alpha.N^{(1-n)}$ (—).

3.1 Débits associés

Il est habituellement admis qu'en extrusion dans le cas d'un matériau newtonien, le débit Q, la vitesse des vis N et la perte de charge $\partial P/\partial z$ sont reliés par une loi de type Maddock :

$$Q = \alpha.N - \frac{\beta}{\eta(N)}.\frac{\partial P}{\partial z} \qquad (3)$$

Où α et β sont des coefficients qui dépendent uniquement de la géométrie des vis et η correspond à la viscosité

newtonienne. Lorsque le matériau est considéré comme pseudoplastique comme c'est le cas du SBR, il est nécessaire de prendre en compte la dépendance de la viscosité η par rapport au gradient de cisaillement et précisément la vitesse des vis N. Parler de temps de séjours ou de débit revenant au même par la relation débit=volume/temps, il est beaucoup plus aisé et intuitif de comparer les débits plutôt que les temps de séjour. Par conséquent, à partir des mesures obtenues, on compare les débits volumiques (1/temps de séjour) à deux modèles théoriques simples de type :

$$Q_{vol} = \frac{1}{temps\ de\ séjour} = \alpha.N \qquad (4)$$

$$Q_{vol} = \frac{1}{temps\ de\ séjour} = \alpha.N^{(1-n)} \qquad (5)$$

L'équation (4) traduit une dépendance linéaire du débit avec la vitesse des vis N, tandis que la relation (5) prend en compte le comportement pseudoplastique de la matrice SBR avec le coefficient de pseudoplasticité n. Les figures 6 et 8 montrent que le modèle dit pseudoplastique est le plus cohérent pour décrire les valeurs observées expérimentalement.

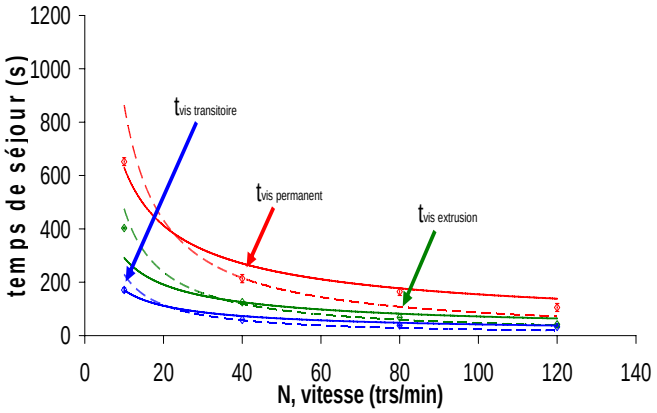


Figure 7 : Temps de séjour dans la zone des vis de la matrice SBR à 80°C en fonction de la vitesse des vis pour les différents modes : recirculation en régime transitoire (bleue), recirculation en régime permanent (rouge), extrusion en régime permanent (verte). Modélisation par une loi de type $t=\alpha^{-1}.N^{-1}$ (---) et par une loi de type $t=\alpha^{-1}.N^{-(1-n)}$ (—).

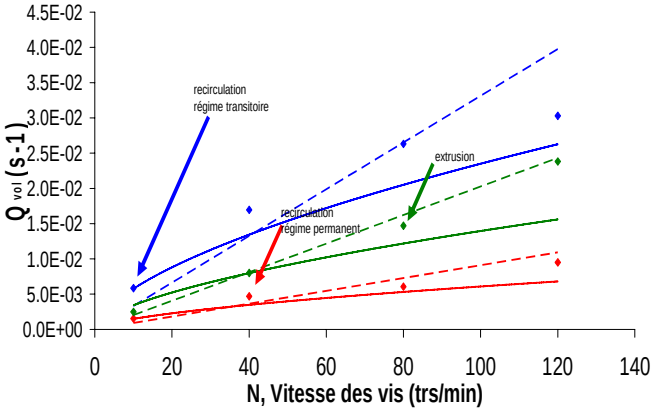


Figure 8 : Débit volumique de la matrice SBR à 100°C en fonction de la vitesse des vis pour les différents modes : recirculation en régime transitoire (bleue), recirculation en régime permanent (rouge), extrusion en régime permanent (verte). Comparaison avec une loi de type $Q_{vol.}=\alpha.N$ (---) et une loi de type $Q_{vol.}=\alpha.N^{(1-n)}$ (—).

4. Conclusion

Dans l'élaboration par extrusion des matériaux polymères chargés, les valeurs des temps de séjours sont une donnée clé pour la bonne compréhension des mécanismes thermomécaniques. Les mesures des temps de séjour de la matrice SBR au moyen de la Minilab II par colorimétrie et par suivi des pressions ont permis de mettre en évidence des distinctions suivant le mode d'extrusion et le régime considéré. Ainsi, les résultats montrent le classement suivant : $t_{vis\ transitoire} < t_{vis\ extrusion} << t_{vis\ permanent}$. La comparaison entre les valeurs de débits volumiques associés aux temps de séjour avec des solutions inspirés du modèle de Maddock montre que c'est le modèle pseudoplastique qui se rapproche le plus des valeurs expérimentales. L'ensemble des résultats présentés dans ces travaux rentre dans le processus pour l'élaboration et la caractérisation d'un matériau SBR chargé phosphate de zirconium (ZrP) lamellaire pour des applications barrière pour le domaine pneumatique.

Partenaires

Pôle de compétitivité Axelera
CNRS
MFP Michelin
Rhodia

Références

[1] Hasegawa, N. et al., *Polymer*, 44 (2003), 2933–2937
[2] Dennis, H.R. et al., *Polymer*, 42 (2001), 9513-9522
[3] Cho, J.W. et al., *Polymer*, 42 (2001), 1083-1094
[4] Russo, G.M. et al., *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007), 1925-1933

Etalement d'un liquide réactif dans un cylindre en rotation monoaxiale

J. Viale[1], F. Nony[1], Ph. Mazabraud[1], J-F, Gérard[2]

1. *Laboratoire de Synthèse et transformation des Polymères, CEA Le Ripault, 37260 Monts*
2. *Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, INSA Lyon, 69621 Villeurbanne*

Souhait : Communication par affiche

Mots-clé : chemiorhéologie, polymères thermodurcissables, rotomoulage réactif, étalement liquide

Résumé :

Dans le cadre de la compréhension du procédé de rotomoulage réactif, une étape essentielle est la compréhension de la répartition de la matière. Intuitivement on comprend que la viscosité joue un rôle crucial dans l'épaisseur de matière qui pourra être stabilisée sur la paroi du moule. Des études précédentes ont établi une relation entre la viscosité et l'épaisseur de matière répartie sur les parois du moule dépendante de la géométrie du moule, la vitesse de rotation et les caractéristiques du fluide[1-4].

$$d = \sqrt{\frac{\eta\omega}{\rho g R}}$$ Équation 1

Cependant ces études étaient appliquées à des fluides non réactifs. Le travail présenté correspond à l'étude de l'étalement d'un système thermodurcissable évolutif placé dans un cylindre en rotation monoaxiale. Le système étudié est un polyuréthane dont la viscosité initiale est de 800 Pa.s à 25°C. Il en résulte que l'épaisseur de matière répartie dans les premiers tours est non négligeable (d > 1mm). Ceci permet d'introduire une quantité de matière suffisante pour obtenir une évolution sensible de l'épaisseur de matière répartie au cours du temps. Le paramètre suivi est l'angle entre le front de matière et la verticale (Figure 1).

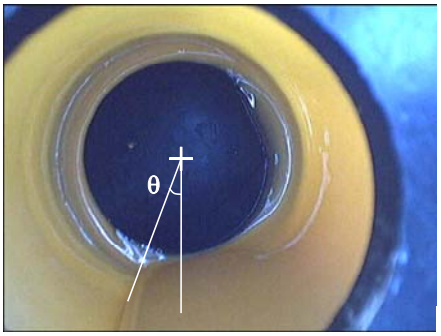


Figure 1 : traitement d'image pour analyse de l'évolution du front de matière

Les travaux ont permis de remonter jusqu'à l'épaisseur de matière et de corréler cette analyse à des études de temps de gel par rhéologie dynamique. Le comportement de la résine dans ces conditions permet également de visualiser les causes principales de défauts tels que les hydrocysts ou les amas de matière localisés.

Références :

1. Dieber, J.A. and R.L. Cerro, *Viscous flow with a free surface inside a horizontal rotating* Ind. Eng. Chem. Fundam., 1976. 15: p. 102 - 110.
2. Fomin, S., *Three Regimes of Non-Newtonian Rimming Flow.* J. of Fluids Eng., 2006. 128: p. 107-112.
3. Evans, P.L., L.W. Schwartz, and R.V. Roy, *Three-dimensional solutions for coating flow on a rotating horizontal cylinder: Theory and experiment.* Physics of Fluids, 2005. 17(072102): p. 1-19.
4. Jin, B. and A. Acrivos, *Rimming flows with an axially varying viscosity.* Physics of Fluids, 2004. 16(3): p. 633-640.

Chemiorhéologie anisotherme et diagramme CHT appliquée à la compréhension du procédé de rotomoulage réactif

J. Viale[1], F. Nony[1], Ph. Mazabraud[1], J-F, Gérard[2]

1. *Laboratoire de Synthèse et transformation des Polymères, CEA Le Ripault, 37260 Monts*
2. *Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, INSA Lyon, 69621 Villeurbanne*

Souhait : Communication Orale

Mots-clé : chemiorhéologie, diagramme CHT, polymères thermodurcissables, rotomoulage réactif

Résumé :

Le rotomoulage réactif, par son application dans le stockage de l'hydrogène pour le développement durable, motive de nombreux travaux actuellement. La compréhension de la transformation d'un système réactif au cours d'un cycle de rotomoulage est un problème complexe. Les études précédentes font état d'établissement de diagramme de phase isotherme type TTT (Temperature – Time – Transformation)[1]. Ces travaux qui permettent de cartographier l'état du matériau sont exploitables uniquement dans le cas d'une transformation isotherme. Or du fait de l'exothermie de la réaction de polymérisation, le système peut subir des rampes de température allant jusqu'à 20°C/min. L'hypothèse isotherme n'est plus vérifiée. Des travaux précédents ont montré la possibilité de réaliser un diagramme similaire mais correspondant à des transformations ayant lieu au cours de chauffage continu ou diagramme CHT (Continuous Heating Transformation)[2]. Cependant les rampes alors appliquées étaient comprises entre 0.001°C/min et 1°C/min. Le raisonnement a donc été transposé à des rampes de températures plus élevées comprises entre 1°C/min et 20°C/min. Le temps de gel ne peut plus être défini comme le croisement des tan δ, car la démonstration n'est valable que dans des cas isothermes[3]. On définit alors un temps de gel et une température de gel à partir du croisement des modules de conservation et de perte qui ne dépend pas de l'histoire thermique du matériau. La réalisation de tels diagrammes a également été enrichie par des courbes d'isoviscosité, véritables lignes de niveau de l'évolution du système réactif. Les résultats présentés portent sur deux systèmes réactifs : un système polyuréthane et un système polyépoxyde. Finalement ces travaux sont corrélés à des études existantes sur l'étalement de fluides dans un cylindre en rotation monoaxiale[4]. Il est alors possible de prédire l'épaisseur de matière pouvant être stabilisée à la surface du moule à chaque pas de temps dans des conditions réelles de transformations.

Références :

1. Mounif, E., V. Bellenger, and A. Tcharkhtchi, *Time-Temperature-Transformation (TTT) Diagram of the Isothermal Crosslinking of an Epoxy/Amine System: Curing Kinetics and Chemorheology.* J. App. Polym. Sci., 2008. **108**: p. 2908 - 2916.
2. Wisanrakkit, G. and J.K. Gillham, *Continuous Heating Transformation (CHT) Cure Diagram of an Aromatic Amine/Epoxy System at Constant Heating Rates.* J. App. Polym. Sci., 1991. **42**: p. 2453 - 2463.
3. Winter, H.H. and F. Chambon, *Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point.* Journal of Rheology, 1986. **30**(2): p. 367 - 382.
4. Dieber, J.A. and R.L. Cerro, *Viscous flow with a free surface inside a horizontal rotating* Ind. Eng. Chem. Fundam., 1976. **15**: p. 102 - 110.

Onset of elastic instabilities in micro-channels flows

D. Broboana, C. M. Balan and C. Balan

Romanian Society of Rheology, Politehnica University, REOROM Group
Splaiul Independentei 313, 060042 Bucharest, Romania

Résumé : L'étude est consacrée à des recherches expérimentales et des simulations numériques des structures tourbillonnaires à la jonction du Y des micro-canaux. L'objectif des travaux est de déterminer la concentration critique de polyacrylamide dans l'eau pour le déclenchement d'instabilités élastiques, qui peut affecter la dynamique de l'écoulement dans les micro-canaux testés. L'un des objectifs principaux de la présente étude est de mesurer et interpréter la relaxation de l'effort normal immédiatement après la cessation de l'écoulement. Les expériences sont réalisées avec un système optique spécial conçu basé sur un système µPIV, le canal a une section de 700×700 µm et le nombre de Reynolds est testé la gamme $Re \in [10, 100]$.

Mots-clé : Viscoélasticité, micro-canal, visualisation, la relaxation de l'effort), technique de µPIV

1. Introduction

The study is dedicated to the experimental investigations and numerical simulations of the vortical structures at the junction of a micro-channel symmetric Y-geometry. The final goal of the work is to determine the critical concentration of polyacrylamide in water for the onset of elastic instabilities, which may affect the flow dynamics within the tested micro-channel. One main aim of the present paper is to measure and interpret the relaxation of normal stress immediately after the cessation of the flow. The experiments are performed with special designed optical setup based on a µPIV system; the channel has square section of 700×700 µm and the tested Reynolds numbers (corresponding to water) are in the range $Re \in [10, 100]$, see for details [1].

2. Micro-channel visualization

The present micro-channel flow visualizations are based on two classical procedures: (i) direct microscopic imaging of the flow pattern (the test fluid being mixed with color die), (ii) measurements of the velocity profile using a micro-PIV set-up from DANTEC (the test fluid is enriched with special PIV particles of 1 µm diameter).

Corresponding 3D numerical solutions for Newtonian liquids, obtained using FLUENT code, are founded very consistent with experiments for all investigated flow rates and flow configurations, see Fig. 1.

The Y-bifurcation has only one opened branch, so a 3D vortex structure is obtained at any *Re* number in the immediately vicinity of the junction, a series of vortices being present along the close branch, Fig. 2.

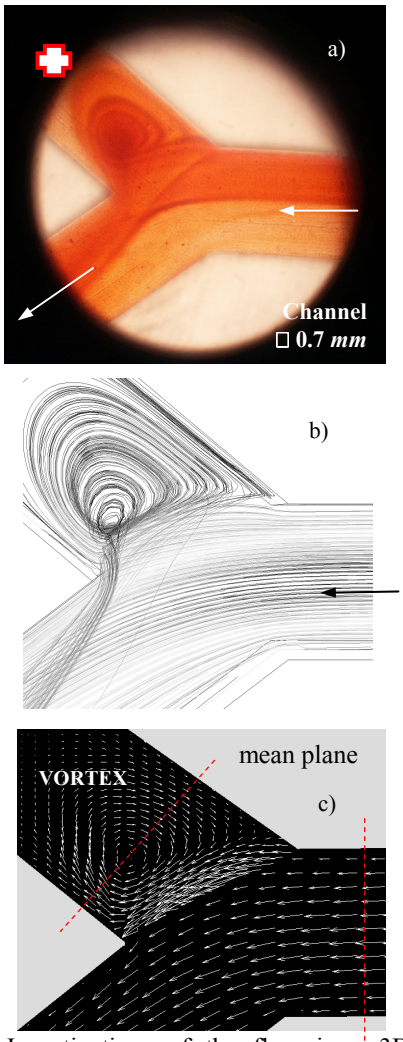


Figure 1. Investigations of the flow in a 3D bifurcation; a) Visualization, b) Numerical simulation, c) µPIV measurements (flow rate velocity – V ≅ 0.12 *m/s*).

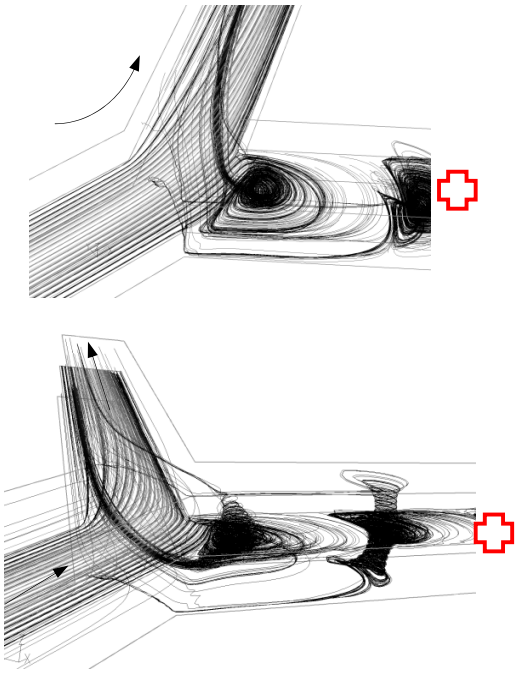


Figure 2. Steady vortical structures in the closed branch of the micro-channel (numerical simulation at *Re* = 100).

Numerical solutions offer detailed description of the flow kinematics and dynamics. In particular, we can obtain the stresses distribution in the area of the junction, an important and relevant information (not easy to be measured) for practical applications, see Fig. 3.

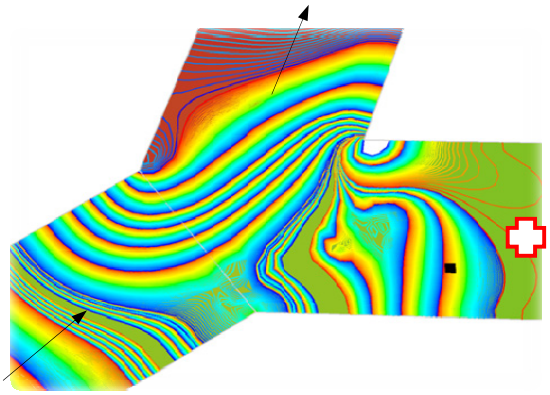


Figure 3. Iso-pressure pattern at *Re* = 100 (median plane).

Qualitative microscopic investigations corroborated with quantitative μPIV measurements is today a common technique to characterize the flow field in microchannels of different configurations and imposed working conditions, [3], [6]. In Fig. 4 is shown a detailed picture of the bifurcation. In Fig. 5 are presented the measured velocity distributions by μPIV, at the entrance section E-E, and the corresponding classical analytical solutions for a Poiseuille laminar flow in pipe with square section.

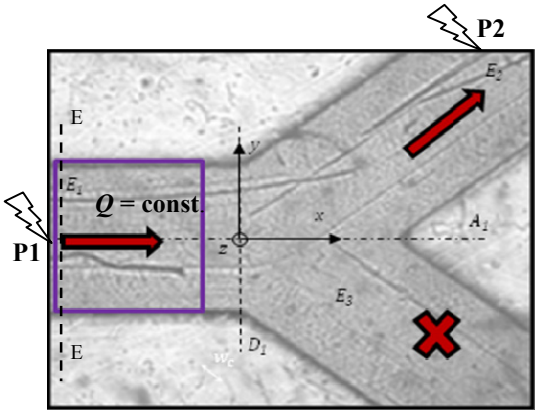


Figure 4. Microscopic view of the Y-bifurcation. The pressure difference (P1 – P2) is measured at constant flow rate (*Q*).

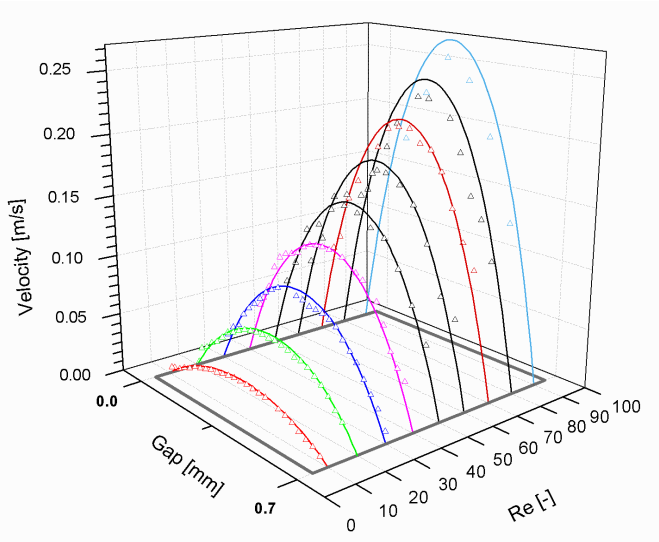


Figure 5. Computed (line) and measured velocity distributions (points) in section E-E from Fig. 4 (water is used as test fluid).

One conclude that our measuring procedure, flow visualizations techniques and numerical simulations give a real picture of the phenomena.

The samples used in experiments are Newtonian test fluids (solutions of glycerin in water at concentrations start from 0% to 80%) and viscoelastic polymer solutions (polyacrylamide of 18 mil. g/mol molecular mass, with narrow distribution, mixed with water in different concentrations between up to 1000 ppm). The obtained polymer solutions disclose viscoelastic behavior with a well defined rheology (in the absence of evaporation), [2]. At concentrations beyond 300 ppm, the viscosity of polymer solutions have a pronounced shear thinning character (n = 0.2 and a = 1 in the Carreau-Yasuda model), Fig. 6, and the elasticity is present by measurable

elastic modulus ($G' > 0.1$ Pa) at oscillatory frequency in the range $\omega > 0.1$ [1/s], see for details [2].

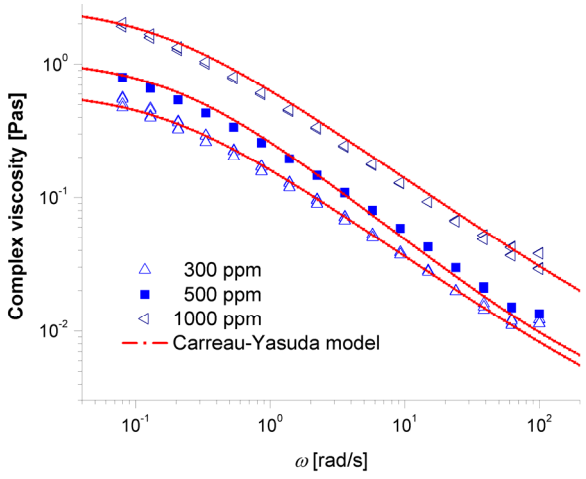


Figure 6. Viscosity functions of polyacrylamide solutions used as samples in the present tests.

The experiments are performed with constant flow rate, imposed through the channel by a syringe pump in the range of 420 – 4200 $\mu l/min$ (the maximum flow rate corresponds to $Re \cong 100$ in case of water).

3. Normal stress relaxation

The goal of the present investigation is to put in evidence the differences between the Newtonian and viscoelastic behavior. The velocity field in steady flow, beside the known "flattening" of velocity distribution in the center of the channel for shear thinning liquids, do not bring additional information, especially if you aim to observe the very first presence of elasticity. Therefore, we focus the investigation either to the evolution of vortex topology within the close branch, [1 - 2], or to measuring the pressure differences in unsteady flows, results which are shown and discussed in this paragraph.

The experimental procedure is based on the hypothesis that presence of elasticity in a Newtonian liquid generates a normal stress relaxation at the cessation of the Poiseuille flow. A constant flow rate is imposed at the entrance in channel configuration (step input) and it is waiting until a steady velocity distribution is recorded in the area of the junction. Then, suddenly, the inlet flow rate tap is disconnected. Therefore, from that moment, the relative pressure at the entrance of the channel (located upstream at 20 mm from section E-E from Fig. 4) is zero. The normal stresses differences between P1 and P2 (Fig. 4) is continuously measured with a very sensitive pressure transducer. Some of the results are shown in Fig. 7 and Fig. 8.

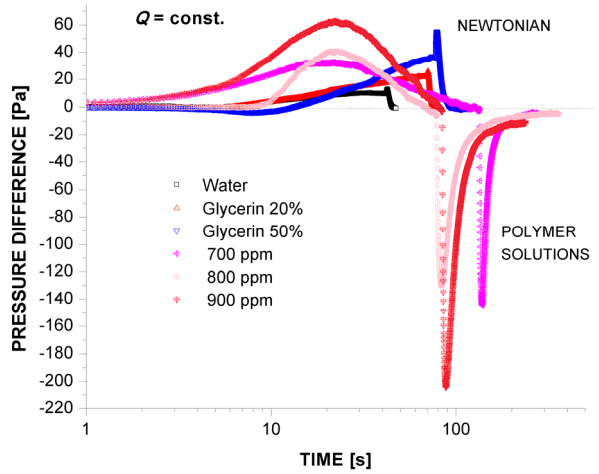


Figure 7. Time variation of pressure differences for the Newtonian fluids and polymer solutions, at initial constant flow rate Q = 2100 $\mu l/min$.

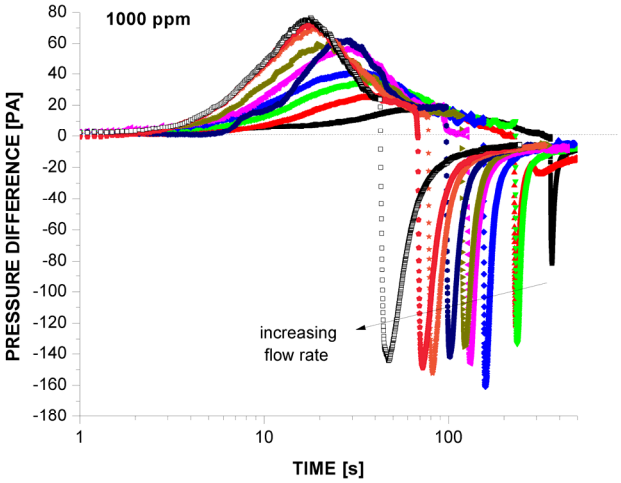


Figure 8. Time variation of pressure differences as function of flow rate (1000 ppm polymer solution).

The results disclose major differences between the Newtonian cases and the answer of the tested polymer solutions. The pure viscous liquids achieve relatively fast a steady pressure difference, which drops to zero (in ≈ 10 s), after the influx is suddenly disconnected, see Fig. 7 and Fig. 9.a.

The viscoelastic dynamics offer a total different picture. First, we do not record a well defined steady state during the investigated period. The measured pressure difference, ΔP_m = P1 – P2 (Fig.4), is increasing to a maximum and then decreasing to a small value, even if the flow rate is maintained constant. The imposing of zero input pressure generated an "inverse flow" within the channel,

which corresponds to a sharp measured negative ΔP_m followed by a non-monotonic relaxation to zero, see Fig. 8 and Fig. 9.b.

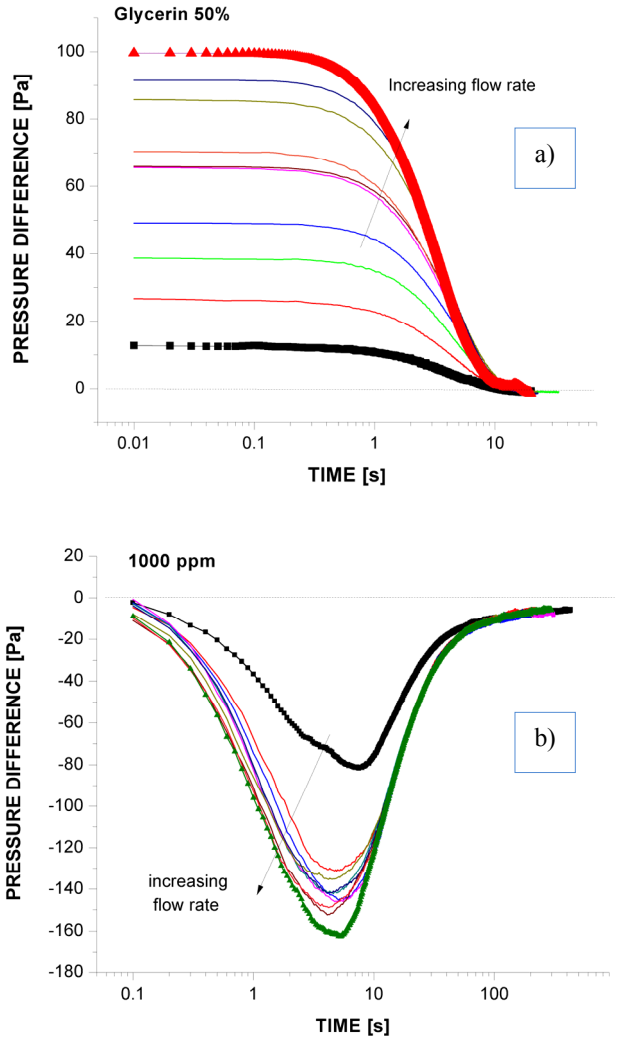


Figure 9. Pressure relaxation as function of flow rate: a) Newtonian fluid (viscosity 5.5 mPas): monotonic relaxation; b) Polymer solution (1000 ppm concentration; all curves from Fig. 8 were shifted to the same origin at the onset of relaxation process): non-monotonic relaxation associated to "inverse" flow.

4. Final remarks

Microchannel hydrodynamics is a very actual topic of research due to the numerous Lab-on-Chip applications, [6]. The latest published papers covers many investigations of very different transported fluids, but only few studies are dedicated to the effects induced by the presence of elasticity, [4]. The present work is concerned with the study of normal stress relaxation which follow the cessation of Poiseuille flow.

In viscoelastic fluids the transitory flow regimes are longer and the relaxation process is always present (proportional to the relaxation time).

On the other hand, the differences against Newtonian behavior can be explained if elasticity contribution is taken into consideration in the measured pressure difference, [5]. Actually, ΔP_m records not only the pressure difference proportional to the flow rate (Δp), but also the local contribution of elasticity through the first normal stresses differences N_1 or N_2 (if a difference between the local rates from the two measuring points is present), i.e. $\Delta P_m = \Delta p - aN_1$, where a is an experimental constant.

The two contributions of elasticity, associated to small Reynolds number ($Re < 10$), generate the non-monotony in time variation of ΔP_m under constant input flow rate, the onset of reverse flow at P1 = 0 and the negative recorded pressure difference during relaxation. At this stage of our work it is not possible to establish which phenomena is dominant.

The further investigations are focused to much lower polymer concentrations hydrodynamics (< 200 ppm), in order to establish the very first concentration which change qualitatively the measured pressure difference.

It is of interest to find that critical concentration of polymer which induces: (i) modifications of the flow dynamics in vicinity of the bifurcation, respectively (ii) changes in the "normal topology" of vortical structures – phenomena called "elastic instability".

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial contribution of MRTN-CT-2005-019601 Marie Curie PolyCerNet project. Part of the research of Drd. Catalin Mihai Balan was supported by BD - CNCSIS grant.

References

[1] Balan, C.M., Broboana, D., Balan, C. *Mixing process of immiscible fluids in micro-channels.* in CMFF'09, Budapest, 427-434 (2009).

[2] Calin, A. *Modeling the flow of polymeric fluids in complex geometries.* PhD Thesis, Politehnica University, Bucharest, Romania (2008).

[3] Fujisawa, N., et al. Pressure field evaluation in micro-channel junction flows through μPIV measurement. *Microfluid Nanofluid*, 2, 447-453 (2006).

[4] Gan, H.Y., et al. Efficient mixing of viscoelastic fluids in a microchannel at low Reynolds number. *Microfluid Nanofluid*, 3, 101-108 (2007).

[5] Huilgol, R.R., Phan-Thien, N. Recent advanced in the continuum mechanics of viscoelastic liquids. *Int. J. Eng. Sci.* 24(2) – special issue (1986).

[6] Squires, T., Quake, S. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Modern Phys.,* 77, 977-1026 (2005).

Résolution numérique des modèles de théorie cinétique des polymères fondus

M. Normandin[1], F. Chinesta[2], A. Ammar[1]

[1] *Laboratoire de Rhéologie, UJF-INPG-CNRS*
1301 rue de la piscine, BP 53 Domaine universitaire
38041 Grenoble Cedex 9, France
Normandin@ujf-grenoble.fr ; Amine.Ammar@ujf-grenoble.fr

[2] *EADS Corporate International Chair*
Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noe, BP 92101
44321 Nantes cedex 3
Francisco.Chinesta@ec-nantes.fr

Résumé : Dans ce travail nous nous intéressons aux modèles de théorie cinétique des polymères fondus. Les mécanismes de réptation, relaxation et les modèles de tubes ont fait l'objet de plusieurs travaux initiés en particulier par P. G. DeGennes. Ces travaux ont ensuite donné lieu à des modèles qui décrivent la chaîne comme un espace probabiliste associant l'espace de configuration d'orientation d'un segment de tube avec l'espace curviligne décrivant le contour de la chaîne. Le modèle de Doi & Edwards est l'un des premiers modèles que nous allons considérer comme exemple dans ce travail.
Un intérêt particulier sera porté sur la résolution et la représentation de la solution de l'équation de Fokker-Planck sur un espace probabiliste résultant de l'association de la sphère unité et du segment unitaire (décrivant le contour de la chaîne) par la technique PGD (Proper Generalized Decomposition). Cette technique consiste à chercher la solution comme somme de produits tensoriels de fonctions sur chacun des sous espaces de façon adaptative : en alternant une étape de projection et une étape d'enrichissement sans a priori d'information sur ces fonctions.
Pour exploiter au maximum les capacités de la technique de décomposition tensorielle nous proposons dans un second temps de considérer une nouvelle direction de l'espace de résolution : celle du gradient de vitesses de l'écoulement. De cette façon un seul calcul sur l'espace global formé de l'orientation, l'abscisse curviligne et l'amplitude du gradient de vitesses permet d'accéder directement à la courbe de réponse rhéologique.

Mots-clé : Polymères fondus, théorie cinétique, Fokker-Planck, Proper Generalized Decomposition.

1. Introduction : Théorie cinétique des polymères fondus

Dans divers procédés de mise en forme des polymères (injection, extrusion, ...) le polymère se présente à l'état fondu. Une grande variété de modèles moléculaires décrivant le comportement du polymère à l'état fondu utilisent le concept de la reptation. Ce concept a été introduit initialement par P. G. DeGennes [1] en proposant un modèle de tube (vision topologique de l'action du voisinage d'une macromolécule) dans lequel la chaîne effectue son mouvement. Ce mouvement est responsable du comportement viscoélastique.
L'un des premiers modèles utilisant ce concept est le modèle de Doi & Edwards [2]. Celui ci suppose que le tube subit une déformation affine lors de l'écoulement et néglige tout les phénomènes relatifs à l'extension de la chaîne ou au recouvrement (Convective Constraint Release). Selon ces hypothèses, la dynamique en orientation de chaque segment est décrite par :

$$\dot{\underline{u}} = \underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,\underline{v} \,.\underline{u} - (\underline{u}^T \,.\underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,\underline{v} \,.\underline{u})\,\underline{u} \qquad (1)$$

où $\underline{u}$ est le vecteur unitaire qui décrit l'orientation du segment de tube et $\underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,\underline{v}$ le gradient de vitesses de l'écoulement. Soit par ailleurs '*s*' la position curviligne du segment dans le tube (*s*= 0 et *s*= 1 désignent alors les extrémités de la chaîne). On peut alors définir la fonction de distribution Ψ telle que $\Psi d\underline{u} ds$ représente la probabilité pour qu'un segment d'abscisse comprise dans [*s*, *s* + *ds*] soit orienté dans l'intervalle [$\underline{u}$, $\underline{u}$ + $d\,\underline{u}$]. Il en résulte alors que l'espace des configurations soit définit par $\Omega = S(0, 1) \times [0, 1]$, où $S(0, 1)$ est la surface de la sphère unité centrée à l'origine. Un exemple de représentation de cette fonction est donné dans les figures 1 et 2. L'équation de Fokker-Planck associée au modèle de Doi & Edwards est alors l'équation de convection diffusion donnée par

$$\frac{d\Psi}{dt} = -\frac{\partial}{\partial \underline{u}}\left(\Psi \dot{\underline{u}}\right) + \frac{\partial}{\partial s}\left(D\frac{\partial \Psi}{\partial s}\right) \qquad (2)$$

où d/dt est la dérivée matérielle, $1/D$ est un temps de relaxation caractéristique de la durée de l'appartenance

d'une chaîne à un tube. La résolution d'une telle équation est assujettie à une condition de frontière d'orientation isotrope aux extrémités de la chaîne

$$\Psi = \frac{1}{4\pi} \text{ à } s = 0 \text{ et } s = 1 \qquad (3)$$

et également à une condition de normalité précisant que l'intégrale de la fonction de distribution est unitaire.
Connaissant la fonction de distribution nous pouvons alors obtenir la contribution du polymère dans les équations de la cinématique via le tenseur de contraintes microscopiques calculé par :

$$\underline{\underline{\tau}}_{micro} = G\int_{\Omega_s}\left(\int_{\Omega_u}\Psi(\underline{u},s)\,(\underline{u}\otimes\underline{u})\;d\underline{u}\right)ds \qquad (4)$$

où G est le module élastique.
Il existe plusieurs autres modèles de la littérature (voir [3] par exemple) qui ont enrichit cette vision originale par d'autres mécanismes (double reptation, étirement de la chaîne, ...), mais d'un point de vue mathématique la nature du problème et les espaces de résolution restent les mêmes. Pour cela nous allons maintenir dans la suite ce modèle pour illustrer (à titre académique) sa résolution numérique dans des conditions stationnaires pour un champ de gradient de cisaillement connu ou non.

2. Technique de résolution

Soient les opérateurs $\mathbf{K}$ et $\mathbf{\Lambda}$ relatifs respectivement aux espaces d'orientation Ω_u (la surface de la sphère unité) et Ω_s (le segment linéaire [0,1]).
L'équation de Fokker-Planck peut alors se réécrire en régime stationnaire avec :

$$\mathbf{K}\left(\Psi(u,s)\right)+\mathbf{L}\left(\Psi(u,s)\right)=0 \qquad (5)$$

avec

$$\mathbf{K}\left(\Psi(u,s)\right)=\frac{\partial}{\partial\underline{u}}\left(\Psi\left[\underline{\underline{\text{grad}}}\,\underline{v}\,.\underline{u}-(\underline{u}^T.\underline{\underline{\text{grad}}}\,\underline{v}\,.\underline{u})\,\underline{u}\right]\right)$$

et

$$\mathbf{L}\left(\Psi(u,s)\right)=-\frac{\partial}{\partial s}\left(D\frac{\partial\Psi}{\partial s}\right)$$

La résolution de cette équation sur l'espace $\Omega = \Omega_u x \Omega_s$ pourrait être coûteuse en terme de DDL par les techniques déterministes qui maillent complètement ce domaine. L'utilisation de la technique PGD (introduite initialement pour les suspensions de polymères dans [4] et [5] et appliquée pour les polymères fondus dans [6]) consiste à chercher la solution de ce problème comme une série de produits tensoriels de fonctions sur Ω_u et Ω_s qui converge vers la solution.

$$\Psi(u,s)=\sum_{i=1}^{n}\alpha^i F^i(u)G^i(s) \qquad (6)$$

La construction de cette solution utilise de façon adaptative deux étapes : une étape de projection et une étape d'enrichissement. Dans l'étape de projection il s'agit de trouver le meilleur jeu de coefficients alpha associés aux fonctions $F^1,G^1,\cdots,F^n,G^n$. Dans l'étape d'enrichissement il s'agit d'enrichir le résultat avec le meilleur couple $R(u),\,S(s)$ satisfaisant la formulation variationnelle de l'équation

$$\Psi(u,s)=\sum_{i=1}^{n}\alpha^i F^i(u)G^i(s)+R(u)S(s) \qquad (7)$$

Afin d'illustrer la démarche nous allons définir les forme discrètes des fonctions $F^i(x)$, $G^i(y)$, $R(x)$ et $S(y)$ en utilisant une interpolation triangulaire 2D sur Ω_u et 1D sur Ω_s. Soit $\mathbf{N}$ et $\mathbf{M}$ les vecteurs contenant les fonctions de forme de chaque espace. Soit $\mathbf{F}^i$, $\mathbf{G}^i$, $\mathbf{R}$ et $\mathbf{S}$ les vecteurs contenant l'information nodale des fonctions. La formulation variationnelle du problème conduit à la construction des opérateurs suivants

$$\begin{aligned}&\mathrm{M}=\int_{\Omega_u}\mathbf{M}\mathbf{M}^T d\Omega_u, \quad \mathrm{N}=\int_{\Omega_s}\mathbf{N}\mathbf{N}^T d\Omega_s\\ &\mathrm{K}=\int_{\Omega_u}\mathbf{M}\mathbf{K}\mathbf{M}^T d\Omega_u, \quad \mathrm{L}=\int_{\Omega_s}\mathbf{N}\mathbf{L}\,\mathbf{N}^T d\Omega_s\end{aligned} \qquad (8)$$

Ces opérateurs prennent en compte l'intégration par parties pour L et la stabilisation du caractère convectif pour K.
Il en découle alors que la forme discrète du problème sous forme de produit tensoriel d'opérateurs s'écrit :

$$\left(\mathrm{K}\otimes\mathrm{N}+\mathrm{M}\otimes\mathrm{L}\right)\left[\sum_j\alpha^j\,\mathbf{F}^j\otimes\mathbf{G}^j\right]=0 \qquad (9)$$

Etape d'initialisation

Le système doit être assujetti à la condition de normalité. Une façon d'obtenir cette normalité consiste à imposer que le produit du premier couple de fonctions soit égal à la solution isotrope sur tout le domaine et à imposer pour les couples suivants (i > 1) que les $\mathbf{G}^i$ soient nuls aux frontières et que les intégrales des $\mathbf{F}^i$ s'annulent.

Etape de projection

La forme de la fonction de distribution est donnée par l'expression suivante dans laquelle les fonctions sont supposées connues

$$\Psi(u,s)=\sum_{i=1}^{n}\alpha^i\mathbf{M}^T\mathbf{F}^i\mathbf{N}^T\mathbf{G}^i \qquad (10)$$

On considère la fonction test donnée par

$$\Psi^*(u,s)=\sum_{i=1}^{n}\alpha^{i*}\mathbf{F}^{iT}\mathbf{M}\mathbf{G}^{iT}\mathbf{N} \qquad (11)$$

La formulation du problème donne alors le système suivant

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\alpha_i^* H_{ij}\alpha_j = 0 \qquad (12)$$

où

$$H_{ij} = \mathbf{F}^{iT}\mathrm{K}\mathbf{F}^j\cdot\mathbf{G}^{iT}\mathrm{N}\mathbf{G}^j + \mathbf{F}^{iT}\mathrm{M}\mathbf{F}^j\cdot\mathbf{G}^{iT}\mathrm{L}\mathbf{G}^j \qquad (13)$$

Etape d'enrichissement

Dans cette étape on cherche le nouveau couple *R* et *S* (équation 7) avec la fonction test

$$\Psi^*(u,s) = R^*(u)S(s) + R(u)S^*(s) \qquad (14)$$

qui s'écrit sous forme discrète

$$\Psi^*(u,s) = \begin{bmatrix}\mathbf{R}^{*T} & \mathbf{S}^{*T}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{N}(\mathbf{S}^T\mathbf{M})\\(\mathbf{R}^T\mathbf{N})\mathbf{M}\end{pmatrix} \qquad (15)$$

Nous pouvons considérer une stratégie de point fixe pour la résolution du système issu des équations précédentes. On a alors

- Pour un **S** connu (ou bien pour une fonction test de la forme $\Psi^*(u,s) = R^*(u)S(s)$)

$$\left(\mathrm{K}\mathbf{S}^T\mathrm{N}\mathbf{S} + \mathrm{M}\mathbf{S}^T\mathrm{L}\mathbf{S}\right)\mathbf{R} = -\sum_{i=1}^{n}\alpha^i\left(\mathrm{K}\mathbf{F}^i\mathbf{S}^T\mathrm{N}\mathbf{G}^i + \mathrm{M}\mathbf{F}^i\mathbf{S}^T\mathrm{L}\mathbf{G}^i\right) \qquad (16)$$

- Pour un **R** connu (ou bien pour une fonction test de la forme $\Psi^*(u,s) = R(u)S^*(s)$)

$$\left(\mathbf{R}^T\mathrm{K}\mathbf{R}\mathrm{N} + \mathbf{R}^T\mathrm{M}\mathbf{R}\mathrm{L}\right)\mathbf{S} = -\sum_{i=1}^{n}\alpha^i\left(\mathbf{R}^T\mathrm{K}\mathbf{F}^i\mathrm{N}\mathbf{G}^i + \mathbf{R}^T\mathrm{M}\mathbf{F}^i\mathrm{L}\mathbf{G}^i\right) \qquad (17)$$

Finalement les nouvelles fonctions $\mathbf{F}^{n+1}$ et $\mathbf{G}^{n+1}$ sont obtenues à partir de **R** et **S** selon la normalisation:

$$\mathbf{F}^{n+1} = \mathbf{R}(\mathbf{R}^T\mathrm{M}\mathbf{R})^{-\frac{1}{2}}$$
$$\mathbf{G}^{n+1} = \mathbf{S}(\mathbf{S}^T\mathrm{N}\mathbf{S})^{-\frac{1}{2}} \qquad (18)$$

Il est à noter que dans cette résolution nous avons à traiter la somme des degrés de libertés des espaces Ω_u et Ω_s et non le produit. Cela constitue un intérêt majeur de la méthode que nous allons encore exploiter dans la suite en rajoutant une dimension au problème : celle du gradient des vitesses.

3. Vers une caractérisation rhéologique rapide : une dimension supplémentaire

Nous allons pouvoir maintenant étendre le concept de la PGD avec le produit tensoriel d'opérateurs et une solution obtenue comme produit tensoriel de fonctions pour une dimension supplémentaire qui est celle des gradients de vitesses. Considérons le cas où seul le gradient de cisaillement est le paramètre qui nous intéresse. On peut alors réécrire l'opérateur **K** en fonction du gradient de cisaillement γ comme suit

$$\mathbf{K}\left(\Psi(u,s)\right) = \frac{\partial}{\partial\underline{u}}\left(\Psi\left[\underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,\underline{v}\,.\underline{u} - (\underline{u}^T.\underline{\underline{\mathrm{grad}}}\,\underline{v}\,.\underline{u})\,\underline{u}\right]\right) \qquad (19)$$

$$= \gamma\frac{\partial}{\partial\underline{u}}\left(\Psi\left[\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&0\\0&0&0\end{pmatrix}.\underline{u} - (\underline{u}^T.\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&0\\0&0&0\end{pmatrix}.\underline{u})\,\underline{u}\right]\right)$$

soit la nouvelle définition d'un nouvel opérateur K qui devient indépendant du gradient de cisaillement (c'est à dire toujours calculé pour un gradient de cisaillement unitaire)

$$\mathrm{K} = \int_{\Omega_u}\mathbf{M}\mathbf{K}\big|_{\gamma=1}\mathbf{M}^T d\Omega_u \qquad (20)$$

et soient P et Q deux nouveaux opérateurs dans la direction de γ de dimensions (*r*,*r*) avec *r* le nombre de valeurs discrètes du gradient de cisaillement dans lesquelles nous souhaitons avoir la réponse rhéologique. Ces opérateurs sont donnés par

$$\mathrm{P} = \begin{pmatrix}\gamma_1&0&0\\0&\ddots&0\\0&0&\gamma_r\end{pmatrix}$$
$$\mathrm{Q} = \begin{pmatrix}1&0&0\\0&\ddots&0\\0&0&1\end{pmatrix}_{(r,r)} \qquad (21)$$

Il en découle alors que la forme tensorielle du problème soit donnée par

$$\left(\mathrm{K}\otimes\mathrm{N}\otimes\mathrm{P} + \mathrm{M}\otimes\mathrm{L}\otimes\mathrm{Q}\right)\left[\sum_j\alpha^j\,\mathbf{F}^j\otimes\mathbf{G}^j\otimes\mathbf{H}^j\right] = 0 \qquad (22)$$

où les $\mathbf{H}^j$ sont les nouvelles fonctions associées à la nouvelle direction. La démarche appliquée à deux variables peut être maintenant généralisée à trois variables de la même façon.

Références

[1] P. G. De Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. J. Chem. Phys., 55, 572-579, 1971.

[2] M. Doi and S. F. Edwards, The theory of Polymer Dynamic, Oxford Press, London, 1989.

[3] J. Fang, M. Kroger and H. C. Öttinger. A thermodynamically admissible reptation model for fast flows of entangled polymers. II. Model predictions for

shear and extensional flows. J. Rheol., 40,1293-1318, 2000.
[4] A. Ammar, B. Mokdad, F. Chinesta, R. Keunings. A New Family of Solvers for Some Classes of Multidimensional Partial Differential Equations Encountered in Kinetic Theory Modeling of Complex Fluids. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 139 : 153-176, 2006.
[5] A. Ammar, B. Mokdad, F. Chinesta et R. Keunings. A New Family of Solvers for Some Classes of Multidimensional Partial Differential Equations Encountered in Kinetic Theory Modeling of Complex Fluids. Part II: Transient Simulation Using Space-Time Separated Representation. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 144 : 98-121, 2007.
[6] B. Mokdad, E. Pruliere, A. Ammar, F. Chinesta. On the Simulation of Kinetic Theory Models of Complex Fluids Using the Fokker-Planck Approach. Applied Rheology, 17/2 : 26494, 2007.

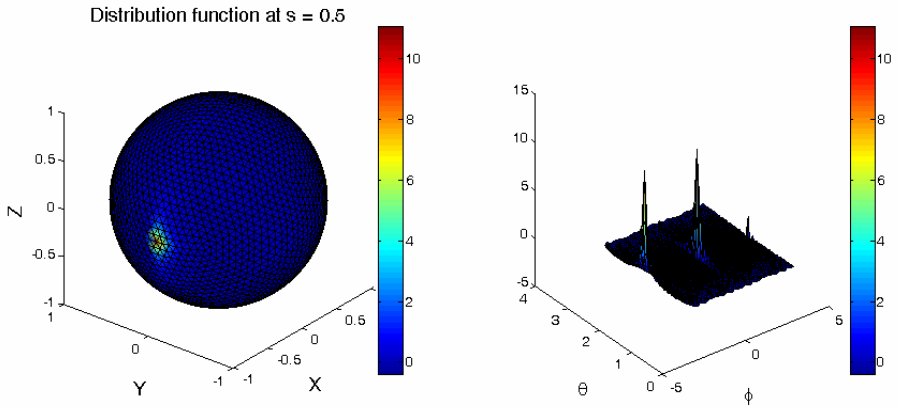


Figure 1 : Exemple de représentation de la distribution de probabilité $\Psi(\underline{u}, s=0.5)$ pour un taux de cisaillement de 10

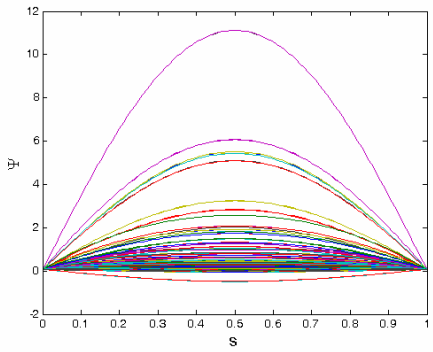


Figure 2 : Exemple de représentatin de la fonction de distribution suivant s pour différentes valeurs du vecteur $\underline{u}$ pour un taux de cisaillement de 10

Propriétés Mécaniques des Elastomères Cristaux Liquides à Chaînes Latérales et à Chaînes Principales

D. Rogez[1], S. Krause[2], H. Finkelmann[2], P.Martinoty[1]

1 Institut Charles Sadron, UPR 22 CNRS, 23 rue due Loess, BP 84047, 67034 Strasbourg Cedex.
2 Institut für Makromolekulare Chemie, Stefan-Meier-Str. 31, 79104 Freiburg, Germany

Mots-clé : propriétés mécaniques, rhéologie, module de cisaillement, élastomère.

Nous présentons une étude comparative des propriétés mécaniques d'élastomères cristaux à chaînes latérales et à chaînes principales, pour lesquels les molécules de cristaux liquides sont, soit attachées latéralement à la chaîne polymère, soit forment le cœur de celle-ci. Ces matériaux sont uniaxes, les molécules de cristaux liquide ayant été orientées, durant la synthèse, selon une direction commune appelée directeur. Ils présentent de nombreuses applications potentielles dans le domaine de la mécanique (micromoteur), de la biomécanique (muscles artificiels) ou de l'optique (composants stimulables). Le module de cisaillement complexe de ces matériaux a été mesuré, en régime linéaire, à l'aide d'un piézorhéomètre permettant d'appliquer des déformations extrêmement faibles ($< 10^{-4}$), dans une gamme étendue de fréquences (0.02Hz-4 kHz).
Les résultats obtenus sur les deux types d'élastomère montrent que le module de cisaillement mesuré dans la géométrie où le directeur est parallèle au cisaillement, est du même ordre de grandeur que les autres modules de cisaillement. Ce résultat indique que le modèle linéaire de l'élasticité semi-molle (rotation du directeur sans coût d'énergie) ne s'applique pas. Les mesures effectuées sur l'échantillon à chaînes latérales montrent que la réponse linéaire de ces matériaux est correctement décrite par le modèle de de Gennes avec une faible anisotropie mécanique dans le régime hydrodynamique et un comportement de type Rouse dans le régime viscoélastique. Les résultats obtenus sur l'échantillon à chaînes principales s'interprètent également dans le cadre du modèle de de Gennes, mais présentent une réponse plus complexe par suite de la relaxation de domaines Smectic-C inhérents à l'échantillon. Nos mesures permettent de déterminer la variation du temps de relaxation de ces domaines en fonction de la température.
Cette recherche s'inscrit dans le cadre d'un partenariat Franco-Allemand PROCOPE en collaboration avec les équipes de H. Finkelmann (Université de Freiburg), et de H. Brand (Université de Bayreuth).

Description du plateau basse fréquence des modules dynamiques des polymères chargés par le modèle de Leonov

Beatriz Olalla[a], Christian Carrot[a], Jean-Charles Majesté[a], René Fulchiron[b]

[a] *Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, UMR CNRS 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Jean Monnet, 23 rue de Dr. Paul Michelon, 42023 St Etienne.*

[b] *Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, UMR CNRS 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Claude Bernard Lyon 1, Bâtiment ISTIL, 43 Bd du 11 Novembre, 69100, Villeurbanne*

Résumé : Ce travail a pour objectif l'étude de la pertinence du modèle de Leonov pour la prédiction de plateaux secondaires des modules de conservation et de perte lors de sollicitations oscillatoires en cisaillement et petites déformations dans le cas des polymères chargés ou les mélanges hétérogènes de polymères.

L'apparition d'un plateau sur le module de conservation peut être bien expliqué par la formation d'un réseau de charges. Dans le cas du module de perte, un plateau a été rapporté à plusieurs occasions pour des mélanges de polymères, par exemple dans le cas de l'ABS [1] ou pour des polymères chargés mais ce phénomène est mal expliqué par les modèles classiques.

Le modèle de Leonov [2] pourrait fournir un cadre cohérent pour expliquer ce phénomène. Ce modèle considère la somme des contributions indépendantes de la matrice et de la charge à la contrainte totale. La contribution de la charge est celle des agglomérats ou d'associations de particules. En petites déformations, elle peut être calculée par une équation de type Maxwell avec un temps de relaxation des agglomérats soumis à une équation cinétique qui prend en compte des phénomènes de rupture et de restructuration.

En régime de cisaillement oscillatoire, il sera montré que, pour des agglomérats qui peuvent supporter la déformation, des plateaux sont prédits pour chacun des modules. Le module de conservation est relié à l'élasticité du réseau de particules et le plateau du module de perte est fonction de la déformation maximale que peut supporter un agglomérat par rapport à la déformation appliquée. Ces observations seront illustrées par des exemples avec un système chargé polyoléfine.

Mots-clé : polymère chargé, agglomérat, module dynamique.

1. Introduction

Les matériaux composites jouent un rôle essentiel dans le domaine des matériaux. Ils permettent d'obtenir des matériaux avec des propriétés améliorées. La qualité du composite est principalement fonction de l'état de dispersion des particules au sein de la matrice. Il est donc important de caractériser cet état de dispersion et une technique largement utilisée à cette fin est la caractérisation rhéologique, plus particulièrement la spectrométrie dynamique.

Des balayages de fréquence en régime oscillatoire à une amplitude de déformation permettant de travailler dans le domaine linéaire sont réalisés. Ainsi, la formation d'un plateau sur le module élastique *G'* a été largement identifié dans le cas des composites et est souvent expliqué par la formation d'un réseau percolant. Néanmoins, ce plateau peut aussi apparaître du fait des interactions entre les particules qui forment les agglomérats dans le cas d'une mauvaise dispersion. On ne peut donc pas lier aussi directement l'apparition de ce plateau avec la qualité de dispersion. L'apparition d'un plateau sur le module de perte *G''* a été également identifiée mais n'est pas correctement expliquée par les modèles classiques. Notre étude à comme objectif d'étudier la pertinence du modèle de Leonov pour expliquer la formation de ce plateau. Ce modèle considère que la contrainte totale σ est la somme des contributions de la charge σ_p et de celles de la matrice σ_m.

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_p \tag{1}$$

La contribution de la matrice est celle des interactions hydrodynamiques entre la matrice et la charge et la contribution de la charge est celle des agglomérats, en tenant compte des phénomènes de rupture et de restructuration. Les interactions hydrodynamiques entre la charge et la matrice seront décrites dans ce travail par l'équation de Krieger-Dougherty [3] :

$$\Psi(\phi) = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \tag{2}$$

Cette fonction $\Psi(\phi)$ permet de supprimer la contribution des particules sur les modules dynamiques expérimentaux. ϕ est la fraction volumique de charges, ϕ_M est le compactage maximum (qui est une caractéristique intrinsèque à la charge) et [η] est la viscosité intrinsèque.

En régime oscillatoire à petites déformations :

$$\sigma_m(\phi) = \sigma_m(0) \times \Psi(\phi) \tag{3}$$

et

$$\sigma_p + \frac{\theta_p}{\xi + \alpha}\frac{d\sigma_p}{dt} = \dot{\gamma}\frac{\theta_p}{\xi + \alpha}G_p \tag{4}$$

où $\frac{\theta_p}{\xi + \alpha}$ est le temps de relaxation d'un agglomérat ayant subi ξ ruptures et α restructurations. Ainsi pour des petites déformations oscillatoires:

$$\xi(t) = \frac{1}{Z_C}\left(\frac{(\omega\theta_p)^2}{1+(\omega\theta_p)^2}\gamma_0 \sin\omega t + \frac{(\omega\theta_p)}{1+(\omega\theta_p)^2}\gamma_0 \cos\omega t\right) \tag{5}$$

G_p est le module de la charge, γ_0 est l'amplitude de déformation, ω est la fréquence et Z_c est la valeur critique de déformation élastique. Si la déformation appliquée dépasse Z_c, il y a rupture de l'agglomérat.

Les modules de conservation et de perte associés à la contribution des particules sont

$$G'_p = G_p \frac{\left(\omega\frac{\theta_p}{\xi+\alpha}\right)^2}{1+\left(\omega\frac{\theta_p}{\xi+\alpha}\right)^2} \tag{6}$$

$$G''_p = G_p \frac{\left(\omega\frac{\theta_p}{\xi+\alpha}\right)}{1+\left(\omega\frac{\theta_p}{\xi+\alpha}\right)^2} \tag{7}$$

Dans le domaine linéaire à basse fréquence, l'équation (5) devient :

$$\xi(t) = \frac{1}{Z_C}(\omega\theta_p)\gamma_0 \tag{8}$$

Et les modules s'écrivent, en absence de restructuration :

$$G'_p = G_p \frac{\left(\frac{Z_C}{\gamma_0}\right)^2}{1+\left(\frac{Z_C}{\gamma_0}\right)^2} \tag{9}$$

$$G''_p = G_p \frac{\left(\frac{Z_C}{\gamma_0}\right)}{1+\left(\frac{Z_C}{\gamma_0}\right)^2} \tag{10}$$

Dans ce cas, *G'* et *G''* ne dépendent pas de ω et donc on obtient un plateau sur chaque module.

Pour des déformations faibles devant Z_c, $Z_c/\gamma_0 >> 1$ et

$$G'_p = G_p \tag{11}$$

$$G''_p = G_p \frac{\gamma_0}{Z_C} \tag{12}$$

Si Z_C devient très important, un plateau est seulement prédit sur *G'* et la partie dissipative *G''* tend vers zéro. C'est le cas pour des systèmes qui ne peuvent pas changer de structure, comme les agrégats ou des particules élémentaires.

La validation de ces aspects théoriques sera examinée pour des composites de deux matrices polyoléfines de viscosité très différente chargées à différent taux d'hydroxyde de magnésium. La différence de viscosité et donc de capacité à disperser la charge permet d'obtenir des mélanges avec différents états de dispersion et donc, éventuellement des niveaux de rupture et Z_C différents.

2. Matériaux et Expériences

2.1 Matériaux

Deux versions du même copolymère éthylène octène ayant la même composition, densité et cristallinité mais différentes masses molaires et donc différentes viscosités à l'état fondu ont été choisies. Nous les nommerons PEOHV (viscosité limite à 140°C= 58000Pa.s) et PEOBV (viscosité limite à 140°C =1250Pa.s). La charge utilisée est un hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ naturel et donc sans facteur de forme. L'étude granulométrique montre que 10% en volume des particules ont un diamètre inférieur à 0.67µm, 50% ont un diamètre inférieur à 2.90 µm et les 10% restant ont un diamètre supérieur à 7.85 µm.

Des mélanges de chaque matrice contenant de 0 à 60% en masse de $Mg(OH)_2$ ont été réalisés dans un mélangeur interne Haake Rheomix 600. Les granulés de polymère et la charge on été préalablement mélangés à l'état solide pendant 5 min. Le temps de mélangeage dans le rhéomix est de 10 min, la vitesse de rotation des rotors est de 32tr/m et la température de mélangeage est 140ºC.

2.3 Rhéométrie dynamique

Des pastilles ont été réalisées avec les mélanges obtenus. Un rhéomètre Anton Paar Physica MCR301 a été utilisé pour les mesures de rhéométrie dynamique à l'état fondu. Les dimensions des plateaux parallèles est de 25 mm et les expériences ont été réalisés à 140ºC. Un balayage de déformation est réalisé en premier lieu pour déterminer le domaine linéaire à 0.1rad/s et est suivi par un balayage de fréquence à déformation contrôlée. La figure 1 montre le domaine linéaire obtenu même pour des forts taux de charge à 0.1rad/s.

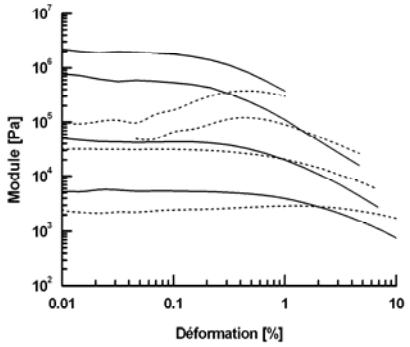


Figure 1: Module de conservation (—) et de perte (---) à 0.1 rad/s pour des composites avec PEOBV (fraction volumique: 0.126, 0.183, 0.252, 0.335).

2.4 Caractérisation morphologique

L'état de dispersion est analysé par MEB couplée à l'analyse X du magnésium à l'aide d'un microscope Hitachi S 3000N. La cartographie du magnésium permet l'évaluation de l'état de dispersion. Après seuillage et binarisation avec le logiciel ImageJ, on obtient des images qui nous permettent de mesurer la taille des particules et agglomérats. La méthode de seuillage et les images avant binarisation sont décrites dans l'abstract pour le GFR44 de C. Carrot [4] ainsi que les résultats obtenus. Dans la figure 2 on peut voir des images après le traitement. Ces images nous permettent de caractériser l'état de dispersion de chaque échantillon.

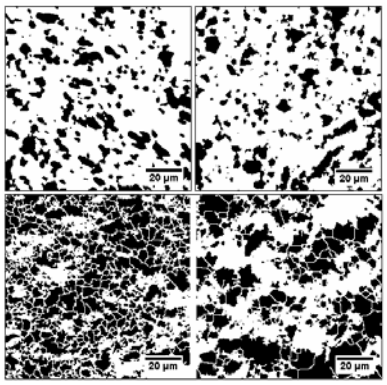


Figure 2: Cartographies de l'élément magnésium pour des composites avec des fractions volumiques de 0.126 (en haut) ou 0.335 (en bas) dans une matrice PEOHV (à gauche) ou PEOBV (à droite).

3. Résultats

Les figures 3 et 4 montrent les résultats de modules dynamiques pour les mélanges réalisés avec la matrice la moins visqueuse PEOBV (la moins dispersante).

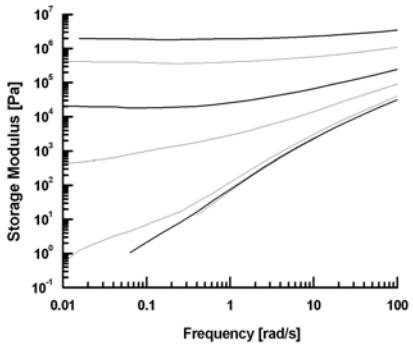


Figure 3: Module de conservation pour des composites avec PEOBV (fraction volumique: 0, 0.036, 0.077, 0.126, 0.183, 0.252, 0.335).

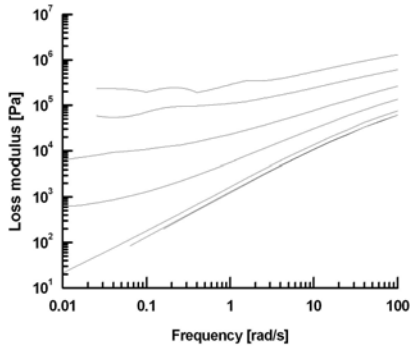


Figure 4: Module de pertes pour des composites avec PEOBV (fraction volumique: 0, 0.036, 0.077, 0.126, 0.183, 0.252, 0.335).

Les valeurs des plateaux observés sont indiquées dans la Tableau 1.

Tableau 1: Plateaux secondaires sur les modules dynamiques.

		POEBV		POEHV	
Fraction vol.	Déformation	G'_0 [Pa]	G''_0 [Pa]	G'_0 [Pa]	G''_0 [Pa]
0	0.01	-	-	-	-
0.036	0.01	-	-	-	-
0.077	0.01	-	-	-	-
0.126	0.001	680	760	-	-
0.183	0.0004	22000	9170	-	-
0.251	0.0002	426000	59600	145000	113000
0.335	0.0001	1920000	235000	3750000	433000

Les résultats montrent la formation d'un plateau sur le module de conservation à 25 % de charges en volume dans le cas de PEOHV. Dans le cas du PEOBV ce phénomène apparaît pour 13 % de charges en volume. Cependant, la plus grande différence est la présence d'un plateau du module de perte pour PEOBV, plateau qui n'est pas observé pour le PEOHV.

Dans le cadre du modèle de Leonov, la présence du plateau est attribuée à la dissipation d'énergie provoquée par la rupture d'agglomérats. Par combinaison des équations (11) et (12) on déduit:

$$Z_C = \frac{G'_P}{G''_p}\gamma_0 \qquad (13)$$

Le calcul de Z_c à partir des valeurs expérimentales des plateaux à basse fréquence de *G'* et *G''*et de la déformation appliquée donne une valeur constante de 0.001 comme prévue par le modèle mais étonnamment petite par rapport à la déformation appliquée, donc théoriquement dans des conditions où la rupture n'a pas eu lieu.

Le modèle de Leonov n'est pas non plus pertinent sur la dépendance prévue du module de perte vis à vis de la déformation (équation 12). Pourtant un domaine linéaire est effectivement observé à basse fréquence y compris en présence de plateaux (Figure 1). Ce n'est que quand la déformation augmente qu'une croissance du module de perte avec la déformation est observée. Un maximum est observé à $\gamma = Z_c$. La valeur alors calculée par cette méthode est 0.005 et elle est aussi cohérente avec la pente avant le maximum observée sur la figure 1 et d'après l'équation 12.

Ceci nous conduit à penser que d'autres phénomènes ont eu lieu au sein de l'agglomérat comme une réorganisation des particules sans modification de la structure globale de l'agglomérat. Ces mouvements ne sont pas inclus dans le modèle de Leonov et leur prise en compte est à l'étude.

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié la pertinence du modèle de Leonov pour expliquer le comportement en spectrométrie dynamique de polymères chargés à forte concentration en présence d'agglomérat. L'objectif est d'expliquer la formation d'un plateau sur le module de perte difficilement explicable par les modèles classiques. Le modèle de Leonov explique ce phénomène dissipatif par des ruptures au sein de l'agglomérat. Dans les différents mélanges, il y a une relation claire entre quantité d'agglomérats et apparition du plateau sur *G''*. Par contre, le modèle de Leonov échoue à prévoir le domaine linéaire effectivement observé. Par ailleurs la valeur de la déformation critique de rupture des agglomérats calculée à partir des plateaux ou des balayages en déformation donne une valeur qui n'est jamais dépassée dans les expériences. Ainsi il faut considérer que des plateaux du module de perte peuvent être observés même en absence de rupture dans les agglomérats. Il faut donc imaginer d'autres mécanismes de dissipation d'énergie au sein des agglomérats sans modification de leur structure globale.

Références

[1] Aoki, Y., Nakayama, K., Dynamic viscoelastic properties of ABS polymers in the molten state IV. Effect of rubber particle size. *Polym. J.,* 14 (2), 951-958 (1982).

[2] Leonov, A.I.,On the rheology of filled polymers. *J. Rheol.,* 34, 1039-1064 (1990).

[3] Krieger, I.M., Dougherty, T.J., A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *T. Soc. Rheol., 3, 137-152* (1959).

[4] Carrot, C., Olalla, B., Fulchiron, R., Caractérisation par spectrométrie dynamique de l'état de dispersion de particules minérales dans les polymères, *Abstract GFR44*.

Ce travail a été soutenu par la Région Rhône-Alpes dans le cadre du cluster Macodev et par le Centre de Recherche Nexans à Lyon (France).

Caractérisation par spectrométrie dynamique de l'état de dispersion de particules minérales dans les polymères

Christian Carrot[a], Beatriz Olalla[a], René Fulchiron[b]

[a] *Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, UMR CNRS 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Jean Monnet, 23 rue de Dr. Paul Michelon, 42023 St Etienne.*
[b] *Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, UMR CNRS 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Claude Bernard Lyon 1, Bâtiment ISTIL, 43 Bd du 11 Novembre, 69100, Villeurbanne*

Résumé : Les sollicitations oscillatoires en cisaillement aux faibles déformations ont été largement utilisées pour caractériser les dispersions de particules minérales dans les polymères fondus. Pour des particules sans interaction avec la matrice, il est possible de séparer le comportement à haute fréquence où sont visibles les interactions hydrodynamiques, du comportement basse fréquence caractéristique des interactions entre particules.

L'analyse plus approfondie du comportement à basse fréquence montre qu'il est aussi possible de caractériser plus finement l'homogénéité de la dispersion. Ceci sera montré dans le cas de particules d'hydroxyde de magnésium dans deux copolymères de polyéthylène de structure identique mais de rhéologies très différentes induisant ou non la présence d'agglomérats. Les composites ont été caractérisés par spectrométrie dynamique, imagerie par microscopie électronique et analyse X couplée à l'analyse multi-fractale.

Pour de faibles taux de particules, une dispersion homogène donne lieu à des interactions hydrodynamiques uniquement, alors que les agglomérats induisent un temps de relaxation long supplémentaire. Pour de forts taux de particules, une dispersion homogène donne lieu à un comportement de gel élastique alors que les agglomérats induisent un continuum de relaxations à basse fréquence, analysé comme une réorganisation permanente des agglomérats. Dans ce cas, des sous-plateaux sont observés sur les modules de conservation et de perte.

Mots-clé : Dispersion, polymère fondu, spectrométrie dynamique

1. Introduction

Les expériences de cisaillement oscillatoire à faible amplitude menées sur les polymères fondus sont utilisées pour leur capacité à caractériser des différences de structure, distribution des masses molaires et architecture pour les polymères homogènes, morphologie pour les mélanges de polymères et les polymères chargés. Dans ce dernier cas, la technique permet aussi d'obtenir des informations pertinentes sur l'état de dispersion et est intéressante comme méthode indirecte lorsque la visualisation directe est difficile du fait de la faible taille des entités dispersée [1-4]. Néanmoins, l'interprétation est souvent plus difficile qu'il n' y paraît car des situations très diverses peuvent être rencontrées. L'objectif du travail présenté est de revenir sur les différents comportement observés pour des concentrations et des états de dispersion extrêmes. Le système est composé de particules d'hydroxyde de magnésium dispersées dans deux copolymères de polyéthylène de structure identique mais de rhéologies très différentes induisant ou non la présence d'agglomérats.

2. Matériaux et Expériences

2.1 Matériaux

Deux copolymères d'éthylene et d'octène (PEOHV) et (POEBV), de même composition (31 % en poids d'octène), de même degré de cristallinité et avec le même comportement en cristallisation et de même densité à température ambiante (0.885) forment le milieu dispersant. Ces résines diffèrent par leur masse molaire et donc leur viscosité à l'état fondu et leur capacité à disperser la charge dans les mêmes conditions de mélange. Les comportements identiques en cristallisation assurent une influence mineur et comparable du refroidissement sur les morphologies. Les données sont résumées dans le tableau 1. L'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$, Hydrofy, de Nuova Sima est utilisé comme charge. La taille des particules mesurée au Mastersizer 2000 sur la poudre sous courant gazeux (3 bars) montre que 10 % en volume des particules ont un diamètre inférieur à 0.67 μm, 50% ont un diamètre inférieur à 2.9 μm et 10 % un diamètre supérieur à 7.9 μm.

La poudre est dispersée dans la matrice fondue avec un mélangeur Haake Rheomix. Granulés de polymère et poudre sont préalablement mélangés à l'état solide pendant 5 minutes puis introduits simultanément dans le mélangeur et mélangés pendant 10 minutes à 32 t/min à l'état fondu. Des mélanges comprenant entre 0 et 60 % en poids de charge ont été préparés. Le taux réel est mesuré après calcination à 700°C pendant une heure et montre un écart aux taux prévus inférieur à 1%.

2.2 Morphologie

L'état de dispersion est analysé par MEB couplée à l'analyse X du magnésium sur un microscope Hitachi S 3000N. La cartographie du magnésium permet l'évaluation de l'état de dispersion. Le logiciel ImageJ est utilisé après un seuillage tel que l'aire des particules sur le cliché (Φ_s) soit cohérente avec la fraction volumique (Φ) selon:

$$\Phi_s = \Phi^{2/3} \qquad (1)$$

Les histogrammes sont calculés et utilisés pour quantifier des quantités d'agglomérats.

2.3 Rhéométrie

Le comportement rhéologique en régime oscillatoire est mesuré à 140°C dans un rhéomètre Paar-Physica MCR301 en configuration plateaux parallèles (diamètre: 25 mm, gap: 1.5 mm). La déformation maximale pendant les balayages en fréquence est de 1%) et un régime linéaire peut-être obtenu même aux forts taux de charge (Figure 1) avec des déformations inférieures à 0.1%.

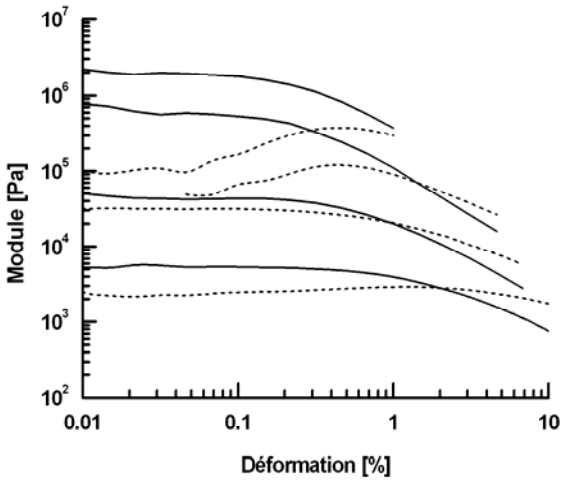


Figure 1: Module de conservation (—) et de perte (---) à 0.1 rad/s pour des composites avec PEOBV (fraction volumique: 0.126, 0.183, 0.252, 0.335).

Tableau 1: Données structurales des copolymères

	PEOHV	PEOBV
M_w(g/mol)*	110000	70000
η_0(Pa.s)**	58000	1250
% octène	31	31
Densité	0.885	0.885
ΔH_f(J/g)***	61	62

*mesurée dans le TCB à 135°C (calibration universelle).
** à 140°C, mesurée en dynamique.
*** par DSC.

3. Résultats et discussion

3.1 Morphologie

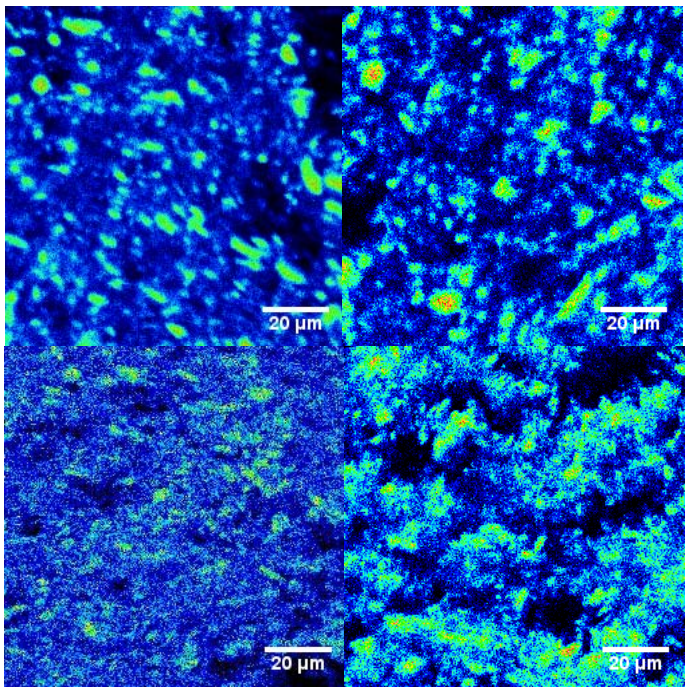


Figure 2: Cartographies de l'élément magnésium pour des composites avec des fractions volumiques de 0.126 (en haut) ou 0.335 (en bas) dans une matrice PEOHV (à gauche) ou PEOBV (à droite).

La figure 2 donne un exemple de cartographies de l'élément magnésium sur les surfaces des composites pour deux concentrations. La matrice haute viscosité permet d'obtenir une meilleure dispersion et de limiter la formation d'agglomérats. L'analyse plus fine des objets montre des taux d'agglomérats supérieurs à 50% dès les fractions volumiques de 0.077 dans PEOBV alors que ce taux n'est atteint qu'à partir de 0.252 dans la matrice haute viscosité (Tableau 2)

Tableau 2: Fractions numérales de particules dans les classes d'aires issues de l'analyse d'image.

Matériau	Fraction volumique	Fraction numérale de particules $S<5\mu m^2$	Fraction numérale de particules $S>5\mu m^2$
$Mg(OH)_2$	1	100	0
POEBV	0.036	58	42
+	0.077	48	52
$Mg(OH)_2$	0.126	48	52
	0.18	44	56
	0.252	43	57
	0.335	39	61
POEHV	0.036	58	42
+	0.077	56	44
$Mg(OH)_2$	0.126	52	48
	0.18	52	48
	0.252	38	62
	0.335	46	54

3.2 Comportements à faible concentration

La figure 3 résume les comportements observés pour des systèmes bien dispersés dans la matrice POEHV à concentration inférieure à 0.2. Un comportement lié aux seules contributions hydrodynamiques est observé.

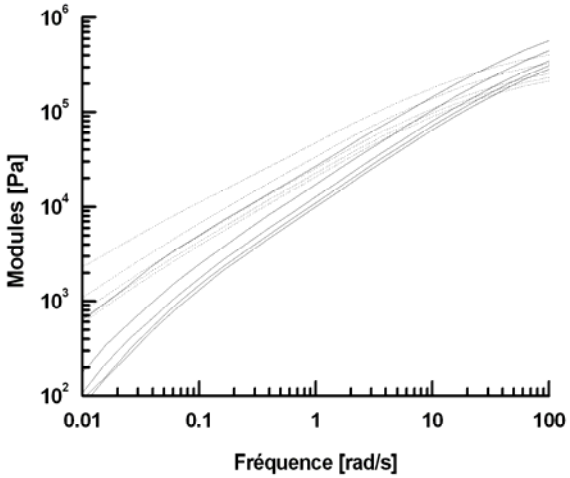


Figure 3: Modules de conservation (—) et de perte (---)pour des composites avec PEOHV (fraction volumique: 0, 0.036, 0.077, 0.126, 0.183).

Pour des systèmes présentant des d'agglomérats à faible concentration de charge, la figure 4 montre un comportement présentant une relaxation à basse fréquence à partir d'une fraction volumique de 0.077, relaxation caractéristique d'un agglomérat mou baignant dans une matrice liquide.

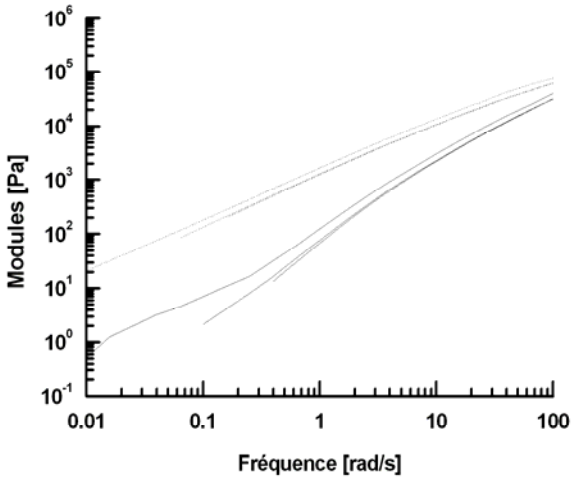


Figure 4: Modules de conservation (—) et de perte (---)pour des composites avec PEOBV (fraction volumique: 0, 0.036, 0.077).

3.3 Comportements à forte concentration

A forte concentration, les courbes de module de conservation présentent systématiquement un sous-plateau à basse fréquence. Pour les systèmes à matrice POEBV présentant des agglomérats à faible fraction volumique, ceci est observé à des fractions aussi faibles que 0.126 et un sous-plateau est aussi observé sur le module de perte (Figure 5).

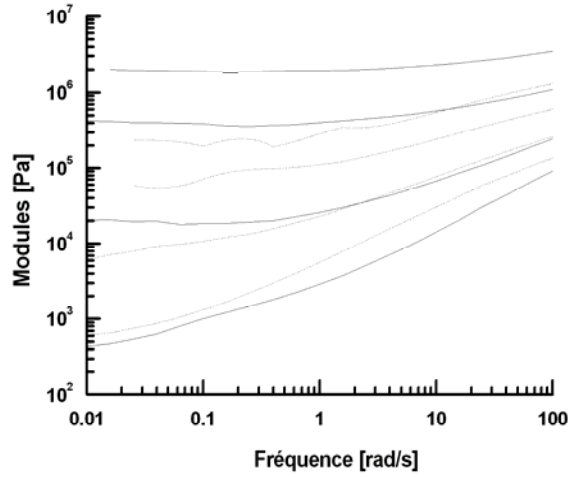


Figure 5: Modules de conservation (—) et de perte (---) pour des composites avec PEOBV (fraction volumique: 0.126, 0.183, 0.252, 0.335).

Ce comportement indique un continuum de relaxations liés à une modification de la structure interne des agglomérats par des processus de rupture ou plutôt par des réorganisations internes sans modification de l'état de dispersion, interprétation plus cohérente avec l'existence d'un domaine linéaire (Figure 1).

Dans le cas de la matrice haute viscosité, les sous-plateaux sur le module de conservation ne sont observés qu'aux plus forts taux de charge (supérieurs à 0.25). Le comportement observé pour le module de perte sur un domaine limité de fréquence ne permet pas de conclure strictement. Néanmoins, il semblerait qu'à 0.252, des relaxations internes aux agglomérats soient possibles alors qu'au plus fort taux de charge (0.335), ces relaxations disparaissent, le système se comportant alors comme un matériau essentiellement élastique de type gel physique.

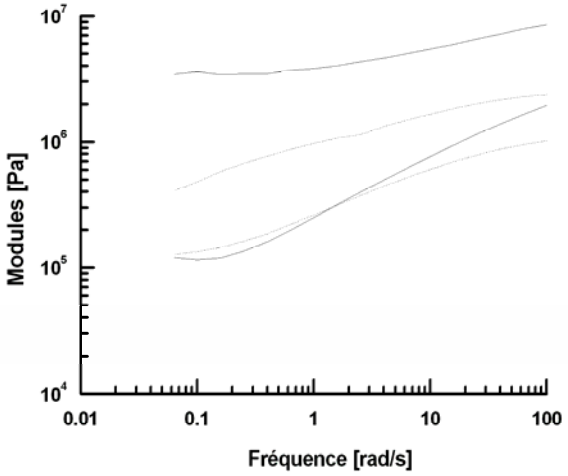


Figure 6: Modules de conservation (—) et de perte (---) pour des composites avec PEOHV (fraction volumique: 0.252, 0.335).

4. Conclusion

La caractérisation par spectrométrie dynamique des polymères chargés est souvent utilisée pour caractériser l'état de dispersion. Néanmoins, l'analyse fine des comportements de systèmes modèles en variant la viscosité du milieu polymère suspendant pour changer l'état de dispersion dans les mêmes conditions de mélange montre des différences de comportement subtiles. Pour de faibles concentrations enparticules, une dispersion homogène donne lieu à des interactions hydrodynamiques uniquement alors que la présence d'agglomérats mous induit un temps de relaxation long supplémentaire. Pour de fortes concentrations de particules, une dispersion homogène donne lieu à un comportement de gel élastique avec un sous-plateau uniquement sur le module de conservation alors que les agglomérats induisent un continuum de relaxations à basse fréquence, analysé comme une réorganisation permanente interne aux agglomérats. Dans ce cas, des sous-plateaux sont observés sur les modules de conservation et de perte. Ces phénomènes apparaissent à des concentrations d'autant plus faibles que la concentration en agglomérats est élevée. Dans tous les cas évoqués, il est possible de trouver un domaine linéaire pour des déformations suffisamment faibles. Ceci indique que les restructurations internes aux agglomérats ne sont pas des ruptures mais plutôt des évènements conduisant à des structures complètement identiques.

Références

[1] Prasad, R., Pasanovic-Zujo, V., Gupta, R.K., Cser, F., Bhattacharya, S.N. Morphology of EVA based nanocomposites under shear and extensional flow. *Polym. Engin. Sci.*, 44,1221-1230 (2004).

[2] Pasanovic-Zujo, V., Gupta, R.K., Bhattacharya, S.N. Effect of vinyl acetate content and silicate loading on EVA nanocomposites under shear and extensional flow. *Rheol. Acta*, 43, 99-108 (2004).

[3] Zhang, X., Gyang, G., Lin, J. Synthesis, rheology, and morphology of nylon-11 / layered silicate nanocomposite. J *Polym. Sci, Part B, Polym. Phys.*, 44, 2161-2172 (2006).

[4] Lertwimolnun, W., Vergnes, B. Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile. *Rhéologie*, 5, 27-35 (2004).

Ce travail a été soutenu par la Région Rhône-Alpes dans le cadre du cluster Macodev et par le Centre de Recherche Nexans à Lyon (France).

Détermination des propriétés rhéologiques de pâtes alimentaires en cours de cuisson

M. Wagner [1,2], G. Della Valle[2], J. Abecassis [1], A. Buleon[2] , D. Lourdin[2], M.H. Morel[1], B. Cuq[1]

1- INRA, Montpellier SupAgro, UMR 1208 IATE, 2, place Pierre Viala, 34060 Montpellier Cedex 01, France
2- INRA, UR 1268 BIA, Rue de la Géraudière, BP 71627, 44316 Nantes Cedex 03, France

Résumé : Des pâtes cuites à différents temps ont été caractérisées en extension. L'accroissement de la contrainte et la diminution de la déformation à la rupture au cours de la cuisson, conduisent à construire une courbe maîtresse. Ces propriétés sont fortement influencées par le pouvoir plastifiant des molécules d'eau, mais dépendent également des modifications structurales des produits. Au cours de la cuisson, la gélatinisation de l'amidon accroît leur caractère ductile alors que l'agrégation du réseau de gluten induit des effets inverses.

Mots-clefs : pâtes, structure, protéines, amidon, cuisson, propriétés rhéologiques

1. Introduction

Les pâtes alimentaires sont un produit de consommation courante dans de nombreux pays. En France, la consommation moyenne est de 7,5 kg/hab/an. La cuisson est une étape indispensable à la préparation des pâtes avant consommation, pour obtenir une texture "agréable" et pour permettre la digestion des produits. Les modifications de texture des pâtes alimentaires en cours de cuisson sont la résultante d'importantes modifications structurales qui se propagent de la périphérie vers le cœur des pâtes [1]. La teneur en eau des pâtes augmente de manière continue avec la durée de cuisson. Le gonflement et la gélatinisation de l'amidon débutent à 55°C lorsque la teneur en eau suffisante. Vers 65-75°C, l'absorption d'eau par les grains augmente rapidement et ils perdent leur cristallinité [2]. Simultanément sous l'effet de la chaleur, le réseau protéique se stabilise par réticulation, ce qui renforce la structure et contribue aux caractéristiques viscoélastiques des produits cuits [3]. Quand la coagulation des protéines est plus rapide que le gonflement et la gélatinisation de l'amidon, le réseau protéique est solide et élastique ce qui permet d'obtenir des pâtes fermes [4]. La compétition entre ces 2 phénomènes est responsable des propriétés de texture des pâtes après cuisson. Le réseau protéique doit être solide pour retenir les grains d'amidon, et ainsi d'obtenir des pâtes fermes, mais aussi élastiques et extensibles pour ne pas se rompre au moment du gonflement des grains d'amidon quand l'eau entre dans la pâte [5]. Le caractère élastique du réseau protéique est dû à l'agrégation compacte des protéines, c'est à dire à la densité de ponts disulfure et à l'équilibre entre ponts disulfure et liaisons de faible énergie [6].

La connaissance des relations structure - fonction pour les mécanismes impliqués dans la cuisson des pâtes alimentaire est encore incomplète. L'objectif de cette étude consiste à établir une base rhéologique de ces relations et à proposer une explication structurale des propriétés observées.

2. Matériels et méthodes

Trois types de pâtes de blé dur ont été fabriqués pour cette étude: pâtes sèches (A), fraîches (B), sèches enrichies en gluten (C). Le diagramme séchage appliqué est un séchage très haute température (90°C). Les cuissons sont réalisées selon la norme Française ISO 7304, dans 2 L d'eau EVIAN à 100°C, additionnés de 14 g de sel pour 100 g de pâtes. Plusieurs durées de cuisson sont étudiées : 1 - 2,5 - 5 - 12 min. La teneur en eau des pâtes est mesurée par étuvage à 104°C pendant 24h.

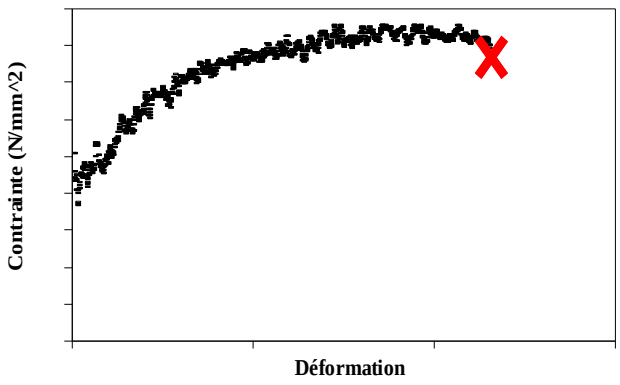


Figure 1 : Courbe expérimentale de mesure rhéologique en extension pour une pâtes alimentaire après 9 min de cuisson.

Les propriétés rhéologiques sont mesurées par élongation à vitesse constante (3mm/s) d'un brin de spaghetti fixé entre 2 bras, dont l'un est amovible, jusqu'à la rupture, sur un Texturomètre TA-XTplus. Des courbes contrainte-déformation sont construites en intégrant le changement de section du spaghetti au cours de l'étirement (figure 1). Les valeurs de contrainte et déformation à la rupture sont identifiées. Les résultats présentés sont des moyennes sur 5 répétitions du test.

La caractérisation de l'état de gélatinisation de l'amidon est réalisée par analyse enthalpique différentielle (AED). Une vitesse de chauffage de 3°C/min est utilisée pour analyser les échantillons. Cette analyse permet de mesurer l'enthalpie de gélatinisation de l'amidon, par rapport à la référence : de 6,39 J/g pour la semoule de blé dur (utilisée pour la fabrication des pâtes). L'état de cristallinité des grains d'amidon est caractérisé par diffractométrie aux rayons X à l'aide d'un générateur de type XRG 3000 (40kV, 30mA, source CuKα1), associé à un détecteur courbe à localisation CPS 120. La radiation provient d'une source de cuivre à l'aide d'un monochromateur à longueur d'onde de 0,15405 nm.

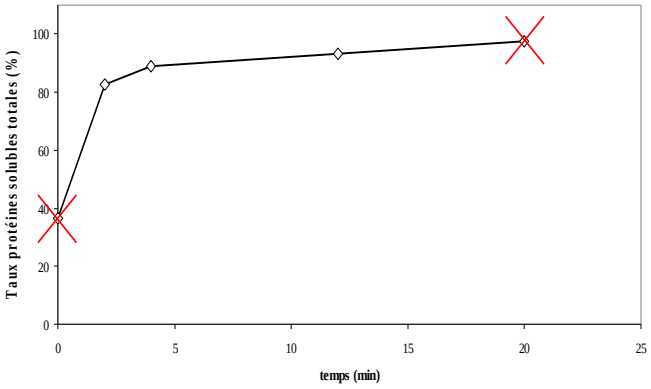


Figure 2 : Courbe de cinétique de réduction partielle d'une pâte fraîche cuite pendant 1 min.

Le degré de réticulation du réseau de protéines est déterminé par une méthode SE-HPLC de dosage des protéines, après une cinétique de réduction partielle en présence de DTE (Dithioerytritol) qui réduit les ponts disulfure en thiols libres. Les protéines sont extraites par agitation à 60°C dans une solution de sodium dodecyl sulfate par rupture des liaisons faibles. Les extraits protéiques solubles sont alors injectés dans une colonne de tamisage moléculaire pour séparer et quantifier les agrégats protéiques solubles, selon la méthode [7]. Les cinétiques de réduction partielle (figure 2) sont caractérisées par le taux de protéines solubles initial qui permet d'évaluer la quantité de protéines qui participe au réseau et par le taux de protéines solubles après 20 min de réduction de l'échantillon dans du DTE 6 mM, qui permet d'évaluer la densité du réseau de protéines.

3. Résultats

3.1 Evolution de la teneur en eau

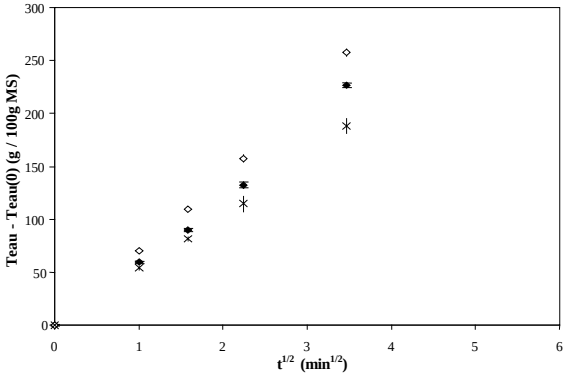


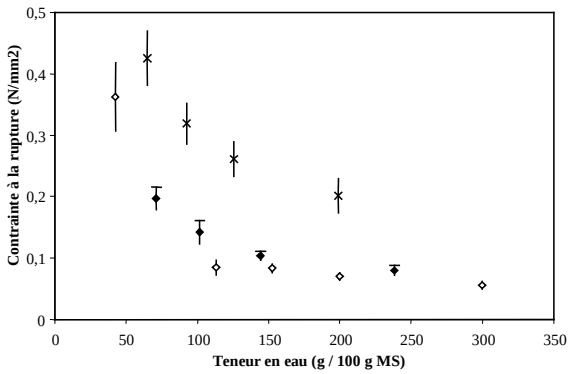
Figure 3 : Modification de la teneur en eau des pâtes A (♦), B (◊) et C (×) au cours de la cuisson ($t^{1/2}$ en $min^{1/2}$).

La cinétique d'hydratation suit un modèle linéaire en fonction de $t^{1/2}$ (figure 3), quelles que soient les pâtes considérées. Ce type de comportement est généralement associé à des mécanismes de transfert d'eau de type diffusion [8]. Il est possible de classer les produits selon les valeurs croissantes des vitesses d'absorption d'eau au cours de la cuisson :

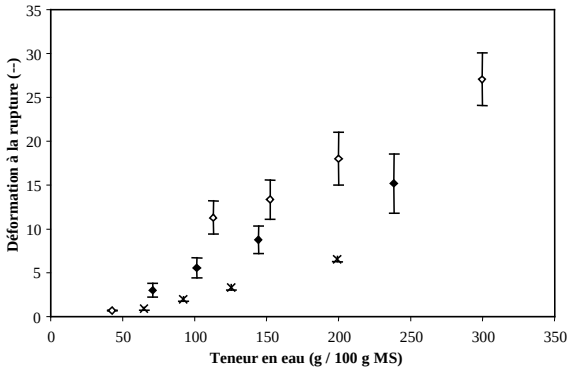
$$V_{\text{Pâtes fraîches}} > V_{\text{Pâtes sèches}} > V_{\text{Pâtes sèches (enrichies en protéines)}}$$

3.2 Evolution des propriétés rhéologiques

La cuisson induit des modifications importantes de la texture des produits : diminution progressive de la contrainte et augmentation de la déformation à la rupture, quelles que soient les pâtes considérées. Ces variations, qui montrent une dépendance vis-à-vis de la teneur en eau, traduisent une évolution d'un comportement fragile (pâte crue) vers un comportement ductile (pâte cuite). La comparaison des valeurs mesurées de contrainte et déformation à la rupture montre des différences de résistance mécanique et d'aptitude à la déformation des 3 produits sélectionnés.



(a)



(b)

Figure 4 : Influence de la teneur en eau sur la contrainte à la rupture (a) et sur la déformation à la rupture (b) pour les pâtes A (♦), B (◊) et C (×) au cours de la cuisson.

Les pâtes fraîches sont les moins résistantes et les plus déformables. Les pâtes sèches renforcées en protéines sont les plus résistantes et les moins déformables. La similitude de comportement rhéologique pour les 3 types de pâtes montre que les valeurs de contrainte et de déformation à la rupture sont fortement corrélées entre elles. Il est possible de regrouper l'ensemble des points expérimentaux dans une courbe maîtresse (figure 5).

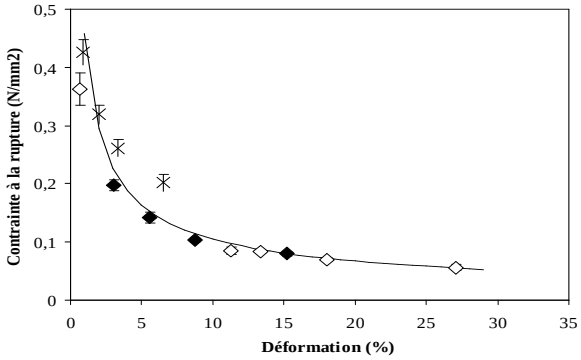


Figure 5 : Relation entre contrainte et de déformation à la rupture pour les pâtes alimentaires (A (♦), B (◊) et C (×)) à différentes durées de cuisson**.**

La relation entre contrainte à la rupture (σ_R) et déformation à la rupture (ε_R) peut être ajustée ($R^2 = 0,97$) par une fonction de type puissance :

$$\sigma_R = a\ \varepsilon_R^{\ n} \qquad (1)$$

Où a et n sont les paramètres du modèle. La modélisation des données expérimentales conduit à des valeurs a = 0,45 et n = -0,65, avec un écart moyen de ±0,008%.

3.3 Évolution de l'amidon

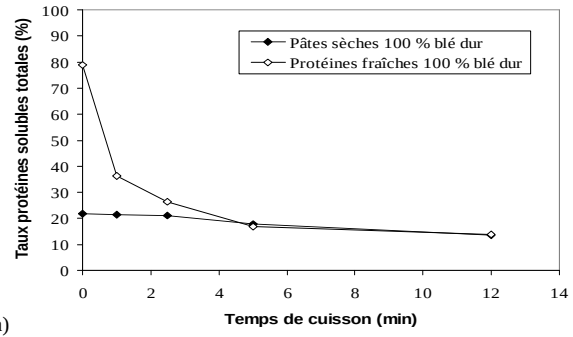
Après une cuisson de 12 minutes l'amidon de tous les produits est complètement gélatinisé, comme l'indique la disparition du pic de gélatinisation et la perte de la structure semi-cristalline (tableau 2).

Tableau 2 : Etat de l'amidon avant et après cuisson

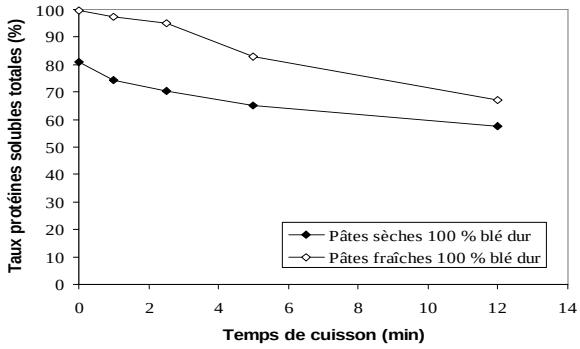
	Pâtes crues			Pâtes cuites 12 min		
	Enthalpie (J/g MS)	% de déstruc-turation	Taux de cristaux amidon natif	Enthalpie (J/g MS)	% de déstruc-turation	Taux de cristaux amidon natif
B	5,81	9,1	12	0	100	0
A	5,48	14,2	13	0	100	0
C	5,35	16,3	13	0	100	0

Dans les pâtes avant cuisson, l'amidon apparaît comme légèrement endommagé, notamment sous l'effet de l'étape d'extrusion. Il n'y a pas de différence entre les pâtes fraîches et les pâtes sèches.

3.4 Évolution du réseau de gluten



(a)



(b)

Figure 6 : Taux de protéines solubles (a : initial; b : final) des pâtes A (♦) et B (◊) pour différents temps de cuisson.

La cuisson se traduit par une diminution globale de la quantité de protéines solubles (avant ou après réduction partielle) pour tous les produits (figure 6). Cette variation traduit un mécanisme de réticulation des protéines au cours de la cuisson. Plus la cuisson est longue et plus le degré de réticulation du réseau de gluten est important. Les résultats montrent également que, quel que soit le temps de cuisson, le taux de protéines solubles des pâtes sèches est inférieur à celui mesuré pour les pâtes fraîches. L'étape de séchage des pâtes à 90°C participe à la réticulation du réseau de gluten. Les réactions de réticulation des pâtes sèches se poursuivent pendant la cuisson.

4. Discussion

La courbe maîtresse (contrainte, déformation) peut suggérer un mécanisme de plastification par les molécules d'eau [9]. Néanmoins, le caractère distinct de ces variations en fonction de la teneur en eau montre bien que ces propriétés ne dépendent pas uniquement de l'effet plastifiant des molécules d'eau, mais aussi de la structure des pâtes modifiée selon leur composition et histoire thermique. Les résultats d'évolution de la teneur en eau au cours de la cuisson suggèrent que l'absorption d'eau obéit essentiellement à un mécanisme de diffusion, en accord avec [8]. Mais l'absorption d'eau moins rapide des pâtes sèches (B<A) et supplémentées en protéines (C<B) indique que des différences de structure entre ces produits influence significativement les cinétiques de cuisson, notamment son réseau de gluten, d'après [10]. La cuisson se traduit par le renforcement du réseau de protéines des pâtes quel que soit le produit initial, celui-ci devrait entraîner une augmentation de la contrainte et une diminution de la déformation à la rupture, en contradiction avec l'accroissement du caractère ductile observé. En fait, ce résultat explique la localisation respective des 3 types de pâtes sur la courbe maîtresse. Les pâtes enrichies en protéines dont le réseau est le plus dense possèdent les valeurs de contrainte les plus élevées (déformation les plus faibles), alors que les pâtes fraîches dont le réseau est quasi inexistant avant cuisson, ont les valeurs de contrainte les plus faibles (déformations élevées).Le gonflement et la gélatinisation de l'amidon provoqueraient un affaiblissement de la structure des pâtes qui peut ainsi engendrer un comportement rhéologique plus ductile, comme celui observé. En revanche, si le séchage modifie l'état du réseau de protéines, il a peu d'impact sur l'amidon car l'évolution du couple (teneur en eau, température) au cours du séchage ne permet pas le franchissement de la courbe de fusion de l'amidon [11].

5. Conclusion

Au cours de la cuisson les propriétés rhéologiques des pâtes alimentaires évoluent fortement montrant que les mécanismes qui accroissement le caractère ductile ne dépendent pas de la structure de départ, même s'ils ne peuvent se résumer à une simple plastification par l'eau. La gélatinisation de l'amidon se produit de manière synchrone à l'absorption d'eau. A contrario, le réseau de protéines qui se forme et se resserre au cours de la cuisson participe à renforcer la structure mais ce phénomène, insuffisant pour contrer les 2 effets précédents, permettrait néanmoins de ralentir l'évolution des propriétés rhéologiques. Le séchage THT des pâtes et/ou l'addition de protéines dans les produits se traduisent par un renforcement de la structure des produits qui provoque une diminution de la cinétique de gain en eau au cours de la cuisson et entraîne une augmentation de la contrainte et une diminution de la déformation à la rupture. Ces travaux seront poursuivis pour servir de base d'interprétation pour d'autres traitements appliqués sur les pâtes.

Références

[1] Cunin, C., Handschin, S., Walther, P., Escher, F. Structural Changes of Starch during Cooking of Durum Wheat Pasta. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 28, 323-328 (1995).

[2] Thorvaldsson, K., Stading, M., Nilsson, K., Kidman, S., Langton, M. Rheology and structure of Heat-Treated Pasta Dough: Influence of Water Content and Heating Rate. *Lebensmittel Wissenshaft und Technologie*, 32, 154-161 (1999).

[3] Feillet, P. The biochemical basis of pasta cooking quality. Its consequences for durum wheat breeders. *Science des Aliments*, 4, 551-566 (1984).

[4] Delcour, J.A., Vansteelandt, J., Hythier, M.C., Abecassis, J. Fractionation and Reconstitution Experiments Provide Insight into the Role of Starch Gelatinization and Pasting Properties in Pasta Quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 3774-3778 (2000a).

[5] Favier, J. *Influence des traitements hydrothermiques à la vapeur sur les caractéristiques physicochimiques et la qualité culinaire des pâtes alimentaires*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France, (1996).

[6] Chardard, I. *Etude des interactions des protéines au cours du processus de fabrication et de traitements hydrothermiques des pâtes alimentaires*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier, France, (1991).

[7] Dachkevitch, T., Autran, J.C. Prediction of backing quality of bread wheats in breeding programs by size exclusion high performance liquid chromatography. *Cereal Chemistry*, 66(6), 448-456 (1989).

[8] Del Nobile, M.A., Massera, M. Modeling of water sorption kinetics in spaghetti during overcooking. *Cereal Chemistry*. 77(5), 615-619 (2000).

[9] Mangavel, C., Rossignol, N., Perronet, A., Barbot, J., Popineau, Y., Guéguen, J. Properties and microstructure of thermo-pressed wheat gluten films : a comparison with cast film. *Biomacromolécules*, 5(4), 1594-1601 (2004).

[10] Delcour, J.A., Hythier, M.C., Abecassis, J., Sindic, M., Deroanne, C. Fractionation and reconstitution experiments provide insight in the role of starch in pasta quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 3767-3773 (2000b).

[11] Colonna P., Della Valle G., Mabille F., Abecassis J., Cuq B. Procédés de création des produits céréaliers. *Propriétés de l'eau dans les aliments* , ed Lemeste M., Lorient D., Simatos D., (Lavoisier Tec&Doc, Paris, 2002).

Cuisson – extrusion bi-vis : propriétés d'expansion d'extrudés de maïs en fonction de la vitesse de rotation des vis et du niveau de cisaillement dans la filière.

P. Granda, R. Castillo, B. Launay, et C. Michon

AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments
INRA, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments
1 avenue des Olympiades F-91305 MASSY

Mots clés : cuisson-extrusion, extrudeur bi-vis, semoule maïs, viscosité du fondu, expansion

Le procédé de cuisson – extrusion permet la transformation en continue de la semoule de maïs et la fabrication de produit très aérés, secs et aux caractéristiques sensorielles qualifiées de « croustillantes ». A la fois extrêmement efficace, ce procédé est en général piloté grâce au savoir faire des agents travaillant sur la ligne. La difficulté réside dans l'interdépendance de l'ensemble des paramètres de pilotage et de fonctionnement de l'extrudeur mais également des paramètres produit (matière première, fondu, produit fini). L'objectif de ce travail a été d'étudier aussi complètement que possible le produit, de la matière première au produit fini (teneur en eau et en matière grasse, comportement au compactage de la semoule, viscosité du fondu dans différentes conditions de cisaillement, expansion en sortie de filière, teneur en eau, degré de solubilité et degré d'absorption d'eau de l'extrudé) en mesurant les paramètres de fonctionnement de l'extrudeur bi-vis (température, pression, vitesse de cisaillement dans la filière) ceci pour 3 conditions de vitesse rotation des vis (140, 200 et 240 rpm) et pour un débit d'alimentation de 30 kg/h. L'utilisation de la filière Rheopac développée par l'Inra de Nantes (G. Della Valle) et l'école des Mines (B. Vergnes) a permis, de faire varier la vitesse de cisaillement dans une filière plate afin de déterminer les propriétés d'écoulement du fondu tout en maintenant le débit total constant (pas de changement de vitesse de vis, ni de pression en butée ou d'impédance). Une analyse en composante principale de l'ensemble des données permet de montrer, notamment à partir du plan factoriel F1-F2 (70,1% de l'information), que l'expansion en volume et l'expansion longitudinale sont inversement corrélées à la viscosité du fondu dans la filière et à la teneur en eau de l'extrudé mais pas à la vitesse des vis. Plus la viscosité du fondu en sortie de filière est élevée moins le produit s'expanse et plus la flash évaporation est limitée. Le comportement de la semoule lors de la compaction dans l'extrudeur influence le niveau de dégradation de l'amidon : une compaction « facile » conduit à des produits contenant de l'amidon plus dégradé (solubilité élevée). Une augmentation de la vitesse de vis conduit à des produits à WSI plus élevé. Le WSI est, en revanche, complètement indépendant de la vitesse de cisaillement dans la filière à même débit total de fondu, par contre les expansions en volume et longitudinales augmentent avec celle-ci, ce qui confirme le rôle prépondérant dans ce cas des phénomènes de viscoélasticité.

Rhéologie de farines plastifiées et morphologies de leurs mélanges avec du PBAT

Florian Démé, Edith Peuvrel-Disdier, Bruno Vergnes

MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS 7635, BP 207 F-06904 Sophia Antipolis Cedex.

Résumé : deux farines ont été transformées en mélangeur interne avec l'ajout d'une quantité d'eau constante et deux taux de glycérol. Les farines transformées ont fait l'objet d'une étude rhéologique en mode dynamique. L'une d'elles présente le comportement d'un gel, alors que l'autre s'apparente plus à un fluide viscoélastique. La variation du taux de glycérol ne fait qu'abaisser les viscosités et les modules des farines transformées, mais ne change pas le type de comportement rhéologique. Après cette phase de transformation, une partie de chaque farine a été mélangée avec du polybutylène-adipate-téréphtalate (PBAT). Les morphologies et les comportements rhéologiques des mélanges ont été analysés. Nous essayons de mettre en relation les comportements rhéologiques mesurés et les morphologies observées. Il apparaît que la morphologie du mélange dépend plus du type de comportement rhéologique des farines, gel ou fluide, que de leur niveau de viscosité. Par ailleurs l'évolution des morphologies des mélanges avec le taux de plastifiant est différente en fonction du comportement rhéologique des farines.

Mots clefs : farine, PBAT, glycérol, mélange, rhéologie, morphologie.

1. Introduction

L'étude de mélanges polymère/amidon s'est fortement développée depuis quelques années, principalement pour des applications d'emballage. L'essentiel de ces travaux porte sur des matrices polymères telles que le polyéthylène [1], le polybutylène-adipate-téréphtalate (PBAT) [2], le poly(acide lactique) (PLA) [3] ou la poly-caprolactone (PCL) [4]. Des systèmes ternaires ont aussi été étudiés [5]. Les applications dans des domaines tels que la sacherie nécessitent une dispersion de la phase amylacée dans la matrice polymère en des tailles bien inférieures à la taille des granules d'amidon (5 à 20 μm), car les épaisseurs des films plastiques sont de l'ordre de la dizaine de micromètres. Si l'on veut obtenir ce niveau de dispersion, il est nécessaire de détruire la structure native de l'amidon par un mécanisme de fusion et de dispersion. Pour cela, un traitement thermo-mécanique de la phase amylacée est nécessaire avant de mélanger cette dernière à un autre polymère. Généralement, la morphologie d'un mélange de polymères dépend des caractéristiques rhéologiques (rapport des viscosités et rapport des élasticités) et des fractions volumiques de ces derniers, ainsi que de la tension interfaciale du mélange. Afin de diminuer la tension interfaciale, certains auteurs utilisent des compatibilisants [2, 3]. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons en particulier à l'influence de la rhéologie des farines transformées. En effet, les comportements des farines transformées sont plus complexes que ceux d'un polymère synthétique industriel [6, 7] : ils dépendent de l'origine botanique de l'amidon, des taux et types de plastifiants utilisés, ainsi que du traitement thermomécanique subi par la phase amylacée. L'eau est le plastifiant naturel de l'amidon, le glycérol est le plastifiant le plus utilisé industriellement pour des applications non alimentaires. Dans cette étude, nous comparerons deux farines différentes, transformées chacune avec deux taux de glycérol, et nous étudierons les morphologies des mélanges farine/PBAT en rapport avec leur comportement rhéologique.

2. Matériaux et méthodes

Deux farines (A et B) ont été fournies par la société ULICE (Riom, France). Le PBAT est un copolymère statistique semi-cristallin. Les motifs constitutifs sont le butylène adipate (BA) et le butylène téréphtalate (BT). Le glycérol a été choisi comme plastifiant des farines, selon deux taux : 15% pour la formule 1 et 30% pour la formule 2 (pourcentages calculés par rapport à la masse totale eau + glycérol + farine). Afin de favoriser la transformation, de l'eau (teneur en eau totale de 20% en masse pour toutes les formulations) est aussi ajoutée au mélange.

La transformation des farines a été faite dans un mélangeur interne Rheocord Haake 600P. Les farines, l'eau et le glycérol sont mélangés manuellement 24 heures à l'avance, puis introduits dans la chambre du mélangeur. Les paramètres de mélangeage sont les suivants : la température est de 125°C, le taux de remplissage de 0,7, la vitesse de rotation de 175 tr/min et la durée de mélange de 8 minutes. Après ce traitement, une partie de la farine est récupérée pour être analysée, l'autre est ensuite mélangée avec le PBAT (même conditions de mélangeage que pour la farine), en gardant toujours le même rapport polymère/farine plastifiée, le PBAT étant la phase majoritaire.

Des photos en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été prises. Des cryo-fractures ont été effectuées sur les mélanges farine transformée/ PBAT après une trempe à l'azote liquide. Elles ont été suivies d'une part d'une attaque à l'acide sulfurique 1N pendant 3h avec agitation magnétique, afin de dissoudre la phase amylacée, et d'autre part d'une dissolution de la matrice grâce à un mélange 50/50 acétonitrile/chloroforme. Après ces attaques, les échantillons ont été métallisés par dépôt plasma sous vide Au-Pd. Le MEB utilisé est de marque Philips et de référence XL30 ESEM.

Le comportement rhéologique dynamique du PBAT et des farines transformées a été mesuré sur un rhéomètre ARES (TA Instruments), en géométrie plan/plan avec des plateaux striés de 25 mm de diamètre. Afin de limiter l'évaporation d'eau et de glycérol, les échantillons sont enrobés d'huile silicone après mise en place entre les plateaux.

3. Comportement des farines plastifiées

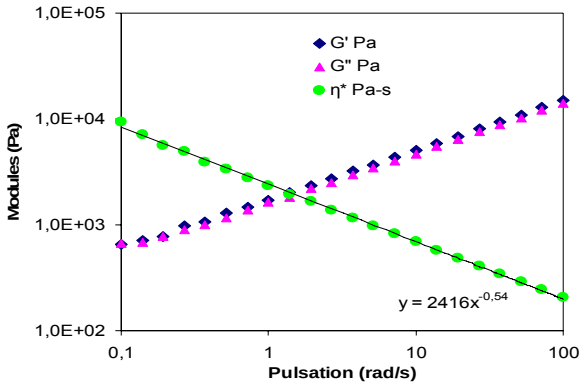
Les énergies de transformation des farines (énergie mécanique spécifique, EMS), ont été mesurées à partir de l'intégration du couple du malaxeur au cours du temps. Les énergies des différentes farines dans les mêmes conditions de mélangeage sont indiquées dans le tableau 1. Elles sont différentes pour les deux farines, mais dépendent surtout de la formulation utilisée. Cette différence peut être due à la fois à une baisse de viscosité liée à un taux de plastifiant plus élevé et à un effet lubrifiant créé par le glycérol non totalement absorbé dans la formule 2.

Farine	Formule 1	Formule 2
A	111 kWh/t	38 kWh/t
B	228 kWh/t	67 kWh/t

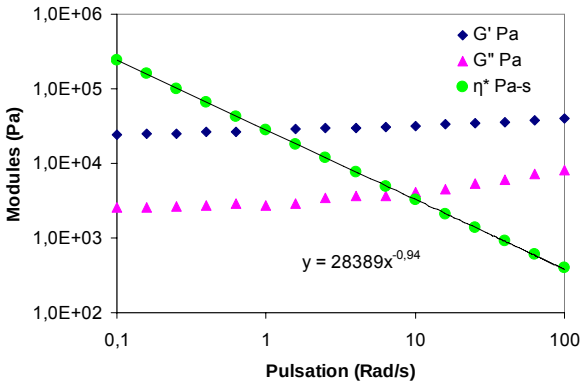
Tableau 1. Energie mécanique spécifique de transformation des farines selon la nature et la formulation.

Des observations au MEB ont montré que les farines sont bien transformées (résultats confirmés en diffraction des rayons X), hormis la présence de quelques granules résiduels.

Soumises à un essai harmonique à 150°C dans le domaine linéaire, les farines montrent différents comportements rhéologiques. La farine A montre un comportement de polymère fondu de très haute masse moléculaire, avec une viscosité complexe ayant une pente de -0,54, et une superposition des modules s'étalant sur plusieurs décades [8, 9] (Fig. 1a). La farine B présente un comportement de type gel, avec $G' > G''$ sur toute la gamme de fréquences, ces deux modules variant peu selon la fréquence. La viscosité complexe η^* a une pente proche de -1 (Fig. 1b).



a.



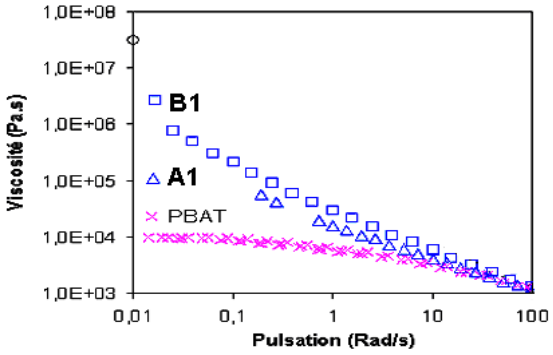
b.

Fig. 1. Comportement des farines à 150°C (formule 2) : a. farine A, b. farine B.

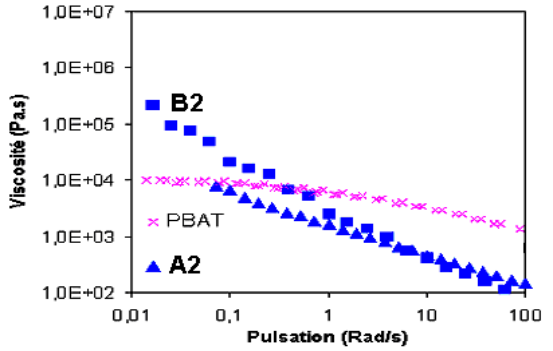
La règle de Cox-Merz s'applique à la matrice PBAT. Les résultats de rhéométrie capillaire ne sont pas présentés ici. En revanche, cette règle ne s'applique pas aux farines transformées, pour lesquelles la viscosité en écoulement s'apparente plus à la partie réelle η' de la viscosité complexe η^* qu'à cette dernière [8, 9].

La Figure 2 compare les parties réelles η' des farines transformées avec la viscosité complexe de la matrice. Le taux de cisaillement maximum atteint au mélangeur interne est d'environ 100 s^{-1}. Dans ces

conditions, les viscosités des deux farines sont équivalentes et, suivant la formulation, voisines ou très inférieures à celle de la matrice PBAT.



a.



b.

Fig. 2. Partie réelle η' des deux farines et viscosité complexe η^* du PBAT à 150°C.
a. formule 1, b. formule 2.

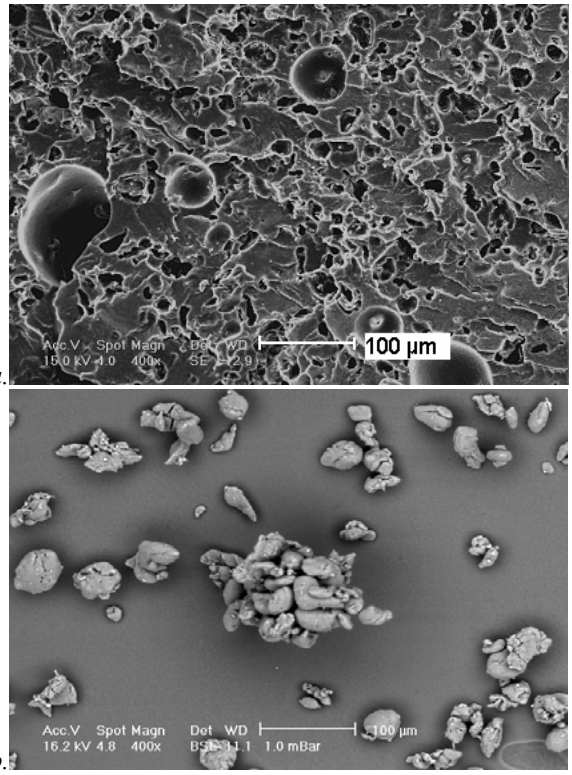
4. Morphologie des mélanges farine/PBAT

L'observation des morphologies des mélanges farine/PBAT au MEB montre à la fois une grande diversité des morphologies, mais aussi des tailles de la phase amylacée (Figs. 3 à 6).

La farine A donne de larges domaines (plusieurs dizaines de µm), avec une structure nodulaire (Fig. 3) pour la formule 1 et une structure de type co-continu pour la deuxième (Fig. 4). La farine B donne des domaines de taille beaucoup plus réduite (Figs. 5 et 6), avec une phase amylacée sous forme de gouttes plus ou moins allongées. La taille est plus réduite lorsque le taux de glycérol augmente.

La transition entre les morphologies globulaire/co-continue observées avec la farine A suit le comportement classique de mélanges de polymères. En effet, à fractions volumiques et viscosité de la matrice équivalentes, une diminution de viscosité de la phase dispersée peut entraîner une co-continuité.

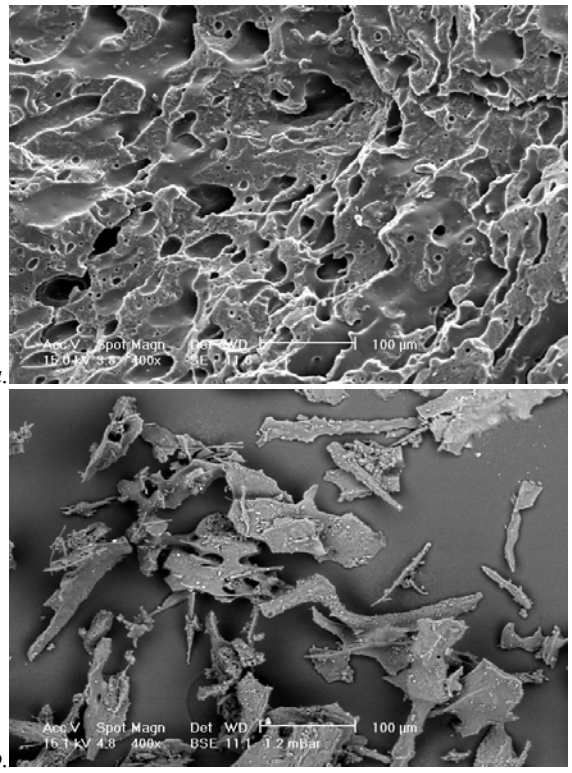
Les mélanges avec la farine B n'ont pas le même comportement. Contrairement à la farine A, la farine



a.

b.

Fig. 3. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/farine A (formule 1) après dissolution
a. de la phase amylacée, b. du PBAT



a.

b.

Fig. 4. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/farine A (formule 2) après dissolution
a. de la phase amylacée, b. du PBAT

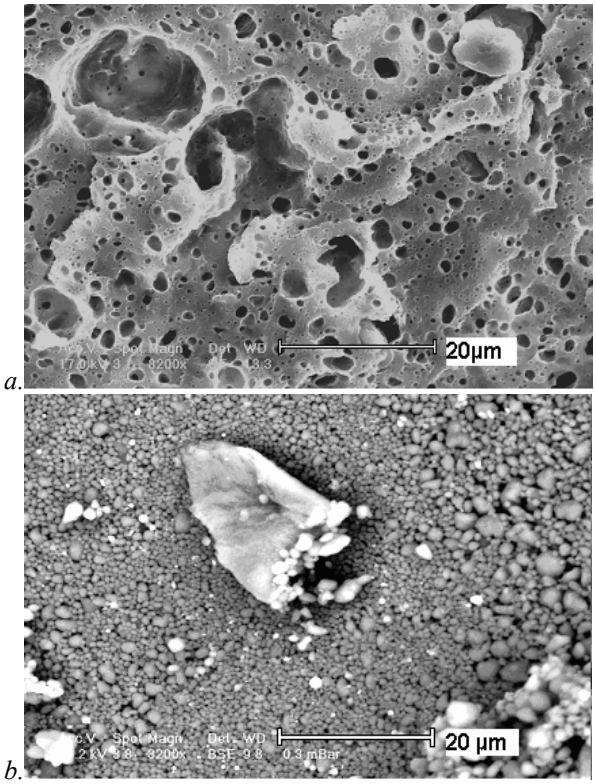


Fig. 5. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/farine B (formule 1) après dissolution
a. de la phase amylacée, b. du PBAT

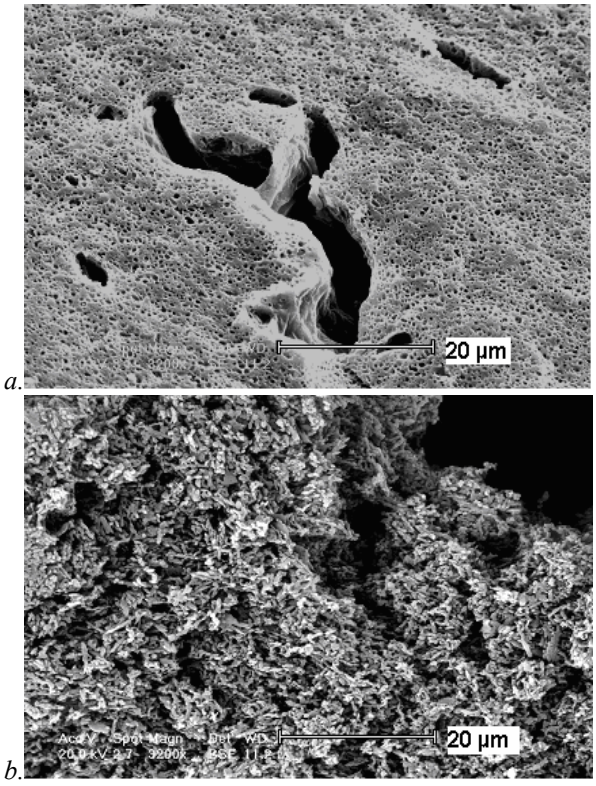


Fig. 6. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/farine B (formule 2) après dissolution
a. de la phase amylacée, b. du PBAT

B plastifiée a un comportement de gel, avec un domaine linéaire très court. On peut supposer que la rupture des gouttes est favorisée par rapport à la déformation et que leur coalescence est sans doute aussi plus difficile.

5. Conclusion

La morphologie des mélanges farine/PBAT est dominée par le comportement rhéologique des farines transformées. Les évolutions des morphologies avec le taux de plastifiant diffèrent également selon le type de farines. Cela signifie qu'il doit être possible d'ajuster la morphologie d'un mélange farine transformée/ PBAT en jouant sur la nature de la farine et le taux de plastifiant.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre du projet « Ceremat » (CEREales pour bioMaTériaux à propriétés controlées) du pôle de compétitivité « Céréales Vallée », avec le soutien financier du FUI. Les partenaires du projet sont: Ulice, Barbier, Biobasic Environnement, l'ENSCCF, le LPMM et le LMI).

Références

1. F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay, B.D. Favis, *Polymer,* **2003**, 44, 1517-1526.
2. Y. Nabar, J. M. Raquez, P. Dubois, R. Narayan, *Biomacromolecules,* **2005,** 6, 807-817.
3. M. A. Huneault, H. Li, *Polymer,* **2007,** 48, 270-280.
4. L. Averous, L. Moro, P. Dole, C. Fringant, *Polymer,* **2000,** 41, 4157-4167.
5. P. Sarazin, G. Li, W. J. Orts, B. D. Favis, *Polymer,* **2008,** 49, 599-609.
6. G. Della Valle, A. Buléon, P.J. Carreau, P.A. Lavoie, B. Vergnes, *J. Rheol.,* **1998,** 42 (3), 507-525.
7. G. Della Valle, B. Vergnes, D. Lourdin, *Inter. Polym. Process. XII,* **2007,** 5, 471-479.
8. Q. Yang, T. S Chung, M. Weber, K. Wollny, *Polymer,* **2003**, 50, 524-533.
9. M. G. McKee, S. Unal, G. L. Wilkes, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.,* **2005,** 30, 507-539.
10. R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. van Dam, A. D. Gotsis, *Polymer,* **1999,** 40, 827-834.

Formation et observation de bulles d'air dans des solutions de gélatine

Boitte J.B.[1], Ducept F.[1], Brambati N.[2], Buchert A.M.[2] et Benyahia L.[3], Michon C.[1]
[1] AgroParisTech, UMR N°1145 GENIAL, 1 avenue des Olympiades, F-91300 Massy
[2] Rousselot, Chemin Moulin Premier, F-84808 Isle-sur-la-Sorgue
[3] Université du Maine, UMR CNRS N° 6120, Avenue Olivier Messiaen, F-72085 Le Mans

Corresponding author: jean-baptiste.boitte@agroparistech.fr

Grâce au développement d'un dispositif de formation et d'observation de bulles composé principalement d'un pousse-seringue, de tubes micro-fluidiques et d'une webcam, nous avons observé la formation de bulles d'air dans des solutions de gélatine. Des solutions aqueuses de gélatines possédant des masses molaires différentes ont été utilisées dans une gamme de concentration de 10^{-4} g/L à 10 g/L à 25°C. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus dans des solutions de SDS et de CTAB à différentes concentrations (respectivement 10^{-1} mol.L^{-1} - 10^{-3} mol.L^{-1} et 10^{-1} mol.L^{-1} - 10^{-6} mol.L^{-1}). Le volume des bulles formées avant détachement du tube augmente lorsque la concentration en SDS ou en CTAB diminue. Typiquement, on passe de 4 µL à 14 µL dans le SDS et de 3 µL à 11 µL avec le CTAB. En présence de gélatine, le volume reste relativement constant, de l'ordre de 6 - 8 µL, et se situe, dans la gamme de concentration étudiée, nettement inférieur au volume d'une bulle d'air dans de l'eau pure (17 µL). Pour expliquer l'effet de la gélatine sur le volume des bulles, l'hypothèse de la formation d'un réseau type « filet » de macromolécules enchevêtrées est proposée.

Injection de fluides d'Herschel-Bulkley en milieu poreux

X. Clain, C. Chevalier, J. Canou, J-C. Dupla, P. Coussot

Université Paris Est, Laboratoire Navier
LMSGC, 2 allée Kepler, 77420 Champs-sur-Marne

Résumé : Dans cette étude, nous menons des expériences d'injection d'Herschel-Bulkley dans un milieu poreux modèle afin d'en dégager une loi générale d'écoulement de type Darcy. Nous cherchons plus particulièrement à déterminer le rôle, à la fois, des caractéristiques rhéologiques intrinsèques du fluide et les aspects géométriques du milieu poreux traversé. Les premiers résultats mettent alors en évidence, en plus du gradient de pression seuil classiquement observé, une correspondance entre la loi débit/pression pour l'injection et la loi rhéologique du fluide. A terme, ces recherches devraient permettre de prévoir, sans ambiguïté, l'écoulement de fluides d'Herschel-Bulkley dans des géométries simples et représentent donc un premier pas important vers la mise en place d'une loi générale d'écoulement.

Mots-clé : Fluide non-Newtonien, Injection, Herschel-Bulkley, milieu poreux

1. Introduction

L'écoulement d'un fluide non newtonien dans un milieu poreux est un problème récurrent dans de nombreux domaines industriels : récupération assistée de pétrole par réinjection des gaz de production, traitement des sols pollués, ou encore injection de pâtes de ciment dans des sols visant à les consolider en génie civil.

La plupart des matériaux rencontrés dans ces situations présentent un ou plusieurs caractères non-newtoniens : rhéofluidification, rhéoépaississement, contrainte seuil, thixotropie ou encore viscoélasticité. Dans ce travail nous nous sommes intéressés, au cas des fluides d'Herschel-Bulkley qui présentent la particularité de posséder un seuil τ_0 à l'écoulement ainsi qu'une évolution non linéaire de leur taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction de la contrainte τ imposée. Le modèle le plus couramment utilisé pour la description du comportement de ces fluides est [1] :

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

où μ_0 est la viscosité plastique du fluide à seuil, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et, enfin, *n* représente le caractère rhéoépaississant ($n > 1$) ou rhéofluidifiant ($n < 1$) du matériau. On s'attend à ce que ce comportement rhéologique engendre un comportement non trivial en écoulement dans un milieu poreux. C'est ainsi qu'à pression imposée il est probable que certains pores assez larges autorisent le passage du fluide à seuil alors que d'autres plus petits ne le permettent pas. La matrice poreuse étant liée à une distribution de tailles de pores, la fraction dans laquelle le fluide est en mouvement diminue avec la pression, jusqu'à un arrêt total pour une pression critique.

Afin de déterminer la relation existant entre gradient de pression et vitesse du fluide dans le milieu poreux, nous injectons à pression contrôlée le fluide ad hoc dans un milieu poreux modèle consistant en un empilement de billes de verre ou de sable. Les résultats de ces essais, confrontés à la loi rhéologique du fluide injecté, seront décrits et analysés dans les parties 3 et 4 de cet article. Nous nous attacherons dans un premier temps (partie 2) à décrire le contexte du problème soulevé et à présenter les travaux réalisés à ce sujet.

2. Contexte et état de l'art

L'étude de l'écoulement d'un fluide non newtonien à travers un milieu poreux est de nature très complexe couplant le comportement rhéologique du fluide au fait que ce dernier doive se mouvoir dans une matrice poreuse formée d'un réseau de pores et de restrictions de taille non uniforme interconnectés. Face à un tel constat il est normal que l'un des premiers réflexes des auteurs ayant abordé le sujet ait été de vouloir le simplifier au maximum en proposant un modèle macroscopique simple pour le milieu poreux. En assimilant celui-ci à une assemblée de tubes capillaires parallèles et en s'appuyant sur les résultats analytiques pour l'écoulement du fluide non newtonien dans un tube isolé, de nombreux auteurs proposèrent une loi d'écoulement.

Park [1] dérive l'équation d'Ergun en remplaçant la viscosité newtonienne μ par une viscosité effective μ_{eff} obtenue à partir du calcul du profil d'écoulement d'un fluide non-newtonien dans un tube capillaire. Chase et Dachavijit [2], eux, dérivent l'équation d'Ergun et aboutissent à un modèle à 3 paramètres. Deux d'entre eux sont déterminés de manière analytique alors que le dernier est déterminé expérimentalement et correspond à la situation où les résultats expérimentaux présentent une erreur minimum par rapport aux résultats théoriques. Pascal [3] et dans sa continuité Al-Fariss et Pinder [4] utilisent une loi de Darcy modifiée pour réévaluer les équations fondamentales d'écoulement dans les milieux poreux et aboutissent à des lois d'écoulement similaires.

Une seconde approche plus récente est développée par certains auteurs (Balhoff [5], Sochi [6]) : la modélisation à l'échelle du pore. Celle-ci se présente comme un compromis entre les deux méthodes extrêmes que sont l'approche macroscopique et la méthode numérique (visant à décrire avec grande fidélité la matrice poreuse et à calculer avec précision l'écoulement du fluide en chaque point), dans le sens où, elle emprunte à l'une sa description du milieu poreux comme un réseau de pores connectés par des restrictions et à l'autre l'approximation des ces pores et restrictions par des formes géométriques basiques pour lesquelles les équations d'écoulement sont connues et simples.
Cependant, bien que tous les auteurs obtiennent le même comportement macroscopique, notamment la présence d'un gradient de pression seuil à l'écoulement, il n'existe toujours pas de loi générale d'écoulement utilisable de manière analogue à la loi de Darcy pour l'écoulement de fluides newtoniens dans les milieux poreux.

3. Montage et protocole expérimental

Des expériences d'injection d'un fluide à seuil dans un milieu poreux modèle ont été menées. Notre montage expérimental est composé de deux parties principales (fig. 1). La première est une chambre de transfert dotée dans sa partie basse d'un réservoir rempli d'huile relié à une pompe nous permettant d'en contrôler la pression. En augmentant la pression au sein de l'huile, celle-ci va déplacer une membrane qui va pousser à son tour sur le fluide à seuil logé dans la partie haute de la chambre de transfert. Le fluide est alors dirigé à l'aide d'un tube en plastique de 1 cm de diamètre et 15 cm de longueur vers la seconde partie du dispositif. Juste avant de pénétrer dans le milieu poreux le fluide passe par une chambre d'homogénéisation qui consiste en un cône en métal dont la base inférieure a la même section que le tube en plastique en entrée et la base supérieure la même section que le milieu poreux. Cet élément a pour but de s'assurer que le gel arrivera d'un même front sur la section inférieure du milieu poreux et ne créera pas de chemin préférentiel avant même que l'on ait commencé à injecter.

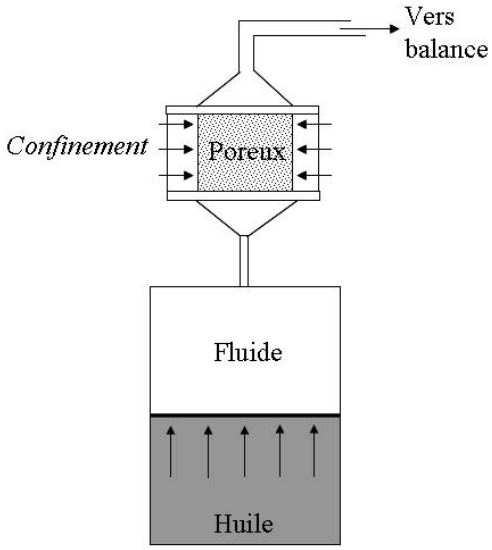


Fig 1 - Dispositif expérimental composé d'une chambre de transfert et du milieu poreux. La pression d'huile est contrôlée.

Sable	150µm<*D*<300µm ; 800µm<*D*<1mm
Billes de verre	350µm<*D*<390µm ; *D*=1mm ; *D*=2mm

Tab 1 – Granulométries utilisées lors des essais d'injection. *D* est le diamètre des grains de sable / billes de verre

Le fluide s'écoulant en sortie du dispositif est collecté et pesé au cours du temps, nous permettant alors d'accéder au débit massique. Le milieu poreux de forme cylindrique de diamètre 80mm pour une hauteur h = 40, 80 ou 160mm est un empilement compact ($\varphi \approx 0.38$) de billes de verre ou de sable ($\rho = 2,5 \boldsymbol{g.cm}^{-3}$) disponible dans plusieurs granulométries (cf tableau 1, *D* étant le diamètre moyen des particules). Celui-ci est entouré d'une membrane imperméable, et maintenu dans son état de compaction par une pression de confinement toujours supérieure à la pression d'injection du fluide.
Le fluide utilisé est un gel de Carbopol, qui consiste en une suspension de particules de polymère hydratées. Ce gel présente les caractéristiques d'un fluide à seuil rhéofluidifiant dont la contrainte seuil varie comme la concentration massique en polymère dilué.

4. Résultats et interprétations

Dans cette section nous présentons les résultats de rhéométrie pour le gel de Carbopol ainsi que les résultats des expériences d'injection et tentons d'établir les liens qui peuvent exister entre la nature du fluide et son comportement en écoulement dans un milieu poreux.

4.1 Rhéologie

Les essais de rhéométrie ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre Malvern KNX2000 utilisant une géométrie cône-plan sablé d'angle 2° et de 60mm de diamètre. Les rhéogrammes ont été obtenus en imposant des paliers de contrainte en montée puis en descente et en mesurant le cisaillement correspondant. Le temps d'attente entre deux mesures est de 5 secondes et le temps d'acquisition lors d'une mesure est également de 5 secondes. Dans le but de s'assurer de la pertinence des résultats lors des expériences d'injection, nous nous sommes particulièrement attachés à vérifier pour chaque essai, que le fluide récolté après traversée de l'échantillon présentait les mêmes caractéristiques rhéologiques que le fluide injecté et ne subissait alors aucune déstructuration (fig. 2).

4.2 Essais d'injection

La première phase des essais d'injection consiste en la poussée du gel sous une forte pression afin de s'assurer que ce dernier colonise bien le milieu poreux et le sature complètement. Une fois ceci exécuté, on applique en entrée du système la pression d'injection désirée. Le gel s'écoulant en sortie du dispositif est recueilli et pesé. Afin de systématiser les mesures, il a été décidé qu'une nouvelle pression d'injection serait appliquée une fois 50 grammes de gel recueillis. Via le débit massique Q ainsi que la pression d'huile imposée P, nous définissons pour notre système :

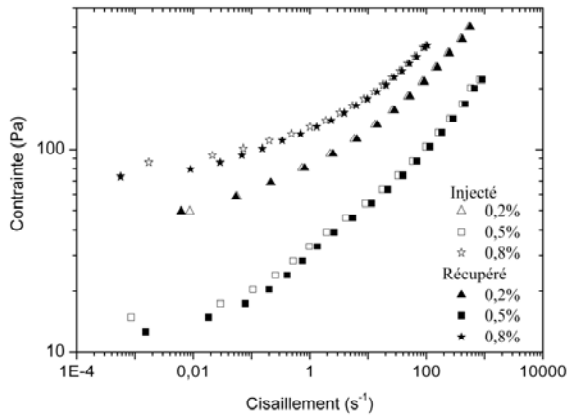


Fig. 2 – Rhéogrammes (échelle log-log) de gels de Carbopol à trois concentrations massiques différentes et vérification expérimentale de la conservation des paramètres rhéologiques pour le fluide récupéré.

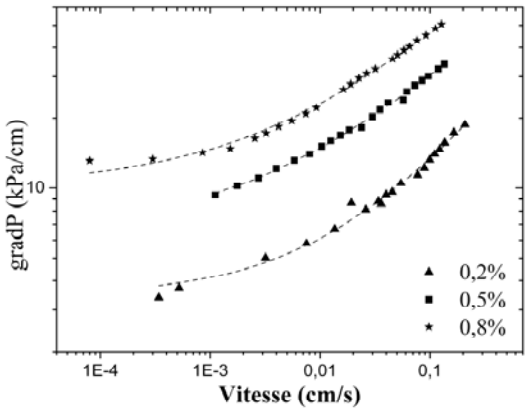


Fig. 3 – Résultats typiques d'essai d'injection (échelle log-log) de gels de Carbopol à trois concentrations massiques différentes dans un milieu poreux de diamètre 80mm de hauteur 80mm constitué de bille de verre de diamètre *D*=1mm.

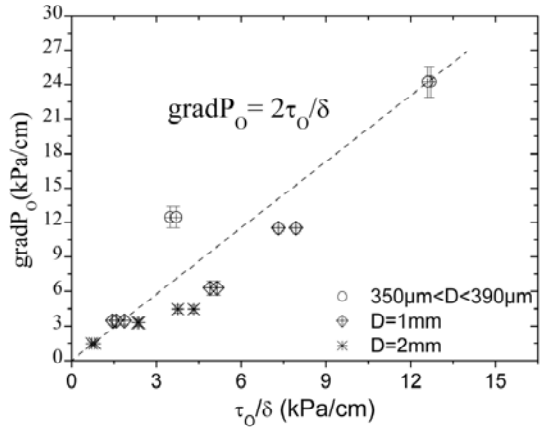


Fig. 4 – Relation entre $\boldsymbol{gradP_0}$ et τ_0/δ .Concentration en gel : 0,2%, 0,5% et 0,8%. Poreux : diamètre 80mm, hauteur 80mm

le gradient de pression,

$$\boldsymbol{gradP} = \frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{h}} \tag{2}$$

où *h* est la hauteur du poreux, ainsi que la vitesse débitante du fluide à l'intérieur du milieu poreux :

$$\boldsymbol{V} = \frac{\boldsymbol{Q}}{\rho \boldsymbol{S}} \tag{3}$$

où ρ est la masse volumique du fluide et *S* la section du milieu poreux. Un résultat typique d'une campagne d'essais pour l'injection de gel de Carbopol dans un milieu poreux est représenté à la figure 3. Il apparaît sur ces courbes l'existence d'un gradient de pression seuil $\boldsymbol{gradP_0}$ pour la mise en place de l'écoulement. On observe également une hiérarchisation des courbes en fonction de la concentration massique en Carbopol i.e. la contrainte seuil du fluide injecté. Par ailleurs, il surgit de ces résultats que la relation liant la vitesse débitante du gel dans le milieu poreux au gradient de pression appliqué est non linéaire. Dans la suite de notre projet, nous tentons d'éclaircir les liens qui existent alors entre la loi rhéologique du gel et son comportement en milieu poreux. A cette fin nous avons modélisé le fluide par la loi classique d'Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma}^{n_f} \tag{4}$$

et les courbes d'injection par un modèle similaire :

$$gradP = gradP_0 + \mu_P V^{n_P} \tag{5}$$

4.3 Relation entre rhéologie et injection

Nous nous intéressons tout d'abord à la relation existant entre $\boldsymbol{gradP_0}$ et les paramètres du système : la contrainte seuil du fluide τ_0 ainsi que la taille typique des pores de l'échantillon poreux δ. Dans une première approximation, nous avons estimé :

$$\delta = \boldsymbol{D}/10 \tag{6}$$

Les résultats pour différents poreux et fluides utilisés sont représentés sur le graphe de la figure 4. Nous trouvons que le gradient de pression seuil $\boldsymbol{gradP_0}$ varie linéairement avec le rapport τ_0/δ. Ce résultat est compatible avec les travaux présentés dans la bibliographie ainsi qu'avec la théorie de l'écoulement d'un fluide d'Herschel-Bulkley dans un capillaire de diamètre $\boldsymbol{d}$ qui donne :

$$\boldsymbol{gradP_0} = 4.\tau_0/\boldsymbol{d} \tag{7}$$

A partir de ce résultat, nous posons :

$$\boldsymbol{gradP_0} = \tau_0/\boldsymbol{l_1} \tag{8}$$

avec $\boldsymbol{l_1} \approx 0.05\boldsymbol{D}$ dans le présent cas.

Dans la continuité de ce travail et afin de mettre en exergue des liens plus élaborés entre le gel injecté et la loi d'écoulement qui en découle, nous avons mené une démarche simple de redimensionnent de sorte à relier les paramètres d'injection aux paramètres rhéologiques via deux longueurs $\boldsymbol{l_1}$ et $\boldsymbol{l_2}$. C'est ainsi que nous construisons une contrainte et un taux de cisaillement reliés aux mesures des essais d'injections par les formules :

$$\tau_{inj} = gradP \times l_1 \quad \text{et} \quad \gamma_{inj} = V / l_2 \qquad \textbf{(9)}$$

Par analogie avec les écoulements dans les capillaires, l'échelle typique de ces deux longueurs $\boldsymbol{l_1}$ et $\boldsymbol{l_2}$ doit être la même que la taille des pores et donc, pour des milieux poreux de même nature être proportionnel au diamètre $\boldsymbol{D}$ des particules. Nous posons donc deux coefficients λ_1 **et** λ_2 :

$$l_1 = \lambda_1 * D \qquad \textbf{(10)}$$
$$l_2 = \lambda_2 * D \ .$$

D'après les résultats de la figure 4, nous supposons dans ce cadre et dans un premier temps que $\lambda_1 \approx 0.05$, ce qui conduit à étendre pour toute la plage de valeurs du gradient de pression le résultat obtenu pour la valeur seuil du gradient de pression (Equ. 8). Nous supposons également, par des simples arguments d'ordre de grandeur, que $\lambda_2 \approx \lambda_1$.

La figure 5 représente le résultat de ce redimensionnement pour les essais déjà rencontrés aux figures 2 et 3. Dans le cas de ces données, le meilleur ajustement entre mesures rhéologiques et systèmes a été obtenu pour $\lambda_1 = \lambda_2 = 0.06$.

Cette série d'essai est réalisée pour des gels de concentration 0,2%, 0,5% et 0,8%. Nous observons que le replacement des courbes est bon pour les faibles taux de cisaillement mais que les données dévient sensiblement pour les plus fort taux de cisaillement. Les ordres de grandeur sont cependant les bons et justifient que nous supposions a priori $\lambda_2 \approx \lambda_1$.

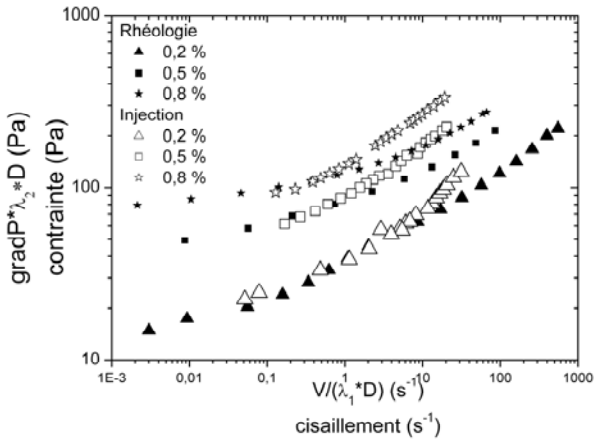


Fig 5 – Mise en correspondance, par ajustement de λ_1 et λ_2 des courbes rhéologiques et des données d'injection redimensionnées pour une série d'essai. Poreux : diamètre 80mm, hauteur 80mm

Cela montre la limite de cette approche uniquement dimensionnelle. En effet, les équations 10 ne permettent, en diagramme log-log, qu'une translation des données d'injection par rapport aux données rhéologiques. Or, nous observons figure 5 que les indices $\boldsymbol{n_f}$ et $\boldsymbol{n_p}$ des lois rhéologiques (4) et (5) ne sont pas les mêmes avec systématiquement $\boldsymbol{n_p > n_f}$. Cette observation reste valable pour les autres systèmes (en particulier, les autres tailles de billes) que nous avons utilisé.

Il est important de remarquer que selon les auteurs [3,4] ayant abouti à une loi analytique d'écoulement de fluides d'Herschel-Bulkley en milieu poreux : $\boldsymbol{n_p = n_f}$, ce qu'infirmeraient nos expériences.

5. Conclusions et perspectives

Dans cette étude, des essais systématiques d'injection ont été menés dans le but de formuler une première forme de loi généralisée pour l'injection de fluides d'Herschel-Bulkley en milieu poreux. Le comportement du fluide à seuil en milieu poreux peut être, en partie, déduit de ses caractéristiques intrinsèques rhéologiques : c'est le cas du gradient de pression seuil $\boldsymbol{gradP_0}$ qui peut être évalué à partir de la contrainte seuil du fluide et de la taille typique des pores.

Nous avons également introduit deux coefficients λ_1 et λ_2 qui nous permettent d'étudier simplement à partir de la loi rhéologique du fluide son comportement en milieu poreux. Les travaux présentés ici montrent cependant que cette approche ne suffit pas et que dans le futur, il convient de mieux s'attacher à l'interdépendance exacte des différents paramètres issus des lois d'écoulement.

Références

[1] Park, H.C. *The flow of non-Newtonian fluids through porous media*. Ph.D. Thesis, Department of chemical engineering, Michigan State University

[2] Chase, G.G., Dachavijit, P., Incompressible cake filtration of a yield stress fluid. *Separation and science technology* 38, 745-766 (2003)

[3] H. Pascal, Nonsteady flow through porous media in the presence of a threshold gradient. *Acta Mechanica*, 39 :207–224, 1981.

[4] Al-Fariss, T., Pinder, K.L., Flow through porous media of a shear-thinning liquid witha yield stress. *Canadian Journal of chemical Engineering,* 69,(3), 391-405 (1987).

[5] Balhoff M. *Modeling the flow of non-newtonian fluids in packed beds at the pore scale*. PhD thesis, Louisiana State University, 2005.

[6] Sochi T. *Pore-Scale Modeling of Non-Newtonian Flow in Porous Media*. PhD thesis, Imperial College, 2007.

Calcul de la perméabilité d'un milieu fibreux à l'échelle microscopique

G. Puaux[a], L. Silva[a], P. Laure[b], M. Vincent[a]
a. Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR 7635, Mines ParisTech
rue Claude Daunesse, F-06904 SOPHIA-ANTIPOLIS Cedex
b. Laboratoire J. A. Dieudonné, UMR 6621 CNRS - Université de Nice
F-06108 Nice cedex 2

Résumé

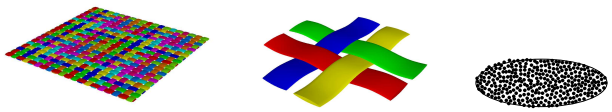
La perméabilité des renforts tissés (souvent en verre ou carbone), utilisés dans le procédé d'injection sur renfort, ou RTM (Resin Transfer Molding), est un paramètre important pour modéliser le remplissage des moules à l'aide de la loi de Darcy. L'aspect multi-échelles de ces matériaux rend complexe la détermination de la perméabilité. En effet, il faut prendre en compte la porosité mésoscopique entre les mèches du renfort, et la micro-porosité entre les fibres qui composent les mèches.

Nous calculons cette perméabilité en résolvant, à l'échelle microscopique, les équations des écoulements visqueux (équations de Stokes) par une méthode d'éléments finis stabilisés, via une approche monolithique (multi-domaine). Cela consiste à résoudre les équations sur le maillage complet, dans lequel les interfaces fibres - fluide sont représentées par une fonction distance, et les propriétés physiques des différentes phases sont définies par des lois de mélanges autour de ces interfaces. Nous pouvons ainsi traiter des cas avec des géométries complexes.

Le domaine de calcul correspond à un VER (volume élémentaire représentatif). Nous étudions la validité de cette approche par une comparaison avec les résultats de la littérature.

1 Introduction

Le procédé RTM (Resin Transfer Molding) est un procédé d'injection d'une résine thermodurcissable dans un renfort fibreux (mat ou tissu de verre, carbone, etc.) placé à l'intérieur d'un moule. La simulation numérique est beaucoup utilisée pour optimiser ce procédé de fabrication [1]. L'une des difficultés liées à ce procédé est la nature multi-échelle du milieu sur lequel on travaille (Fig. 1). En



(a) Pièce complète. Échelle macroscopique. (b) Le renfort. Échelle mésoscopique. (c) Les fibres. Échelle microscopique.

FIG. 1 – Les trois échelles dans le cas de renforts tissés.

effet, le renfort est un tissage de mèches, composées elles-mêmes de fibres. Les échelles de tailles peuvent être très différentes, puisque une pièce peut être de plusieurs mètres de long, une fibre a un diamètre d'une dizaine de micromètres, et une mèche peut contenir plusieurs milliers de fibres. Dans les outils numériques actuels, les simulations se font à l'échelle macroscopique, en considérant la cavité du moule contenant le renfort comme un milieu homogène poreux. On résoud dans ce cas une loi de type Darcy [2]. A l'échelle des fibres (échelle microscopique), l'écoulement est régit par les équations de Stokes. A l'échelle mésoscopique, l'écoulement entre les mèches sera un écoulement de Stokes, tandis que dans les mèches, l'écoulement suivra la loi de Darcy. Il est donc nécessaire de coupler ces deux équations pour calculer l'écoulement à cette échelle.

Un des paramètres importants pour ces simulations est la perméabilité du milieu poreux. Elle est souvent obtenue par des mesures expérimentales. Sa prédiction par le calcul est un challenge depuis longtemps. Pour la calculer, nous simulerons l'écoulement à l'échelle microscopique, afin de déterminer la valeur de la perméabilité des mèches. Ensuite, cette perméabilité sera utilisée à l'échelle mésoscopique. De manière générale, les calculs à l'échelle microscopique considèrent un arrangement régulier des filaments. Et souvent, dans

ce cas, le maillage est créé uniquement dans la partie fluide [3, 4, 5, 6, 7]. La méthode que nous avons utilisée pour simuler l'écoulement entre les fibres est une approche multidomaines : le domaine complet est maillé et nous définissons une fonction distance à l'interface fibre/fluide. Ensuite, nous résolvons les équations de la mécanique des fluides dans *tout* le domaine, la partie solide étant comprise.

Dans la suite, après une introduction aux calculs de perméabilité et une description de l'approche monolithique, nous montrons la validité de cette approche par une comparaison avec la littérature.

2 Équations du problème

Le polymère injecté est considéré comme un fluide Newtonien incompressible. Les vitesses d'écoulement étant faibles, on pourra négliger les termes d'inertie, et ainsi utiliser les équations de Stokes :

$$\begin{cases} \eta \Delta v - \nabla p = 0 \\ \nabla \cdot v = 0 \end{cases} \tag{1}$$

où v est la vitesse, ρ la densité du fluide, p la pression, η la viscosité dynamique.

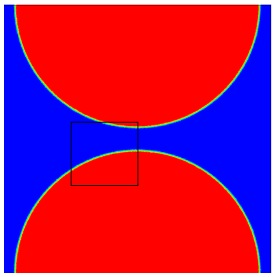
La loi de Darcy permet de modéliser l'écoulement dans un milieu poreux. Cette loi d'écoulement macroscopique est obtenue à partir des lois microscopiques (Navier-Stokes) par une méthode de prise de moyenne volumique [8, 9, 10]. Si on néglige les termes d'inertie, et en supposant que l'effet de la viscosité sur l'écoulement est négligeable par rapport à la résistance imposée par le squelette lui-même, on obtient l'équation de Darcy :

$$\langle v \rangle = -\frac{1}{\eta} K \cdot \nabla \langle p \rangle^f \tag{2}$$

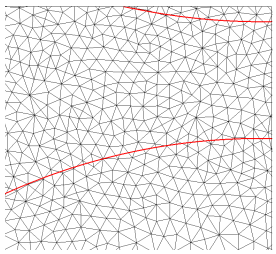
où Φ est la porosité, K la perméabilité, $\langle \cdot \rangle$ est la moyenne sur le volume total et $\langle \cdot \rangle^f$ est la moyenne sur le volume de fluide.

3 Approche monolithique pour la résolution par éléments finis

Nous nous trouvons dans le cas d'un problème multidomaine [11], en présence d'une phase fluide et d'une phase solide. Nous avons choisi une approche monolithique des calculs éléments finis pour résoudre ce type de problème. Le principe est de travailler sur un maillage qui englobe toutes les composantes de l'écoulement mutli-matériaux (Fig. 2). Les interfaces entre les différents domaines ne sont connues qu'implicitement à travers une fonction distance α à ces interfaces définies par l'iso-valeur nulle.



(a) Le domaine simulé : en rouge, les fibres solides ; en bleu, le fluide.



(b) L'interface entre le fluide et le solide est en rouge. L'interface traverse les éléments du maillage.

FIG. 2 – Approche monolithique. Le maillage est global et n'appuie aucune des interfaces contenues dans le domaine. b) est un zoom sur le cadre tracé en a).

On cherche à résoudre le problème variationnel suivant sur le domaine Ω :
trouver (u, p) tel que $\forall (w, q) \in (\mathcal{H}_0^1(\Omega))^d \times \mathcal{L}^2(\Omega)$:

$$\begin{cases} \displaystyle\int_\Omega p \nabla \cdot w \mathrm{d}\Omega - \int_\Omega 2\eta \epsilon(u) : \epsilon(w) \mathrm{d}\Omega = 0 \\ \displaystyle\int_\Omega q \nabla \cdot u \mathrm{d}\Omega = 0 \end{cases} \tag{3}$$

où $\mathcal{H}^1(\Omega) = \{f \in \mathcal{L}^2(\Omega), \nabla f \in \mathcal{L}^2(\Omega)\}$, $\mathcal{L}^2(\Omega) = \{f, \int_\Omega f^2 \mathrm{d}\Omega < \infty\}$, et d est la dimension de l'espace. $(\mathcal{H}_0^1(\Omega))^d$ est le sous-espace de $(\mathcal{H}^1(\Omega))^d$ pour lequel les fonctions s'annulent sur le bord. La viscosité du matériau est définie sur tout le domaine de calcul par la fonction caractéristique suivante :

$$\mathbb{I}_e(x) = \begin{cases} 1 \text{ si } \alpha(x) > e \\ \frac{\alpha}{e} \text{ si } 0 < \alpha(x) < e \\ 0 \text{ si } \alpha < 0 \end{cases} \tag{4}$$

où e est l'épaisseur de la zone de mélange, de part et d'autre de l'interface. Cette épaisseur va dépendre de la taille de maille au voisinage de l'interface. On a ainsi :

$$\eta = \eta_s \mathbb{I}_e + \eta_f (1 - \mathbb{I}_e) \tag{5}$$

La prise en compte de la rigidité de la partie solide se fait par une méthode de pénalisation, par exemple en imposant $\eta_{solide} = 10^3 \eta_{fluide}$ [12]. La résolution du problème se fait en utilisant une formulation éléments finis stabilisée utilisant le mini-élément P1+/P1.

4 Le calcul de perméabilité

De nombreuses relations analytiques ont été proposées, dépendantes pour la plupart de la taille, de la concentration et de l'arrangement des fibres. Les trois principale méthodes existantes sont le modèle capillaire, le modèle basé sur les approximations de la lubrification hydrodynamique (ALH), et le modèle de cellule, qui décompose l'arrangement de fibres en cellules indépendantes entre elles, sur lesquelles on résout l'équation de Stokes.

Un exemple de modèle basé sur les ALH est celui de Gebart [4] :

$$K = C_1 \left(\sqrt{\Phi} - 1\right)^{5/2} R^2 \tag{6}$$

où R est le rayon des fibres, $\Phi = \frac{V_{fmax}}{V_f}$, avec V_f la fraction de fibres, $V_{f_{max}} = \frac{\pi}{4}$ la fraction de fibres maximum et $C_1 = \frac{16}{9\pi\sqrt{2}}$ pour un arrangement carré. Idris [13] fait une revue des différents modèles et propose d'utiliser :

$$k_{lub} = \frac{(1-\Phi)^2}{3A\sqrt{\Phi}^3}\left(3\sqrt{\Phi}\frac{\arctan\left(\sqrt{\frac{1+\sqrt{\phi}}{1-\sqrt{\Phi}}}\right)}{\sqrt{1-\Phi}} + \frac{1}{2}\Phi + 1\right)^{-1} \tag{7}$$

pour un modèle basé sur les ALH, et la relation suivante pour un modèle de cellule :

$$k_{cell} = -\frac{1}{8V_f}\left(\ln V_f + \frac{3}{2} - 2V_f + \frac{1}{2}V_f^2\right) \tag{8}$$

où $A = 1$ pour un arrangement carré. Il donne également un modèle hybride :

$$k_{hyb} = \xi_1 k_{lub} + \xi_2 k_{cell} \tag{9}$$

avec

$$\begin{aligned} \xi_1 &= 1 - \mathrm{e}^{\varsigma(\Phi/(\phi-1))} \\ \xi_2 &= 1 - \mathrm{e}^{\varsigma((\phi-1)/\Phi)} \end{aligned} \tag{10}$$

où ς est un paramètre que l'on peut ajuster. Nous comparerons nos calculs de perméabilité avec ces différentes relations.

Pour le calcul de perméabilité, nous utiliserons la loi de Darcy(2). Nous aurons donc :

$$K = \eta \frac{\langle v \rangle}{\langle \nabla p \rangle^f} \tag{11}$$

Nous traduirons cela numériquement par :

$$K = \eta\Phi \frac{\sum_i \int_\Omega \mathbb{I}_f v \mathrm{d}\Omega_i}{\sum_i \int_\Omega \mathbb{I}_f \nabla p \mathrm{d}\Omega_i} \tag{12}$$

où $\mathbb{I}_f$ est la fonction caractéristique du fluide (valant 1 dans le fluide et 0 ailleurs). Ces calculs de perméabilité seront comparés avec les résultats donnés par la relation de Gebart [4] (6) qui donne la perméabilité transverse pour un arrangement de fibres cylindriques unidirectionnelles, ainsi qu'avec les différents modèles (7), (8) et (9).

5 Résultats numériques

Nous commençons par donner les paramètres utilisés pour nos calculs (Fig. 3). La pression est imposée par un gradient de pression de gauche à droite pour contraindre l'écoulement. On impose que la vitesse sortante des plans supérieur et inférieur est nulle. On libère la vitesse tangentielle correspondante. Pour les fibres, on impose une vitesse nulle hors de la zone de mélange (condition de Dirichlet).

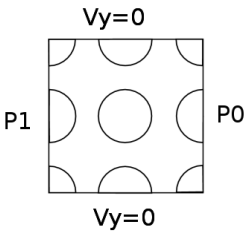


FIG. 3 – Les conditions limites du modèle.

Pour valider nos calculs de perméabilité, nous faisons varier le taux de fibres pour un arrangement carré (ce que l'on pourrait assimiler à une coupe de renfort UD bien régulier). Nous comparons ensuites nos résultats avec ceux donnés par les relations (6), (7), (8) et (9). Nous voyons, figure 4 que nos résultats sont cohérents avec la littérature.

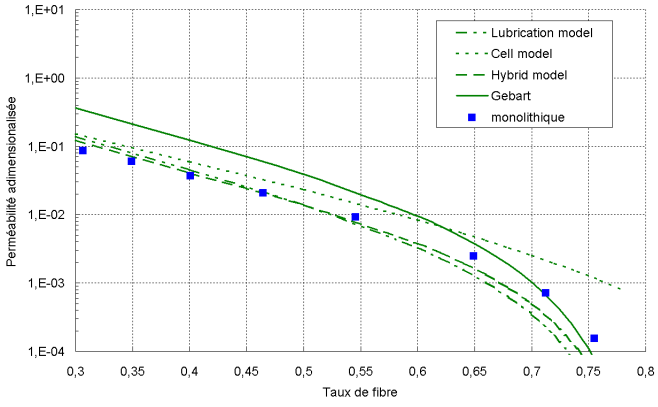


FIG. 4 – Comparaison de nos résultats avec la littérature.

6 Conclusion

La simulation des écoulements dans le procédé RTM nécessite de connaître la perméabilité du renfort utilisé. Sa prédiction grâce aux outils numériques permet une économie conséquente en temps et en matériau, en limitant l'utilisation de l'expérimentation. L'utilisation d'une méthode multidomaine permet d'utiliser des géométrie plus complexes et permettra ultérieurement de prendre en compte la déformation et le déplacement des corps solides. Cela permettra de déterminer facilement la perméabilité en fonction de la déformation du renfort fibreux. Une bonne représentation de l'interface est nécessaire, ce qui est rendu possible par un outil de remaillage efficace.

La perméabilité peut varier fortement en fonction de la saturation du milieu [14]. La prise en compte du front d'écoulement dans ce cas nécessitera de tenir compte des effets de tension de surface, qui peuvent augmenter de manière conséquente la perméabilité d'un milieu poreux.

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le projet LCM3M (Liquid Composite Molding Micro Meso Macro) avec le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche que nous remercions.

Références

[1] N. Ngo and K. Tamma. Computational developments for simulation based design : Multi-scale physics and flow/thermal/cure/stress modeling, analysis, and validation for advanced manufacturing of composites with complex microstructures. *Archives of Computational Methods in Engineering* 10(1-2) :3–206, 2003.

[2] J. Bear. *Dynamics of fluids in porous media.* Elsevier, 1972.

[3] Y. Song and J. R. Youn. Asymptotic expansion homogenization of permeability tensor for plain woven fabrics. *Composites : Part A* 37 :2080–2087, 2006.

[4] B. R. Gebart. Permeability of unidirectional reinforcements for rtm. *Journal of Composite Materials* 26(8) :1100–1133, 1992.

[5] C. Hoareau. *Injection sur renfort : Etude du remplissage de moule et détermination théorique de la perméabilité des tissus.* Ph.D. thesis, ENSMP, 1994.

[6] M. Nordlund and T. S. Lundström. Numerical study of the local permeability of non-crimp fabrics. *Journal of Composite Materials* 39(10) :929–947, 2005.

[7] R. Torres Carot. *Estimación de la permeabilidad 3D de los refuerzos tejidos en la fabricación de piezas en materiales compuestos mediante Moldeo por Transferencia de Resina.* Ph.D. thesis, Universidad Politecnica de Valencia, 2004.

[8] S. Whitaker. *The Method of Volume Averaging*, vol. 13. Theory and Applications of Transport in Porous Media. Kluwer Academic Publishers, 1999.

[9] K. M. Pillai. Governing equations for unsaturated flow through woven fiber mats. part 1. isothermal flows. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 33(7) :1007–1019, July 2002.

[10] C. L. Tucker III and R. B. Dessenberger. Flow and rheology in polymer composites manufacturing. chapter Governing Equations for Flow and Heat Transfer in Stationary Fiber Beds (Chapter 8). Elsevier Science Publisher, 1992.

[11] T. Coupez, H. Digonnet, P. Laure, L. Silva, and R. Valette. Interaction fluide-structure : modélisation et simulation numérique (traité mim, série matériaux et métallurgie). chapter Chapitre 3. Calculs éléments finis multidomaines : applications aux problèmes multiphasiques. Lavoisier, 2009.

[12] P. Laure, G. Beaume, O. Basset, L. Silva, and T. Coupez. Numerical methods for solid particles in particulate flow simulations. *European J. Comp. Mechanics* 16 :365–383, 2007.

[13] Z. Idris. *Modelling the flow of power-law fluids through anisotropic fibrous media.* Ph.D. thesis, INP Grenoble, 2006.

[14] J. Bréard, Y. Henzel, F. Trochu, and R. Gauvin. Analysis of dynamics flows through porous media. part 1 : Comparison between saturated and unsaturated flows in fibrous reinforcements. *Polym. Compos.* 24(3) :391–408, June 2003.

Rhéologie et microstructures d'un enduit poreux renforcé par des fibres : analyse par compression simple et microtomographie à rayons X

F. Chalencon[1,2], L. Orgéas[2], P.J.J. Dumont[3], G. Foray[1], J.Y. Cavaillé[1], E. Maire[1], J. Adrien[1]

[1]*CNRS / INSA de Lyon, Laboratoire MATEIS, 69621 Villeurbanne cedex, France*

[2] *CNRS / Université de Grenoble (Grenoble INP, UJF), Laboratoire Sols-Solides-Structures-Risques (3SR), BP 53, 38 041 Grenoble cedex 9, France*
Laurent.Orgeas@grenoble-inp.fr

[3]*CNRS / Institut polytechnique de Grenoble (Grenoble INP), Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2), 461, rue de la Papeterie, BP 65, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex, France*

Résumé : Nous avons étudié la rhéologie à l'état frais d'un enduit poreux renforcé par des fibres de verre centimétriques en faisant varier la fraction volumique et l'élancement du renfort fibreux. Les échantillons, élaborés en suivant un protocole rigoureux présentent des microstructures initiales convenablement reproductibles. Ces échantillons ont été déformés à différentes vitesses de déformation dans un rhéomètre de compression simple lubrifiée de grandes dimensions. Les essais ainsi réalisés permettent de souligner les rôles majeurs de la déformation, de la vitesse de déformation, du taux et de l'élancement des renforts sur les niveaux de contraintes. En outre, la microstructure des échantillons avant et après déformation a été caractérisée par microtomographie aux rayons X. Ces deux techniques couplées ont permis de comprendre les évolutions microstructurales induites par l'écoulement, et l'impact de ces dernières sur la rhéologie du matériau. En particulier, différents régimes d'écoulement et micro-mécanismes de déformation ont été identifiés en fonction des conditions de chargement et des microstructures initiales : 1) écoulement quasi incompressible et monophasique 2) consolidation de la phase granulaire et 3) consolidation de la phase granulaire accompagnée d'un phénomène de migration de la phase liquide.

Mots-clé : Suspensions granulaires poreuses et fibreuses, compression simple, microtomographie aux rayons x

1. Introduction

Les bétons, plâtres et enduits sont des matériaux dont le comportement mécanique à l'état solide est fragile. Dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques, en augmentant par exemple énergie et déformation à rupture, ces matériaux peuvent être renforcés par l'ajout des fibres courtes. L'introduction de ce type de renfort modifie fortement la rhéologie et la microstructure de ces suspensions granulaires. Ces évolutions ont un impact sur la mise en forme de ces matériaux mais sont pour le moment relativement peu connues.

Les travaux portant sur la rhéologie de ces matériaux [1-5] se limitent à estimer l'ouvrabilité de la pâte renforcée par « slump test », ou à utiliser des rhéomètres « usuels » possédant l'inconvénient majeur d'être sous-dimensionnés devant la longueur des fibres utilisées pour renforcer le matériau. Plus récemment, Kuder et al [6] ont développé un rhéomètre de cisaillement plan-plan de larges dimensions pour analyser la rhéologie de matériaux cimentaires renforcés par des fibres millimétriques. Ce type de rhéomètre, intéressant de part ses dimensions, nécessite toutefois de supposer *a priori* une loi de comportement des suspensions granulaires et fibreuses étudiées. Dans d'autres domaines, comme celui de la mise en forme des matériaux composites à matrice polymères et renforcés de fibres courtes millimétriques, des rhéomètres de compression de grandes dimensions sont utilisés [7-10]. Moyennant une bonne lubrification des surfaces des échantillons en contact avec les plateaux de ces rhéomètres, un état de contrainte et de déformation homogène peut être obtenu au cours de l'écoulement des suspensions fibreuses, ce qui a l'avantage de ne pas présupposer de loi de comportement pour analyser leur rhéologie.

Il existe également assez peu de moyens pour caractériser la microstructure de ces suspensions granulaires et fibreuses avant et après écoulement. Il est pourtant crucial de connaître l'arrangement des fibres, des grains ou des pores dans ces matériaux afin de mieux comprendre leur écoulement et de prédire leurs propriétés à l'état solide.

Dans ce contexte, la caractérisation rhéologique et microstructurale d'un mortier commercial à l'état frais et renforcé par ajout des fibres de verre a récemment été

réalisée par l'intermédiaire (i) d'un essai de compression simple lubrifié et (ii) d'observations de microstructures avant et après écoulement par microtomographie à rayons X et analyse d'images [11]. Cette étude, effectuée en sollicitant les suspensions à une vitesse de déformation de compression $\dot{\varepsilon}$ constante et modérée (0,1 s^{-1}), a permis dans un premier temps de caractériser les influences du type de fibres (mèches de fibres ou fibres), de la fraction volumique de fibres *f*, et de l'élancement des fibres sur la rhéologie du mortier renforcé. Dans la gamme de microstructures et pour les déformations et vitesse de déformation étudiées, il a été montré que :

- le mortier non-renforcé présentait un comportement rhéologique non-newtonien fortement écrouissable,
- l'écoulement du mortier renforcé ou non était incompressible, même si le mortier à l'état frais présentait une porosité non négligeable de 17%,
- le renforcement du mortier, caractérisé par la contrainte de compression sans dimension $\sigma^* = \sigma(f)/\sigma(f=0)$, était indépendant de la déformation imposée, dépendait fortement du taux et de l'élancement des fibres,
- la compression agissait très faiblement sur la porosité du mortier et sur l'orientation des fibres.

Dans ce travail, nous complétons ces résultats expérimentaux, en sollicitant les mêmes formulations à plus faible vitesse de déformation. D'autres mécanismes d'écoulement sont alors observés tant au niveau des échantillons que de leurs microstructures.

2. Matériaux et procédure expérimentale

Le prémix sec utilisé dans l'étude est une formulation commerciale : Maïté monocomposant (Lafarge). C'est un système granulaire dont la taille des grains est distribuée de 2 µm à 1,5 mm. Il est composé de ciment (≈ 19 wt%), de charges minérales (≈ 75 wt%), de polymères (≈ 6 wt%) et de différents adjuvants [11]. Le mortier est élaboré avec ratio de masses eau/premix de 17%. Au cours de son élaboration, le mortier est renforcé par ajout de fibres de verre commerciales Alkali Résistantes (Cemfil Anticrack, Owens Corning) et ce, avec des fractions volumiques de fibres *f* différentes : 0%, 0,3%, 0,6%, 1,4% et 2,7%. Les fibres étudiées sont très élancées ; elles ont un diamètre de 14 µm et une longueur de 12 mm. A l'état sec, elles se présentent sous forme de mèches de fibres assemblées par une colle hydrosoluble. Une fois introduites dans le mélange premix+eau, les mèches se désagrègent et les fibres se dispersent dans le mortier lors du malaxage.

Des échantillons de dimensions suffisamment grandes devant la longueur des fibres sont élaborés suivant une procédure rigoureuse permettant de contrôler la microstructure de départ et obtenir des résultats reproductible [11].

La rhéologie du mortier est caractérisée par l'intermédiaire d'un essai de compression simple lubrifié. La force de compression *F* et la hauteur courante des échantillons *h* sont enregistrées au cours des essais, réalisés à vitesse de déformation de compression constante et lente, *i.e.* $\dot{\varepsilon}$ = 0,001 s^{-1}. La déformation logarithmique axiale ε et la contrainte axiale σ sont ensuite déterminées grâce aux données enregistrées [11].

Des mesures de densités globales (NF EN ISO 12570) ont été réalisées sur les échantillons frais non déformés et déformés et après 1 jour de maturation, durant lequel une partie de l'eau de gâchage s'est évaporée. Des mesures locales, également à 1 jour de maturation, ont été réalisées sur des petits échantillons prélevés radialement du centre au bord de l'échantillon.

Enfin, les microstructures initiales et après déformation sont caractérisées également après 1 jour de maturation sur des petits pavés de 10 mm × 10 mm × h_{fin}, prélevés dans les échantillons non déformés et déformés et analysés par microtomographie à rayon X (microtomographe Pheonix Vtomex, INSA Lyon).

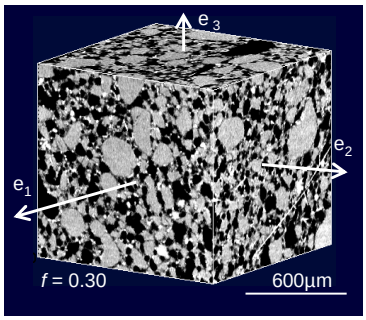


Figure 1 : Micrographie 3D du mortier non déformé et renforcé à 0,3% de fibres (taille des voxels 6µm).

Par exemple, la figure 1 montre une micrographie ainsi obtenue sur le mortier non déformé et renforcé à 0,3% de fibres. Les phases supérieures à 6 µm présentes dans le matériau apparaissent en niveau de gris : les fibres et quelques particules du mortier apparaissent en blanc, les pores en noir, le reste des grains, le polymère et les autres adjuvants sont dans des niveaux de gris intermédiaires. A l'aide du logiciel d'analyse d'images ImageJ, ces différentes phases peuvent être segmentées par seuillage sur les niveaux de gris et ainsi caractérisées séparément. En particulier, la porosité (supérieure à 6 µm) à 1 jour pour le mortier non déformé est de l'ordre de 31%. A l'aide d'outils numériques d'analyse morphologique, il est également possible de caractériser l'orientation des fibres ainsi que la granulométrie des méso-pores [12].

3. Résultats

3.1 Contraintes et écoulements

La figure 2 représente l'évolution de la contrainte relative de compression σ^* en fonction de la déformation de compression ε pour les différents taux de fibres testés :

- Pour une fraction volumique de fibres très faible, *i.e.* $f = 0{,}3\%$, la contrainte relative σ^* n'évolue pas avec la déformation. Ceci montre que la rhéologie de cette formulation renforcée est en grande partie héritée de celle du mortier sans fibre. En outre, à ce taux de renforcement pourtant faible, les niveaux de contraintes mis en jeu sont 2 fois plus élevés que ceux du mortier non renforcé. Enfin, le volume de l'échantillon avant et après déformation reste constant, ce qui indique que l'écoulement est incompressible au cours de la compression. Ces observations sont similaires à celles obtenues sur toutes les formulations testées à plus forte vitesse de déformation [11].
- Pour une quantité de fibres plus importante ($f = 0{,}6\%$), la contrainte σ^* n'est plus constante et montre une augmentation plutôt affine de σ^* avec ε. Pour cette formulation, le volume de l'échantillon mesuré en fin de déformation est inférieur de 6% par rapport au volume initial : l'échantillon s'est macroscopiquement consolidé lors de l'écoulement.
- Pour des quantités plus importantes de fibres, la contrainte σ^* croît de manière exponentielle jusqu'à des niveaux très élevés. Les échantillons subissent de très fortes réductions de volume (≈ 25%). Cette consolidation importante est accompagnée de l'expulsion d'une phase liquide laiteuse de l'intérieur des mortiers renforcés vers les surfaces extérieures latérales des échantillons, comme l'illustre la figure 3.

3.2 Microstructures induites

Les densités locales (à 1 jour de maturation) le long des rayons r des échantillons déformés sont reportées sur la figure 4, pour les trois modes d'écoulement répertoriés dans le paragraphe précédent :

- Pour un écoulement imcompressible, les densités mesurées sont spatialement homogènes, égales à 1.45±0.02 et identiques à celles des échantillons non déformés [11].
- Pour un écoulement à consolidation modérée, le mortier s'est densifié globalement, mais le profil de densité n'est pas constant et décroît du centre des échantillons vers leur périphérie. Pour ces situations, l'essai de compression n'est plus un essai homogène et conduit à des ségrégations des différentes phases (*cf.* ci-dessous).
- Pour des fractions de fibres très importantes, ce phénomène s'accentue. Le centre des échantillons est très dense et l'extérieur est même moins dense que les échantillons non déformés.

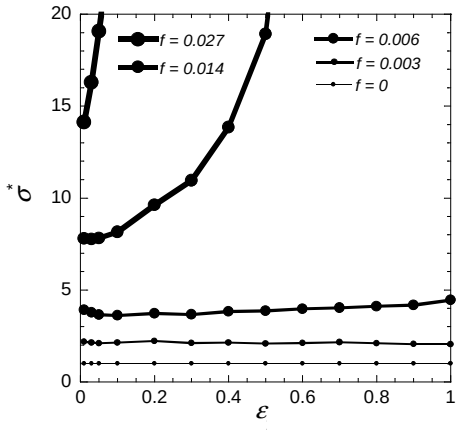


Figure 2 : Evolution de la contrainte relative de compression σ^* en fonction de la déformation axiale ε pour différentes fraction volumique de fibres.

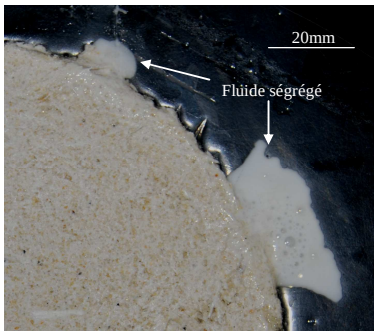


Figure 3 : Vue de dessus d'un échantillon déformé du mortier renforcé avec 1.4% de fibres montrant la ségrégation d'une phase liquide laiteuse vers l'extérieur de l'échantillon.

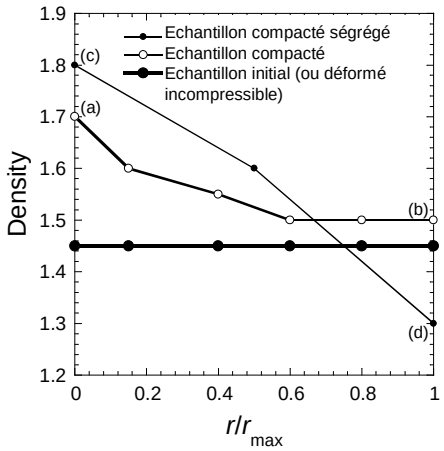


Figure 4 : Evolution de la densité à l'eau le long du rayon de l'échantillon pour les trois modes d'écoulement.

La figure 4 représente les micrographies 3D d'échantilllons prélevés aux centres et aux bords des échantillons de compression déformés. Les micrographies correspondant aux échantillons déformés de manière homogène ne sont pas réprésentés, car ils présentent des microstructures identiques à celles des échantillons non déformés (figure 1). La figure 5 donne quant à elle les

distributions de tailles des méso-pores. Si les volumes analysés sont assez grands (10 mm × 10 mm × h_{fin}), la résolution utilisée a ici été dégradée à 48 µm.

- Les échantillons modérément consolidés à l'échelle macroscopique (figure 4a) ont très peu subi de consolidation sur leur bord puisque leur méso-porosité en cet endroit est de 29%. La distribution des tailles des méso-pores associée est elle aussi très proche de celle du mortier non déformé (figure 5a). En revanche, en leur centre, une forte diminution de la méso-porosité est notée, cette dernière étant égale à 17%. Cette diminution s'accompagne d'une diminution et d'un resserrement de la distribution de la taille des méso-pores.

- Ces tendances sont exacerbées pour les échantillons à plus fort taux de fibres. Au centre, une très forte consolidation est observée : les méso-pores n'occupent plus que 5% et sont bien plus petits que ceux des échantillons non déformés (figure 5b). Au bord, une légère dilatance est notée : les méso-pores se sont légèrement élargis et occupent 34% du volume total.

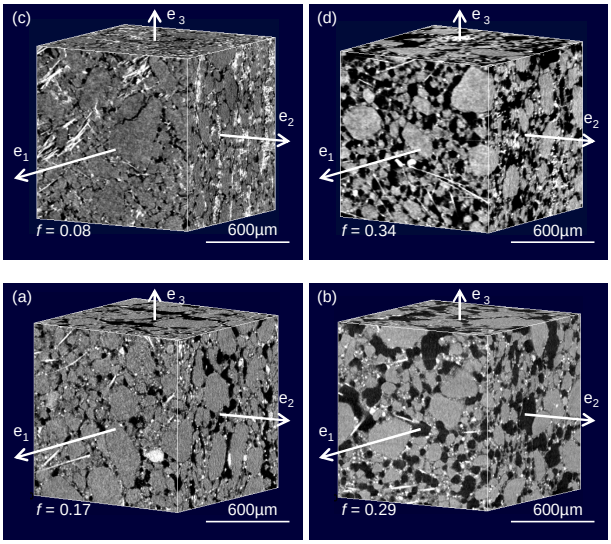


Figure 4 : Micrographies 3D (1 voxel= 6µm) du centre (a,c) et du bord (b,d) des échantillons modérément consolidés (a,b) et fortement consolidés avec ségrégation de phase liquide (c,d).

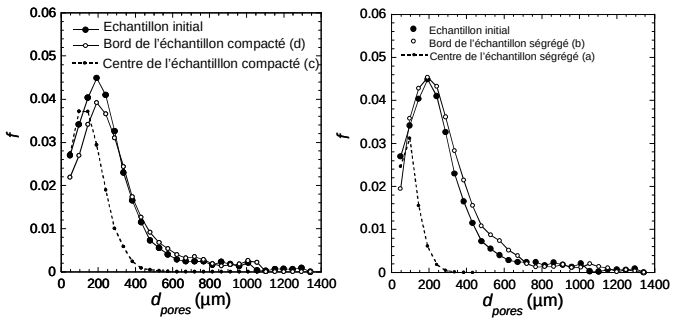


Figure 5 : Distribution granulométrique des pores > 48µm dans l'échantillon consolidé (a) et ségrégé (b) avant et après déformation.

4. Conclusion

L'essai de compression simple lubrifié associé à la microtomographie à rayons X ont permis mettre en évidence trois régimes d'écoulement de la pâte de mortier renforcé par des fibres de verre : incompressible avec peu de modification de microstructure, « consolidant » et « ségréguant », entraînant de fortes variations de microstructures. Les deux derniers régimes, néfastes, peuvent se produire lors des phases d'élaboration ou de mise en place des mortiers, lorsque la vitesse de déformation décroît, la déformation, le taux ou l'élancement de fibres croît.

Remerciements – Les auteurs tiennent à remercier Electricité de France (Direction des Etudes et Recherche, Département Etudes des Matériaux, B. Yriex et E. Mancion) pour son soutien financier.

Références

[1] S. Grünewald, J.C. Walraven "Parameter study on the indluence of steel fibers and coarse aggregate content on the fresh properties of self-compacting concrete" *Cem. Concr. Res.* **31** (2001) 1793-1798.
[2] B. Cheng, J. Liu "Contribution of hybrid fibers on the properties of the high-strength lightweight concrete having good workability" *Cem. Concr. Res*. **35** (2005) 913-917.
[3] P. Banfill, G. Starrs, G. Derruau, W. McCarter, T. Chrisp "Rheology of low carbon fibre content reinforced cement mortar" *Cem. Concr. Compos*. **28** (2006) 773-780.
[4] Ferrara, L., Park Y.-D., Shah, S. P., A methode for mix-design of fiber-reinforced self compacting concrete. *Cem. Concr. Res*. **37** (2007) 957-971.
[5] M. Sahmaran, I.O. Yaman "Hybrid fiber reinforced self-compacting concrete with a high-volume coarse fly ash" *Construct. Build. Mater*. **21** (2007) 150-156.
[6] K.G. Kunder, N. Ozyourt, E. Mu, S. P. Shah "Rheology of fiber reinforced cimentitious materials" *Cem. Concr. Res.* **37** 191-199 (2007).
[7] P. Dumont, L. Orgéas, S. Le Corre, D. Favier "Anisotropic viscous behaviour of sheet molding compounds (SMC) during compression molding" *Int. J. Plasticity* **19** (2003) 625-646.
[8] P. Dumont, J.-P. Vassal, L. Orgéas, V. Michaud, D. Favier, J.A.E. Manson "Processing, characterization and rheology of transparent concentrated fibre bundle suspensions" *Rheol. Acta* **46** (2007) 639-651.
[9] S. Le Corre, L. Orgéas, D. Favier, A. Tourabi, A. Maazouz, C. Venet, "Shear and compression behaviour of sheet molding compounds" *Compos. Sci. Technol*. **62** (2002) 571-577.
[10] L. Orgéas, P.J.J Dumont, T.H. Le, D. Favier "Lubricated compression of BMC, a concentrated and fibre reinforced granular polymer suspension" *Rheol. Acta* **47** (2008) 677-688.
[11] F. Chalencon, L. Orgéas, P.J.J. Dumont, G. Foray, J.-Y. Cavaillé, E. Maire, S. Rolland du Roscoat "Lubricated compression and X-ray microtomography to analyse the rheology of a fibre-reinforced mortar" *Rheol Acta* (2009) accepted.

Etudes par RheoSAXS de fluides complexes dopés de nanoparticules

J. P. de Silva[1], M. Impéror[1], A. S. Poulos[1], B. Pansu[1], P. Davidson[1], D. Constantin[1] and F. Meneau[2]

1. Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France
2. SOLEIL Synchrotron, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48 91192 Gif-sur-Yvette, France

Souhait : Communication par affiche

Mots-clé : rhéologie des fluides complexes, nanoparticules, diffusion des rayons X

Les propriétés rhéologiques de fluides complexes dopés (phases lamellaires de tensioactifs dopés avec des nanoparticules isotropes ou anisotropes) sont étudiées in-situ par RheoSAXS au synchrotron Soleil, en combinant diffusion des rayons X et mesures rhéologiques sous cisaillement en géométrie Couette. Les applications de ces phases lamellaires dopées concernent l'encapsulation de nanoparticules (avec possibilité de renforcer l'orientation sous cisaillement dans le cas de nanoparticules anisotropes), la vectorisation de molécules biologiques actives, la fabrication de nouveau matériaux hybrides organiques/inorganiques dont on souhaite contrôler les propriétés sous écoulement.
Par exemple, dans le cas de la phase lamellaire du tensioactif non-ionique $C_{12}EO_4$ dans l'eau dopée par des particules de polyoxometallates (POMs) d'environ un nanomètre de diamètre [1], on observe que la viscosité dynamique de la phase est réduite de plus d'un ordre de grandeur pour un dopage de 4 % en volume dans l'eau de POMs. En utilisant la signature de la phase lamellaire en diffusion des rayons X aux petits angles, on observe en détails les changements structuraux induits à l'échelle nanométrique par le cisaillement, incluant notamment une transition de la phase lamellaire vers une phase du type vésicules multi-lamellaires appelée aussi phase oignon [2]. En diffraction, cette transition est associée à une modification des signaux de la phase lamellaire initiale : les pics de Bragg lamellaires s'élargissent et se déplacent de façon notable. Également, les signaux deviennent complètement isotropes. Ceci s'interprète par une disparition de l'ordre lamellaire à grande distance, compatible avec la formation de vésicules multi-lamellaires. Notre objectif est de comprendre précisément quels sont les paramètres modifiés par la présence des nanoparticules dopantes (module élastique des bicouches, taille des vésicules multi-lamellaires, densité des défauts) afin d'expliquer les modifications du comportement rhéologique à l'échelle macroscopique.
Dans le cas de phases lamellaires dopées avec des nanoparticules anisotropes allongées telles que la goethite [3] ou des nanotiges d'or, les signaux en diffusion des rayons X sont dominés par celui des nanoparticules, et permettent de quantifier l'alignement sous cisaillement des nanoparticules.

Références

[1] A. S. Poulos *et al*. 2008 *Langmuir* **24** 6285-6291.
[2] O. Diat and D. Roux 1993 *J. Phys. II (France)* **3** 9.
[3] K. Béneut *et al.* 2008 *Langmuir* **24** 8205-8209.

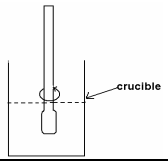
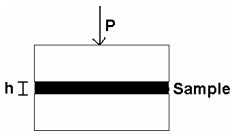
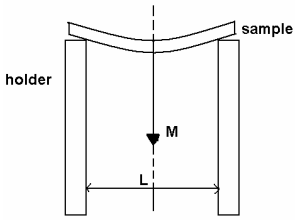
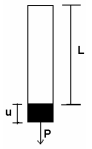
Determination of glasses viscosity by different techniques

Stephane Berre, Anne Baudon, Delavand Ovono Ovono
CETC, Corning SAS, 77210 Avon, France

Introduction

As the viscosity varies over several orders of magnitude, various techniques must be used to cover a range which extends from 50 to 10^{15} Poises. Some measurement methods used to characterize the viscosity of Corning SiO_2-B_2O_3-K_2O glass are described: high temperature glass viscosity by concentric cylinder method, parallel plate by thermomechanical analysis (TMA), beam bending and fiber elongation. Viscosity data taken by these different methods can plotted on the same graph and fitted together. Excellent agreement is shown to hold among the different methods.

Experimental techniques

Viscosity range measured	[50…10^5 Poises]	[10^6…10^9 Poises]	[10^9…10^{13} Poises]	$10^{13.18}$ & $10^{14.68}$ Poises
Techniques	High temperature glass viscosity (HTGV)	Parallel Plate (PPV)	Beam bending (BBV)	Fiber elongation (FE)
	• Heating to temperature such that η=10^2 Poises • Equilbration • Start testing when η=10^6 Poises • The viscosity is independent of shear rate • The shear rate is proportional to the shearing force $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ 	• Sample sandwiched between two plan parallel plates • A weight m is applied at the temperature of measurement $\eta = \frac{2\pi m h^5}{3V\frac{dh}{dt}(2\pi h^3 + V)}$ 	• A cylindrical specimen is bent under a weight M • Heating until the elastic elongation starts $\eta = \frac{g L^3}{144 I V}\left(M + \frac{\rho A L}{1.6}\right)$ 	• A fiber is subjected to an uniform force P at a given temperature • The elastic elongation is measured $\eta = \frac{P L}{3\frac{du}{dt}A}$ 

Samples: SiO_2-B_2O_3-K_2O glasses produced by Corning.

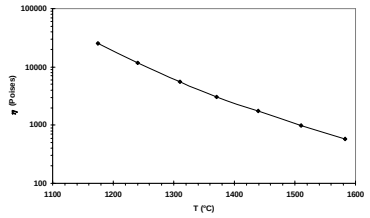
Results and interpretation

HTGV

η is fitted with Vogel-Fulcher-Tammam equation :

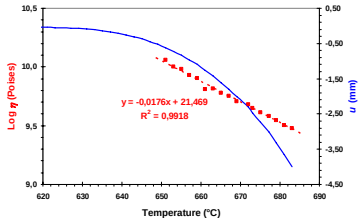
$$log(\eta) = A + \frac{B}{T - T_0}$$

with A = -1.39 B = 6687.7 and T_0 = 3.8



BBV

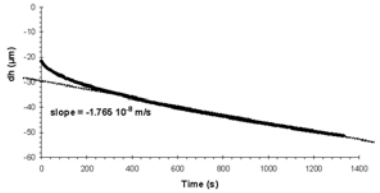
From the deflection versus temperature graph, the viscosity can be calculated at various temperatures



The range of viscosity probed in this case is $10^{9.5}$-$10^{10.5}$. For example the temperature obtained at $10^{9.5}$ Poises is 681°C.

PPV

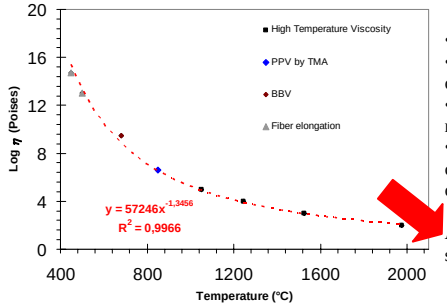
The sample compression at 850°C (characteristic temperature process) is plotted versus time and the viscosity is calculated



The viscosity obtained by this method is $\eta = 10^{6.6}$ Poises

FE

Annealing and strain points (respectively η=10^{13} Poises and η=$10^{14.5}$ Poises) have been obtained by this method. The annealing point was measured at 500°C and the strain point was calculated to be 450°C.



- The HTGV method permits measurement from 50 to 10^5 Poises. Large amount of sample must be available.
- The BBV method is adaptable for routine measurement of annealing point glass, especially if it difficult to obtain uniform fibers
- The thermomechanical analyzer is capable of covering the viscosity in the range 10^7-10^9 Poises, and this method is interesting because the specimen geometry is very simple.
- Fiber elongation method generally requires flame working of the glass in fiber form. Certain glass composition are not easily flame worked because of devitrification, cord, phase separation…In this case an other technique is chosen.

All different techniques allow viscosity measurements between 50 and 10^{15} Poises. A good agreement is shown to exist between the high temperature viscosity, parallel plate, beam bending and fiber elongation.

Conclusions

- The range of viscosity of interest in the manufacture and use of glasses is very wide, varying from 50 to 10^{15} Poises, and thus one has to use more than one method to make measurements over the whole of this range. The range measured depends on the instruments used and can vary by one or two orders magnitude.
- Two techniques are used assuming Newtonian flow (HTGV and PPV) and measure viscosities from 50 to 10^9 Poises.
- The deformation of samples under loading (by using BBV and FE) allows completing the range, by measuring viscosities from 10^9 to 10^{15} Poises.

© Corning Incorporated 2009

Rhéologie non linéaire de verres colloïdaux mous

Frédéric Renou[a], George Petekidis[a,b], Jörg Stellbrink[c]

a. FORTH, Institute of Electronic Structure and Laser. Héraklion, Crete, Grèce.
b. Departement of Materials Science and technology, Université de Crete, Héraklion, Grèce
c. Institut für Festkörperforschung FZ Jülich, D-52425, Allemagne.

Les polymères en étoiles, de par leur structure, constituent une passerelle entre les polymères linéaires et les systèmes colloïdaux. Le système étudié est constitué de l'auto-assemblage de copolymère amphiphile formant, en solvant sélectif, des micelles sphériques comparables, d'un point de vue structural, aux polymères en étoiles. A forte concentration, les particules, flexibles, forment un verre colloïdal dit « mou ». La compréhension de tels systèmes représente, ainsi, un enjeu majeur dans l'étude des propriétés physico-chimiques des suspensions de particules.

Dans cette étude, nous nous sommes penché sur les propriétés rhéologiques non linéaires de ces verres colloïdaux. Plus particulièrement, la réponse en contrainte à des déformations sinusoïdales de grandes amplitudes (LAOS) a été étudiée. Les résultats obtenus présentent des comportements singuliers qui sont, en plus d'être fonction de la déformation imposée, fortement dépendant de la fréquence de sollicitation. Différentes approches d'interprétation ont été employées, telles que les courbes de Lissajous-Bowditch (exemple sur la figure 1), la transformée de Fourrier ou encore l'analyse géométrique.

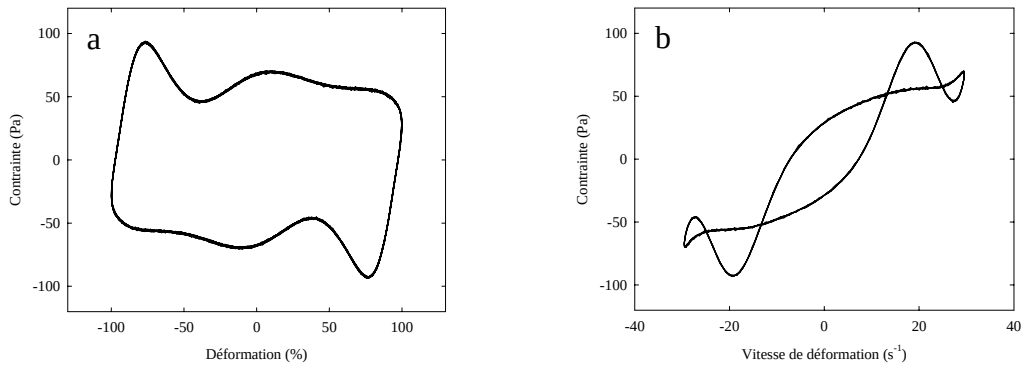


Figure 1. *Représentation de Lissajou-Bowditch pour une solution de micelles étoiles de PEP-POE dans le D_2O à 2.5C* sollicitée sinusoïdalement à une fréquence de 30 rad/s avec une déformation de 100%. La contrainte en fonction de la déformation (a) et en fonction de la vitesse de déformation (b).*

La complémentarité des différentes méthodes d'analyses utilisées a permis une interprétation approfondie du comportement sous déformations sinusoïdales de grandes amplitudes. Les différents comportements rhéo-épaississant et rhéo-fluidifiant en fonction de la fréquence ont pu être associés aux contributions des différentes harmoniques. Egalement, cette technique est une méthode élégante pour caractériser le second plateau newtonien.

Elasticité de Type Gel dans des Polymères Fondus au Voisinage de la Transition Vitreuse

O. Pozo[a], D. Collin[a], H. Finkelmann[b], D. Rogez[a], P. Martinoty[a]

a. *Institut Charles Sadron, UPR 22 CNRS, 23 rue du Loess, 67034 STRASBOURG Cedex France*

b. Institut für Makromoleculare Chemie, Stefan-Meier-Str. 31, 79104 FREIBURG Germany

Mots-clé : Polymères fondus, rhéologie, transition vitreuse, hétérogénéités dynamiques

Ces dernières années nous avons montré que des polymères fondus de type classique (polystyrène atactique, polyacrylate) ou cristal liquide (polyacrylate substitué par des groupes cyanobiphényles) présentent, lorsque la température diminue et se rapproche de la transition vitreuse, une réponse de type gel sur une échelle macroscopique (quelques dizaines de microns), au lieu de la réponse d'écoulement classique. Ce changement de comportement surprenant, qui est observé pour des conditions de non-glissement et pour de faibles déformations imposées (~ 10^{-4}), n'est prévu par aucune théorie. Nous l'avons expliqué par un mécanisme de type percolation d'amas pré-vitreux, similaires à ceux observés en premier par Fischer et *al.* par diffusion de lumière (Physica A, **201**,183,1993). Ces amas seraient dus à des fluctuations de densité à longue distance, qui seraient gelées aux fréquences de mesure en raison de leurs temps de relaxation extrêmement longs. Lorsque la température diminue, le nombre et la taille de ces amas augmentent de sorte qu'ils peuvent « percoler » dans la cellule de mesure, générant ainsi une réponse élastique basse fréquence (G' ~ constante, G'' ~ 0), qui s'ajoute à la réponse d'écoulement du polymère (G' ~ f^2, G'' ~ f). Nous présentons ici des expériences nouvelles confirmant l'existence de ces amas. Ces expériences montrent que :

- la réponse non linéaire des échantillons observée en fonction de l'amplitude de la déformation appliquée peut être expliquée par l'effet Payne décrivant la rupture d'un réseau de particules,
- les effets de percolation peuvent être mimés par un polymère classique situé loin de sa transition vitreuse et chargé par des particules de silice, celles-ci jouant le rôle des amas élastiques pré-vitreux.

La présence de ces amas remet en cause l'hypothèse d'ergodicité, largement acceptée dans l'état surfondu (c.à.d. au-dessus de la transition vitreuse).

Fluage et recouvrance lors d'une indentation sphérique et recouvrance d'un sillon sur surface de polymère

T. Chatel, C. Gauthier, H. Pelletier et R. Schirrer

Institut Charles Sadron (ICS) UPR22, 23 rue du Loess BP84047, 67034 Strasbourg Cedex2

Résumé : Le fluage et la recouvrance lors d'une indentation sur surface de poly(methylmethacrylate) (PMMA) sont analysés. L'influence de la température, du temps de maintien en fluage et de la déformation initiale imposée sont examinés. La non-linéarité du comportement viscoélastique du PMMA ainsi que l'apparition de la plasticité dans le contact sont démontrées. L'analyse d'un sillon résiduel lors d'une rayure est également réalisée. L'influence de la déformation imposée, de la vitesse de glissement et du frottement sont étudiés.

Mots-clé : Viscoélasticité, fluage, recouvrance, indentation, polymère

1. Introduction

La description d'un contact viscoélastique a été étudiée pour la première fois par Lee et Radok [1]. Lorsqu'une charge constante est appliquée sur la surface d'un polymère amorphe, le fluage correspond à l'enfoncement de l'indenteur dans le matériau, la recouvrance correspond à la cicatrisation de l'empreinte [2,3]. Dans le cas des tests de nano-indentation [4,5], la courbe de fluage est en général identifiée à partir d'une mesure de déplacement vertical, mais le déplacement vertical n'est pas strictement égal à l'enfoncement dans la surface du matériau. Comme la connaissance de l'aire de contact est tributaire d'un modèle de comportement et de la connaissance précise de la forme de la pointe de l'indenteur, il est difficile d'estimer l'évolution de l'aire de contact en fonction du temps. L'analyse de la recouvrance des empreintes est plus récente et plus délicate à obtenir car elle pose le problème de l'outil physique à utiliser pour mesurer cette recouvrance.

A partir des possibilités d'observation in-situ de notre dispositif expérimental [6], nous pourrons ne pas être dépendants d'un modèle dans l'analyse des grandeurs mécaniques et définir le retour viscoélastique d'une empreinte dès les premiers temps de la recouvrance de la matière.

La cicatrisation des sillons est à prendre en compte dans l'étude de la résistance à la rayure. Les premières études et analyses élasto-plastique furent conduite par Briscoe [7]. Dans le meilleur des cas, la viscoélasticité n'est en général considéré que comme influençant la géométrie du contact [8,9], il est intéressant d'étendre l'analyse force/rayon de contact des empreintes aux sillons laissés après rayure.

2. Indentation

2.1 Procédure expérimentale et analyse

Le matériau étudié est du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dont la surface est modifiée par une couche nanométrique de téflon ou par différentes conditions de nettoyage qui permettent d'obtenir trois niveaux de frottement différents. Ce paramètre est considéré constant et égale à 0.2 dans la partie concernant l'indentation.

La procédure expérimentale est composée de deux phases, la phase de fluage et la phase de recouvrance (figure 1).

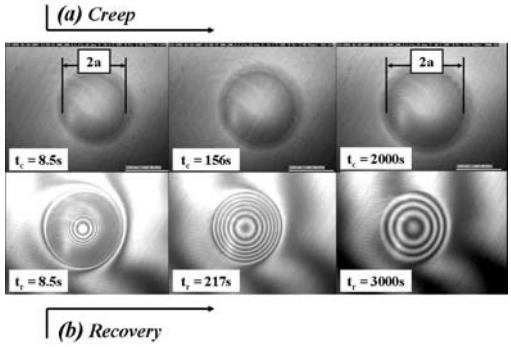


FIG. 1 – Observation in situ de l'aire de contact (a) pendant la phase de fluage et (b) de l'empreinte résiduelle pendant la phase de recouvrance en fonction du temps. Les variables sont : la durée de fluage, le rayon a_0 à $t = t_0$ et la température.

Une force constante est appliquée pendant la phase de fluage, l'aire de contact augmente avec le temps. Après le temps de maintien en fluage (t_0), l'indenteur est

enlevé et une lame de verre est glissée sur l'empreinte résiduelle pour permettre l'observation des franges d'interférence (entre la lame référence et la surface déformée) pendant la phase de recouvrance. Les franges d'interférence permettent de connaître la profondeur et la largeur de l'empreinte résiduelle et donc de définir le volume de l'empreinte résiduelle.

Les expériences sont réalisées avec un indenteur sphérique de rayon R = 400 microns à différentes températures (-20 °C ≤ T ≤ 100 °C) et différents temps de maintien en fluage (10 s ≤ t ≤ 10^5 s). La force appliquée est calibrée pour obtenir un rapport a/R = 0.2. En utilisant la notion de déformation moyenne définie par Tabor [10], $<\varepsilon> = 0.2\ a_0/R$, la déformation moyenne initiale imposée est de l'ordre de 4%.

Il est nécessaire de définir une déformation représentative qui soit acceptable en fluage comme en recouvrance, sachant que l'empreinte aura une forme qui évoluera au cours du temps. A partir de la définition de la déformation lors d'un test uniaxial, et par équivalence dimensionnelle, nous proposons une déformation représentative (ε_{rp}) avec V_0 correspondant au volume de l'empreinte initial et $V_{(t)}$ le volume de l'empreinte en déformation :

$$\varepsilon = \ln(l/l_0) = 1/3 * \ln(l/l_0)^3 \text{ d'où } \varepsilon_{rp} = 1/3 * \ln\left[V_{(t)}/V_0\right] \quad (1)$$

Le volume de l'empreinte est défini par :

$$V = (\pi h)/2 * (h^2/3 + a^2) \quad (2)$$

Pendant la phase de fluage, quand t_C = 0 s, ε_{rp} est égale à 0 et quand t_C tend vers +∞, ε_{rp} tend vers +∞. Dans la phase de recouvrance (figure 2), à t_R = 0 s, la déformation représentative est égale à 0. Quand t_R tend vers +∞ , ε_{rp} tend vers -∞ dans le cas d'un comportement purement viscoélastique. Néanmoins, pour une valeur de ε_{rp} < - 1.3, l'empreinte peut être considérée comme complètement cicatrisée.

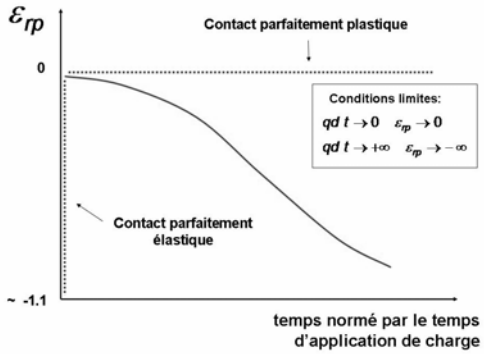


FIG. 2 – Schéma représentant l'évolution de la déformation représentative en fonction du temps de recouvrance normé par le temps de maintien en charge

ε_{rp} peut être utilisée pour étudier la réponse viscoélastique de l'empreinte. Dans le cas d'un contact plus ou moins plastique, la définition prise pour ε_{rp} reste robuste. Selon le taux de plasticité dans le contact, ε_{rp} tendra vers une valeur comprise entre 0 et - 1.1 lorsque t_R tend vers +∞. Pour un contact complètement plastique, ε_{rp} restera égale à 0.

2.2. Résultats expérimentaux

2.2.1 Fluage

La figure 3 montre l'évolution de la déformation représentative (ε_{rp}) en fonction du temps de fluage (t_C) pour différentes températures et une déformation moyenne initiale de l'ordre de 4%. La déformation représentative augmente avec le temps. Les courbes correspondantes aux trois températures les plus faibles sont superposées. Les deux courbes obtenues pour les températures de 80° et 95°, ne sont pas superposées et révèlent une non linéarité du contact à haute température. Cette non linéarité pourrait provenir de la non linéarité géométrique inhérente à la forme géométrique de notre indenteur, car le volume n'évolue pas de façon linéaire avec l'enfoncement. Mais comme la déformation à 200 secondes croît de 4.5 à 6 % selon la température d'essai, et que cette non linéarité n'apparaît que proche de la transition vitreuse, la non linéarité provient vraisemblablement d'une non-linéarité matériau.

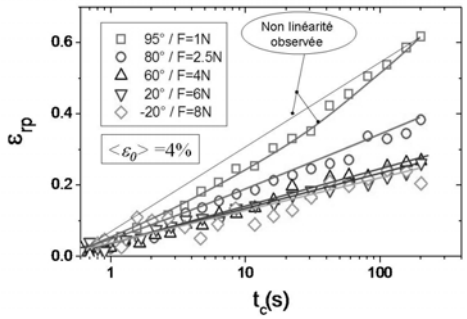


FIG. 3 – Fluage – Evolution de la déformation représentative en fonction du temps de fluage pour différentes températures (R = 400mm, t_0 = 200 s, $<\varepsilon_0>$ fixée à t = 0.5 s)

Des essais ont également été réalisés pour observer l'influence du temps de maintien en charge pour deux déformations moyennes initiales de 2% et 4% et une température de 30°C. Les courbes obtenues (non présentées ici) sont évidemment superposées pour chaque déformation nominale identique et la

déformation moyenne augmente avec le temps de fluage. Pour un temps de fluage d'une durée de 10^5s, la déformation moyenne augmente de 2% à une valeur de 2.6% soit 30%. Dans le cas d'une déformation moyenne initiale de 4%, il faut imposer un temps de fluage de t_0=10^3s pour obtenir la même augmentation de 30% de la déformation moyenne en fin de fluage. La partie suivante s'attachera à l'étude de la phase de recouvrance de ces essais à température ambiante.

2.2.2 Recouvrance

La figure 4(a) et 4(b) montre l'évolution de ε_{rp} en fonction du temps de recouvrance (t_R) normé par le temps de maintien en fluage (t_0) pour différents t_0 et une déformation moyenne initiale égale à 2% et 4%.

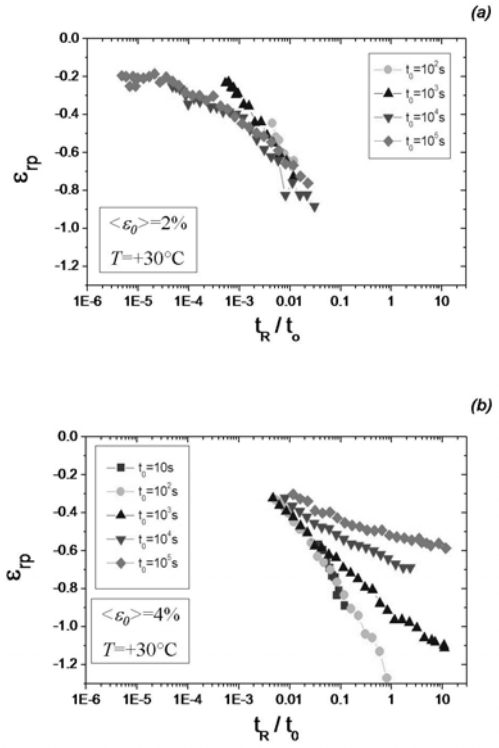


FIG. 4 – Recouvrance – Evolution de la déformation représentative en fonction de du temps de recouvrance normé par le temps d'application de charge (t_0) pour différent t_0 (T = 30°C, <ε_0> = 2% (a) et <ε_0> = 4% (b) fixée à t = 0.5s pendant la phase de fluage)

La déformation représentative diminue avec le temps. Pour une déformation moyenne initiale de 2%, les courbes sont superposées. Pour une déformation initiale imposée de 4%, la recouvrance devient non linéaire pour les trois temps de maintien en fluage les plus importants. La déformation permanente observée est d'autant plus importante que les temps de maintien sont longs. De la plasticité est vraisemblablement apparue dans le contact lors de la phase de fluage pour les temps de fluage t_0 > 1000s. En première conclusion l'évolution de la déformation moyenne lors du fluage n'est pas un paramètre suffisant pour conclure sur l'apparition de la plasticité avec le temps, il est donc nécessaire d'utiliser l'analyse numérique pour mieux comprendre l'évolution des déformations présentes sous le contact [11].

3. Rayure

3.1 Procédure expérimentale et analyse

Le procédé d'observation des franges d'interférence a été adapté à un contact glissant pour étudier le retour viscoélastique du sillon après rayure. Lors de la rayure, le même indenteur sphérique de rayon R = 400µm est appliqué sur la surface du PMMA à différentes vitesses de rayure V (1µm/s, 10µm/s, 100µm/s) et différents rapports a/R (0.2, 0.25, 0.3). L'indenteur est ensuite retiré et une lame de verre est glissé sur l'échantillon pour obtenir les franges d'interférences. Le principe est le même que lors des essais d'indentation, les franges d'interférences permettent d'obtenir la profondeur du sillon résiduel comme le montre la figure 5. La recouvrance, ou cicatrisation, du sillon résiduel peut ainsi être caractérisée en fonction du temps.

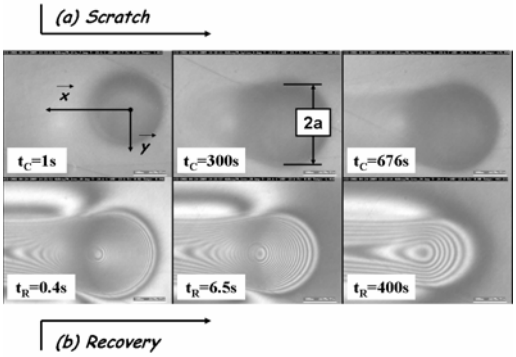


FIG. 5 – Test de rayure - Observation in situ de l'aire de contact (a) pendant la phase de rayure et (b) du sillon résiduel (a/R = 0.3, T = 30°C, V = 1µm/s, $\mu \approx 0.15$)

Le coefficient de frottement local μ entre l'indenteur et le PMMA est contrôlé comme le montre la figure 6.

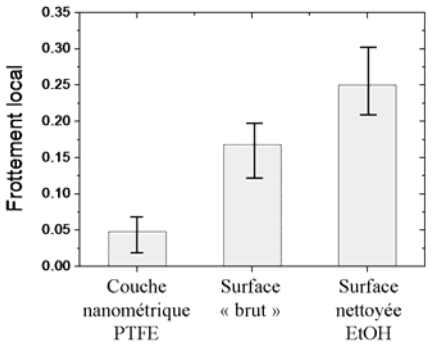


FIG. 6 - Evolution du frottement local (μ) pour différents les différents traitements de surface, T = 30°C

Pour chaque image obtenue lors de la phase de recouvrance, la position d'une frange est associée à un temps propre lié à la vitesse de rayure appliquée lors de la phase de rayure et à sa position y. En tenant compte du temps de recouvrance propre à chaque image, le temps d'une frange visible sur une image peut s'écrire:

$$t_{frange} = \frac{y}{V_{rayure}} + t_{image} \quad (3)$$

3.2 Résultats expérimentaux

Les figures 7 et 8 montrent les premiers résultats caractérisant l'évolution de la profondeur résiduelle (z) du contact radial, correspondant à l'axe x, en fonction du temps. et de la profondeur du sillon en fonction du temps de recouvrance.

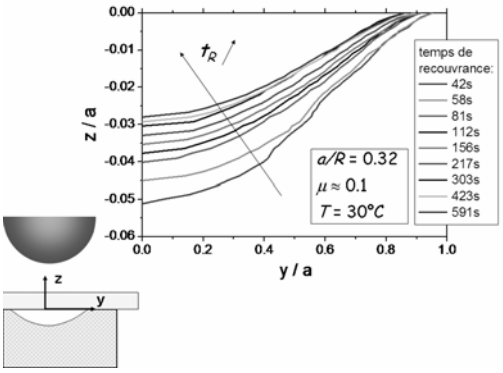


FIG. 7 - Expérience – Evolution de la profondeur du contact radial normée par le rayon du contact radial pendant la phase de rayure en fonction du temps de recouvrance (R = 400mm, a/R = 0.32, V = 1mm/s, T = 30°C, $\mu \approx 0.1$)

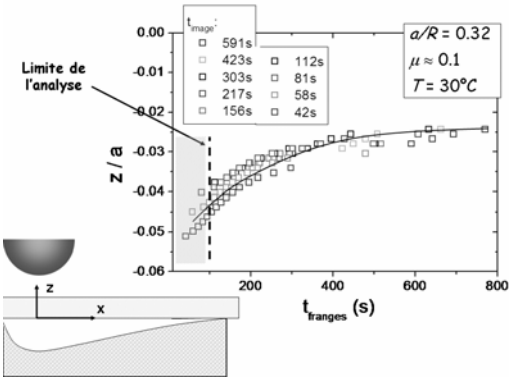


FIG. 8 - Expérience – Evolution du sillon résiduel normé par le rayon du contact radial pendant la phase de rayure en fonction du temps de recouvrance (R = 400mm, a/R = 0.32, V = 1mm/s, T = 30°C, $\mu \approx 0.1$)

Ces premiers essais permettent de décrire la cicatrisation d'un sillon après rayure. Comme le montre la figure 9, les influences du rapport a/R, de la vitesse de rayure et du frottement sont du même ordre d'importance. L'analyse complète de ces résultats est en cours. On peut remarquer la forte influence du frottement interfacial dans le retour viscoélastique d'une rayure, résultat à mettre en balance avec l'influence du frottement lors de la rayure [6].

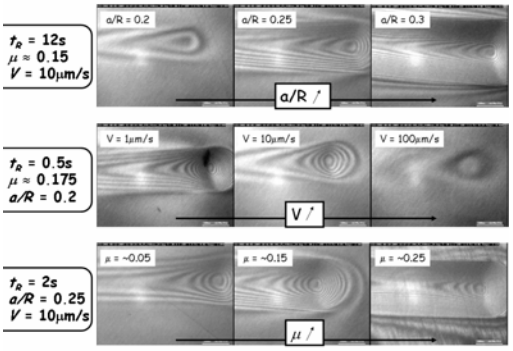


FIG. 9 - Expérience – Rayure – Visualisation du sillon résiduel – Influence des paramètres d'expérimentation (R = 400mm, a/R = [0.2, 0.25, 0.3] , V = [1mm/s, 10mm/s, 100mm/s], [$\mu \approx 0.05$, 0.15, 0.3], T = 30°C)

4. Conclusion

Les courbes obtenues par micro indentation permettent d'étudier le comportement viscoélastique d'un polymère amorphe. L'apparition de la plasticité lors du fluage de contact n'est pas visible lors du chargement et à pu être mise en évidence à travers la cinétique de recouvrance de l'empreinte.

Les résultats de l'étude d'un sillon résiduel montrent que nous sommes capables de caractériser la cicatrisation d'une rayure. Les influences du frottement, de la vitesse de rayure et du rapport a/R ont pu être observées.

[1] E.H. Lee, J.R.M. Radok. *Tans. ASME 30* (1960), 438-444
[2] B. Darlix, P. Montmittonet, B. Monassee. *Polymer Testing 6*, 1986, 189-203
[3] L. Cheng, X. Xia, L.E. Scriven, W.W. Gerberich. *Mech. of Materials 37*, 2005, 213-226
[4] S.A. Syed Asif, J.B. Pethica. *J. Adhesion 67*, 1998, pp. 153-165.
[5] T. Chuboda, F. Richter. *Surface and Coatings Technology 148*, 2001, 191-198
[6] C. Gauthier, A.L. Durier, C. Fond, R. Schirrer. *Tribology International 39*, 2006, 88-98
[7] B.J. Briscoe, P.D. Evans, S.K. Biswas, S.K. Sinha, *Tribology. International, 29* (1996) 93–104.
[8] C. Gauthier, F. Lafaye, R. Schirrer, *Tribology International, 34* (2001) 469–79.
[9] C. Gauthier, A.-L. Durier, C. Fond, R. Schirrer, *Special Issue 180 Years of Scratch Testing*, Edited by S.K. Sinha, Tribology International, 39 (2006) 88-98.
[10] D.Tabor. *Rev Phys Technol*, 1970, 145-78
[11] T. Chatel, C.Gauthier, H.Pelletier, R.Schirrer, *to be submitted in Polymer*

Comparaison des propriétés d'adhésion de fluides à seuil

Patrice Estellé, Christophe Lanos

UEB - LGCGM - Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie- IUT de Rennes

Résumé : Des essais de traction directe sont réalisés sur deux types de fluides à seuils : des pâtes d'argiles et des mayonnaises. Les résultats sont interprétés de façon à identifier les valeurs de seuils de mise en écoulement, de contrainte moyenne de rupture en traction et d'énergie de rupture. Ces paramètres semblent couplés de façon très similaire pour les deux familles de matériaux, révélant ainsi une forme de comportement caractéristique de la rupture.

Mots-clé : Adhésion, énergie de rupture, fluides à seuil, pâtes d'argile, mayonnaises

1. Introduction

Les résultats de tests de traction directe, réalisés sur des éprouvettes cylindriques, sont généralement exploités pour caractériser le comportement à la rupture du matériau testé. Dans le cas de fluides à seuil, les effets de tension de surface sont souvent mineurs devant les effets liés à la présence d'un seuil de mise en écoulement. L'étude présentée ici est réalisée sur deux familles bien distinctes de fluides à seuil. Dans un premier cas, différentes pâtes minérales fermes, constituées d'argiles naturelles saturées d'eau sont testées. La seconde famille de matériaux correspond à un ensemble de mayonnaises commerciales, émulsions d'huile dans de l'eau principalement composées d'huile végétale, d'acidifiant et d'œuf. Le comportement en traction de ces matériaux est interprété par l'estimation de différents paramètres caractéristiques : seuil, contraintes maximales de traction et de compression, énergie surfacique de rupture.

2. Matériaux et expériences

2.1 Pâtes minérales

Différentes argiles naturelles sont étudiées, repérées par un codage à deux ou trois lettres. Elles proviennent de prélèvements par forage sur site, ou ont été recomposées en laboratoire. Les pâtes sont les suivantes : argile monominérale de kaolin (ARK), argile plastique (AP), fausse glaise (FG), argile remaniée de Sydney (ARS), argile de Château Landon (CL), argile plastique de Bajolet (APB), argile céramique (AC et ACT) et une argile plastique d'Alfortville (ALF). La fraction volumique solide de ces pâtes varie entre 0,46 et 0,62. Leur nature minéralogique, obtenues par diffraction des rayons X, est décrite dans le tableau 1. L'ensemble de leurs caractéristiques sont détaillées dans [1].

Tableau 1. Proportions moyennes (en %) des minéraux constituants les différentes argiles.

minéraux	ARK	AP	FG	ARS	CL	APB	ACT
Argile 15 Å		34	7		24		3
Argile 15 Å				2		1	11
Argile 15 Å	100	12	17	11		49	4
quartz		41	66	87	76	50	63
calcite							19
pyrite		13	10				

Les essais de compression/décompression sont réalisés à l'aide d'une presse de laboratoire (course de 600 mm, capteur d'effort de 2000 N). La surface lisse du plateau supérieur (de diamètre supérieur à celui de l'échantillon) est appliquée sur la face supérieure de l'échantillon cylindrique (70 mm de diamètre et 15 mm de hauteur). La phase de compression engendre un raccourcissement moyen des éprouvettes de 2 mm, et permet de garantir un bon contact entre l'échantillon et le plateau. La vitesse de compression et de décompression est de 0,017 mm/s. Le contact est maintenu pendant un temps de collage moyen de 5 min avant la phase de mise en traction. Au cours de l'essai sont enregistrés l'effort appliqué sur l'échantillon et la distance parcourue par le plateau supérieur, comme le montre la figure 1, pour le cas de la pâte FG. On constate que pour l'ensemble des pâtes, la rupture se produit à l'interface entre l'éprouvette et le plateau supérieur. Des mesures du seuil d'écoulement de ces pâtes ont également été menées en parallèle, au moyen d'une géométrie vane ou d'essais de compression, selon des protocoles décrits respectivement dans [2] et [3].

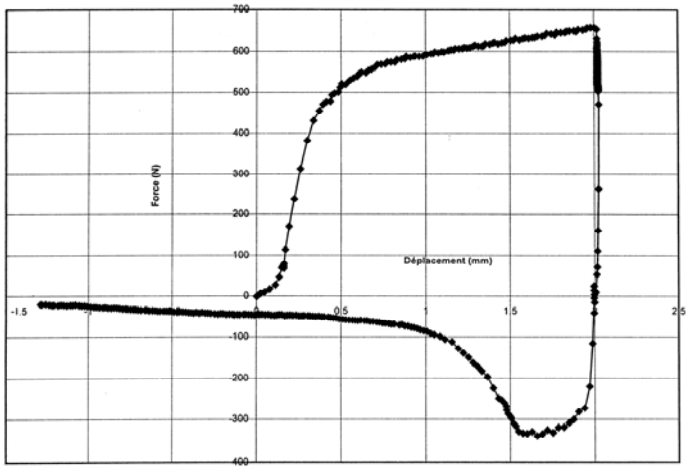


Figure 1. Exemple de courbe d'essai sur une pâte d'argile – cas de la pâte FG.

2.2 Mayonnaises

Sept mayonnaises commerciales, de composition variable (teneur en graisse, présence de yahourt, carbohydrate, protéine, …) dont les pH varient entre 2,7 et 3,9 sont étudiées ici. Trois échantillons d'une même mayonnaise issus de tubes distincts sont testés pour chacun des essais. Les mesures des propriétés d'adhésion des mayonnaises consistent à réaliser un cycle de compression/décompression sur un échantillon cylindrique à l'aide d'un analyseur de texture (HD TA, Stable Micro Systems, capteur d'effort de 50kg). L'échantillon cylindrique est mis en forme à partir d'une seringue de diamètre interne de 26 mm puis transférer entre deux plateaux parallèles en Teflon de 70 mm de diamètre (l'utilisation de plateau en Plexiglas ne modifie pas la réponse de l'essai). Les vitesses de compression/décompression (soit pour le cycle entier) utilisées sont 1, 5 et 10 mm/s. Tous les échantillons ont un diamètre initial de 26 mm et une hauteur initiale de 9 mm. Chaque échantillon est comprimé à vitesse constante jusqu'à une hauteur d'échantillon de 1 mm, puis le plateau supérieur retourne à sa position initiale après une phase de contact plateau échantillon de quelques secondes. Au cours de l'essai, la distance entre les plateaux et l'effort appliqué sur l'échantillon sont enregistrés, comme le montre la figure 2. L'évaluation du seuil de mise en écoulement des mayonnaises est obtenue avec un rhéomètre Haake Rheostress RS 150 équipé d'une géométrie vane FL22 (diamètre D de 22 mm et hauteur h de 16 mm) [3]. Le cylindre contenant les échantillons a un diamètre supérieur à 2D, et sa surface est couverte d'une rugosité de façon à s'affranchir des problèmes de glissement.

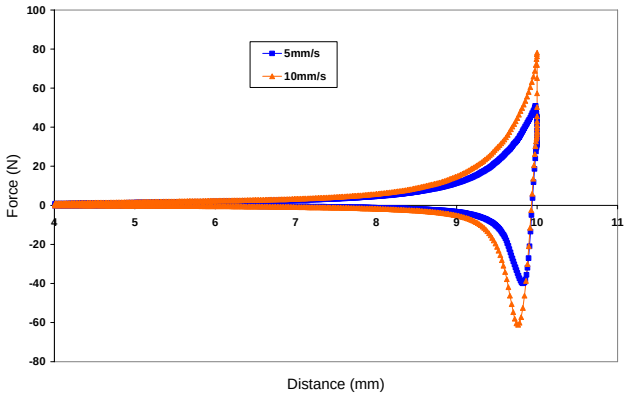


Figure 2. Evolution de l'effort en fonction de la hauteur de l'échantillon – influence de la vitesse, cas de la mayonnaise M8.

3. Résultats et synthèse

Les paramètres sélectionnés pour caractériser et interpréter les phénomènes liés à l'adhésion sont les suivants :

– σ_c la valeur absolue de la contrainte moyenne de compression mesurée lorsque l'enfoncement est atteint en fin de compression
– σ_t la valeur absolue de la contrainte moyenne de traction maximale mesurée lorsque l'effort de traction est maximum.
– E l'énergie de rupture par unité de surface correspondant à l'intégrale de la courbe contrainte moyenne de traction-déplacement.
– D la valeur absolue du déplacement maximum correspondant à la phase de traction jusqu'à la rupture.
– σ la contrainte de traction moyenne avec $\sigma = E/D$.

On s'intéresse en particulier à E, σ_t et σ_t/σ_c qui rendent compte respectivement de l'énergie à dépenser pour induire la rupture, du niveau de contrainte à atteindre pour générer la rupture et finalement de la dissymétrie entre la réponse en compression et en traction.

3.1 Cas des pâtes minérales

L'ensemble des résultats obtenus sur certaines pâtes d'argiles sont rassemblées dans un repère tridimensionnel, voir figure 3. Dans ce repère, les points représentatifs de chaque matériau définissent une nappe qui généralise les réponses des différents essais. Cette nappe est caractérisée par des fonctions croissantes de E par rapport à σ_t et σ_t/σ_c. Sur cette nappe, une diminution de la fraction volumique solide induit une décroissance de σ_t et une croissance de σ_t/σ_c, en suivant éventuellement une courbe isovaleur de E. La présence marquée

d'éléments argileux dans le matériau tend à augmenter la contrainte σ_t, en changeant également σ_c.

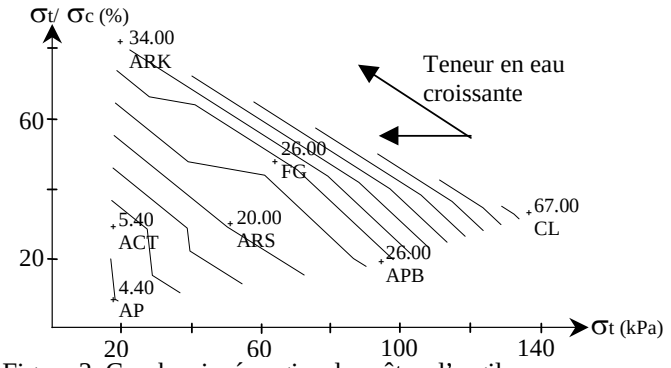


Figure 3. Courbes isoénergies des pâtes d'argiles.

On remarque sur la figure 3 que les courbes isovaleurs de E sont sensiblement parallèles. La nappe caractéristique en traction des différentes pâtes est donc une surface cylindrique dont les génératrices sont parallèles au plan (O ; σ_t et σ_t/σ_c) et de pente de l'ordre de 0,7 % kPa dans ce même plan. En projection dans un plan (O ; X ; E) perpendiculaire à la direction des génératrices, les points caractéristiques des pâtes se situe autour d'une courbe de tendance claire (voir figure 4). L'interprétation du phénomène de collage sous la forme d'une nappe repose sur le principe suivant. Un matériau donné, à teneur en eau fixée, est caractérisé par un point de la nappe. Sa rupture en traction nécessite un certain effort et une certaine énergie. Si sa teneur en eau évolue, ce point caractéristique se déplace sur la nappe. Si ce point se déplace vers les énergies croissantes, l'énergie de rupture augmente et l'occurrence du collage est accrue. A l'inverse, si le point se déplace vers les énergies décroissantes, la rupture est facilitée. L'analyse de la figure 4 permet de donner une classification des argiles en fonction de l'énergie de rupture, et donc de leur aptitude au collage.

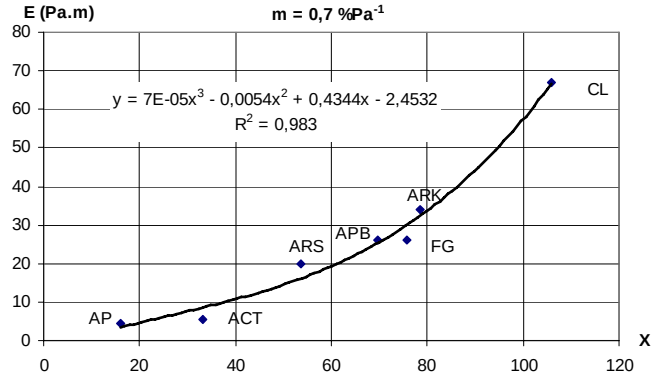


Figure 4. Nappe de rupture en traction des argiles

3.2 Cas des mayonnaises

On constate sur les mayonnaises les résultats et évolutions suivantes. L'effort maximal de compression et de traction augmente avec la vitesse d'essai. Par conséquent, l'énergie nécessaire pour induire la rupture des matériaux en traction est d'autant plus importante que la vitesse d'essai augmente, comme le montre la figure 5. D'autre part, on voit sur la figure 6 que la contrainte maximale en traction augmente également logiquement avec la vitesse d'essai, et que son évolution est globalement croissante avec celle des seuils d'écoulement des mayonnaises. Ainsi, l'énergie de rupture d'une mayonnaise est d'autant plus importante que sa consistance, et donc son seuil d'écoulement, est élevée.

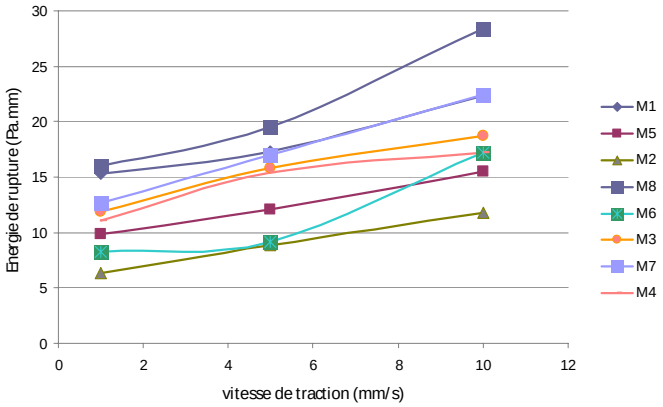


Figure 5. Evolution de l'énergie de rupture en fonction de la vitesse d'essai.

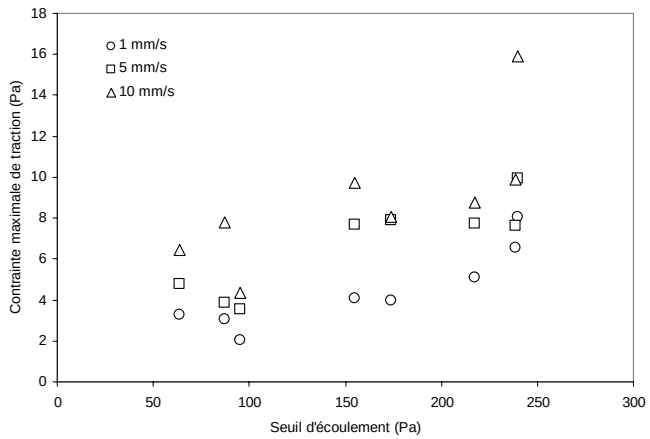
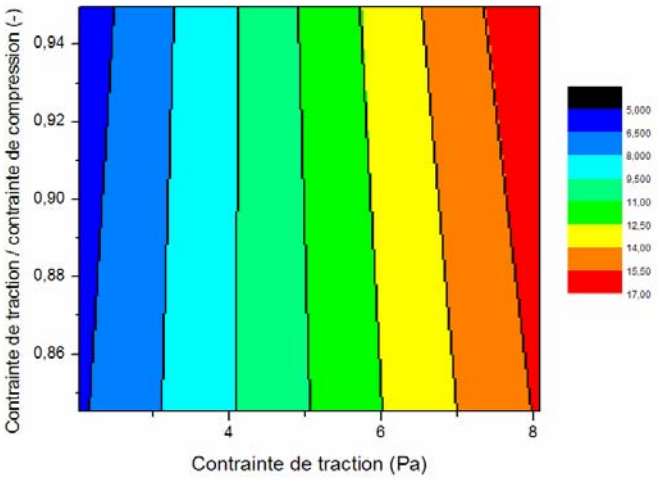


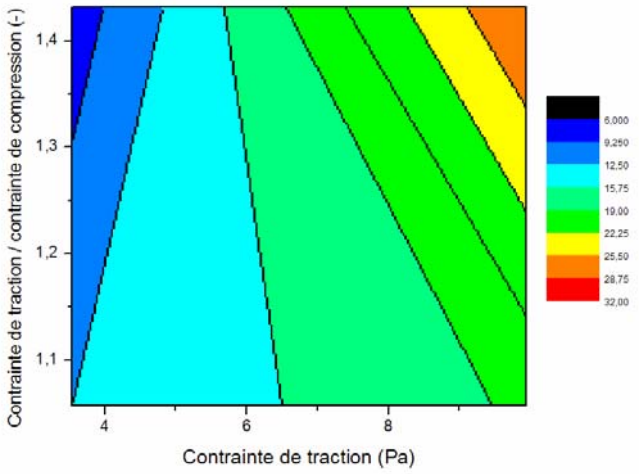
Figure 6. Evolution de la contrainte maximale en traction en fonction des seuils d'écoulement des mayonnaises.

La transcription des résultats dans un plan similaire à celui utilisé précédemment (figure 2) permet d'identifier les isovaleurs d'énergie de rupture pour les différentes vitesses d'essais (voir figure 7). Les isovaleurs sont quasiment perpendiculaires à l'axe de contrainte maximale de traction. Ce paramètre est donc moins influent sur l'énergie de rupture, contrairement à ce qui a

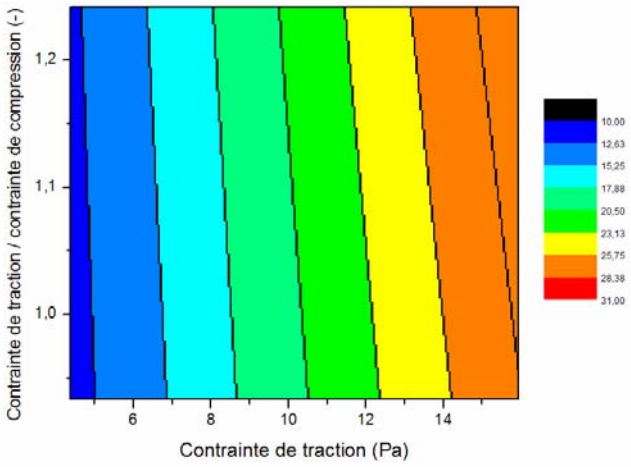
été constaté pour les pâtes d'argile. L'idée d'une nappe, s'appuyant sur un cylindre, reste licite. Ces essais indiquent que l'augmentation de la vitesse d'essai induit un déplacement de la nappe dans le sens des énergies croissantes. On constate également que la dissymétrie entre la réponse en traction et en compression des mayonnaises est voisine de 1 et croissante avec la vitesse d'essai.



(a)



(b)



(c)

Figure 7. Courbes isoénergies des mayonnaises – influence de la vitesse de traction – (a) : 1 mm/s ; (b) : 5 mm/s ; (c) : 10 mm/s.

4. Conclusion

Le concept d'une nappe isoénergie pour retraduire les paramètres liés à la rupture d'un matériau en traction semble valide pour les deux familles de matériaux testés. Cette approche reste à généraliser. Son exploitation repose sur des principes physiques simples de symétrie de comportement en traction et en compression, de consistance et d'énergie de rupture.

Références

[1] Laquerbe, M., *et al.*, Synthèse du thème E : Phénomène de collage des argiles. Projet National EUPALINOS 2000, Synthèse, Ed. AFTES, pp. 56-64 (2001).

[2] Roussel, N., Lanos, C., Plastic fluid flow parameters identification using a simple squeezing test, *Appl. Rheol.*, 13-3, 132-141, (2003).

[3] Barnes, H.A., Nguyen, Q.D., Rotating vane rheometry – a review, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 98, 1-14, (2001).

Microrhéologie passive par MS-DWS

Christelle TISSERAND et Laurent BRUNEL

Formulaction, 10 impasse Borde Basse, 31240 L'Union, France

Résumé : Cet exposé présente une nouvelle technique de microrhéologie passive permettant l'étude des propriétés de la microstructure de milieux complexes tels que les émulsions, les suspensions de polymères, les colloïdes, les gels, les mousses, etc… utilisés par l'agro-alimentaire, la pharmacie, la cosmétique, la peinture, etc… Elle utilise comme moyen de détection la technique optique dite de spectroscopie d'onde diffusante (DWS) en mode multispeckle (MS DWS) via une caméra vidéo. Il est ainsi possible de mesurer le déplacement moyen des particules de la microstructure dans une gamme spatiale de [0,1nm, 100nm] et sur une échelle de temps de [10^{-3} s, 10^{4} s]. De plus, dans le cas où les particules sont mues par la seule agitation thermique, nous utilisons la relation de Stockes Einstein généralisée (GSE) proposée par Mason et Weitz pour calculer le spectre visco-élastique G'(□) et G''(□) sur une large gamme de fréquences. Nous proposons aussi divers traitements simplifiés permettant un diagnostic adapté à chaque famille de produit tels que indice de fluidité, viscosité simple, cinétique du module élastique d'un fluide de Maxwell, excursion de particule piégées dans une cage, etc.... Cette technique permet ainsi de suivre l'évolution temporelle de la microstructure ouvrant de nouvelles possibilités pour l'étude de phénomènes tels que gélification, mûrissement, restructuration après un cisaillement, vieillissement et stabilité. Cette technique très sensible et puissante est rendue facile d'utilisation par le nouvel instrument « Rhéolaser ».

Mots-clé : Rhéologie, microrhéologie, DWS, diffusive wave spectroscopy, MS-DWS, multi-speckle, vieillissement, stabilité, rheolaser.

1. Introduction

Depuis la fin des années 1990 [1], nous savons qu'il est possible de mesurer les propriétés rhéologiques G'(ω) et G"(ω) d'un milieu complexe par la mesure des fluctuations thermiques ou autrement dit de la cinétique de déplacement de particules browniennes de taille connue en suspension dans ce milieu. La technique fonctionne pour des suspensions de particules ou émulsions dans un fluide visqueux, dans un gel ou même pour le cas de suspensions très concentrées. Le principe de cette technique est de détecter l'évolution temporelle des grains de speckle produits par la diffusion d'une onde laser par le produit étudié. La dynamique de la figure de speckle permet de remonter à celle des particules ayant contribué à la diffusion de la lumière. Dans l'hypothèse où les propriétés rhéologiques à l´échelle de la particule sont les mêmes qu'à l'échelle macroscopique (celle du rhéomètre), le mouvement de ces particules reflète les propriétés visco-élastiques du milieu. Il est donc possible de retrouver G'(ω) et G"(ω). Et ceci dans une large gamme de fréquences car le caractère fractal du mouvement brownien excite toutes les fréquences mécaniques à la fois. Dans un contexte industriel, la formulation exacte des produits étudiés est insuffisamment connue pour appliquer cette technique de manière complète. Il est néanmoins envisageable de réaliser des mesures relatives permettant de suivre au cours du temps l'évolution de la viscosité et de l'élasticité du produit. Après avoir décrit le dispositif optique, nous décrirons comment suivre un processus de gélification en constatant l'augmentation relative de G' et G" au cours du temps, mais aussi la reprise de structure d'une mayonnaise après cisaillement et la stabilité d'une peinture à travers l'évolution de ses propriétés visco-élastiques.

2. Montage optique

La technique développée par Formulaction est basée sur celle appelée Spectroscopie en Onde Diffusée (DWS, Diffuse Wave Spectroscopy), une extension de la classique Diffusion Dynamique de la lumière (DLS, Dynamic Light Scattering) [2,3] adaptée aux milieux concentrés et opaques. Plus précisément, il s'agit de DWS "multi-speckle", étudiée par divers groupes [4,5]. Pour des raisons pratiques, nous adoptons le montage en rétrodiffusion, présenté dans la figure 1. Un faisceau laser est injecté dans

l'échantillon. Une partie de la lumière cohérente incidente est rétro-diffusée et détectée par un capteur vidéo matriciel. Si l'échantillon est un tant soit peu diffusant, l'image obtenue a une structure granuleuse aléatoire singulière appelée tavelure optique, plus connue sous le terme "speckle" [6]. Il s'agit de franges d'interférences entre les rayons lumineux ayant aléatoirement diffusé dans le produit. La forme de ces grains de speckle ne dépend pas au premier ordre des propriétés macroscopiques de l'échantillon illuminé mais seulement de la forme de la tache laser et de la distance entre celle-ci et la caméra. Par contre, si la micro-structure diffusante a une activité dynamique telle qu'un mouvement de particules, cette activité provoque des fluctuations temporelles des grains de speckle et donc des variations aléatoires de l'intensité lumineuse sur l'image vidéo.

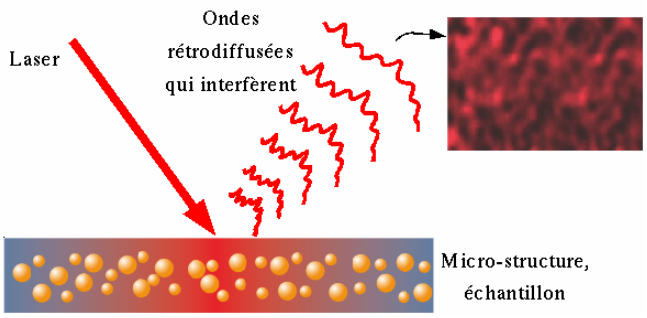


FIG. 1 - Principe de la mesure. Le mouvement des franges d'interférence aléatoires (speckle) produites par la diffusion du laser dans le milieu renseigne sur les mouvements nanométriques de la microstructure de l'échantillon analysé.

3. Microrhéologie

Afin de quantifier la cinétique de décorrélation de l'intensité du champ électrique I, on utilise la fonction d'auto-corrélation g_2 (avec t le temps de l'expérience et τ le temps de corrélation considéré):

$$g_2(\tau)=<I(t)I(t+\tau)>_{time}/<I^2>_{time} \quad (1)$$

Le moyennage se fait sur tous les pixels de l'image. Maret, Pine et al [4,5] ont montré la relation entre g_2 et le déplacement quadratique moyen $<\Delta r(\tau)^2>$ (MSD en anglais) des particules ayant diffusé la lumière. Cette relation nécessite la connaissance précise de la densité de probabilité (PDF) du nombre de diffusions des photons. Cette densité de probabilité peut être estimée avec la longueur de transport l* du produit, son absorption optique, la forme et la taille du récipient [7]. Il est possible aussi de calibrer cette PDF grâce à une suspension connue de particules browniennes. En pratique, cette étape de calcul est difficile à réaliser dans toute sa précision. Dans le cas d'une suspension monodisperse de particules de taille connue, Mason a établi ensuite une relation entre $<\Delta r(\tau)^2>$ et le module complexe G*(ω) grâce à une généralisation de l'équation de Stockes-Einstein [1] permettant de remonter aux paramètres G' et G''. A partir du déplacement quadratique moyen des particules peuvent être également calculés différents paramètres tels facteur de viscosité et d 'élasticité, pente aux temps longs, temps de relaxation, viscosité macroscopique (modèle de Maxwell généralisé)…Tous ces facteurs renseignent sur le comportement visco-élastique d'un produit.

4. Applications

Pour les cas où le temps caractéristique de l'évolution rhéologique du produit analysé est bien supérieur au temps de corrélation du champ speckle, il est suffisant d'acquérir une succession de courbes de corrélation complètes. L'interprétation de ces courbes en terme d'évolution relative de la viscosité et de l'élasticité fournira des informations sur l'évolution rhéologique du produit. Le montage en rétrodiffusion permet de suivre le déplacement moyen des particules (MSD) de quelques nm à quelques dizaines de nm. L'acquisition des images se fait par petits films successifs couvrant une large gamme de fréquences. On donnera ici comme exemple le suivi de gélification par refroidissement de deux gels commerciaux, la reprise en élasticité d'une mayonnaise après cisaillement (essai de thixotropie) et le suivi de la stabilité de deux peintures.

4.1 Suivi de gélification

Cette application consiste à suivre la prise de deux gélatines porcines (+ particules de TiO_2) chauffées à 60°C et ensuite placées à 25°C pour gélifier. Sur la figure 2 sont disposées les courbes de MSD (déplacement quadratique moyen des particules) acquises toutes les trente secondes pour une des deux

gélatines, calculées à partir des courbes de distance inter images en connaissant l* du produit. L'axe des MSD ainsi que l'axe des temps sont à l'échelle logarithmique. On observe au départ une courbe typique d'un fluide visqueux: un seul front dont la position horizontale dépend directement du module visqueux. Au départ ce front est sur la gauche (vers τ=3 10^{-2}s) montre une faible viscosité et il se déplace vers la droite sur 3 décades (vers τ=3s) vers un état bien plus visqueux. On observe aussi la formation progressive d'un plateau intermédiaire typique du blocage de la diffusion brownienne des particules par une matrice. La hauteur de ce plateau descend, ce qui indique l'augmentation du module élastique du gel.

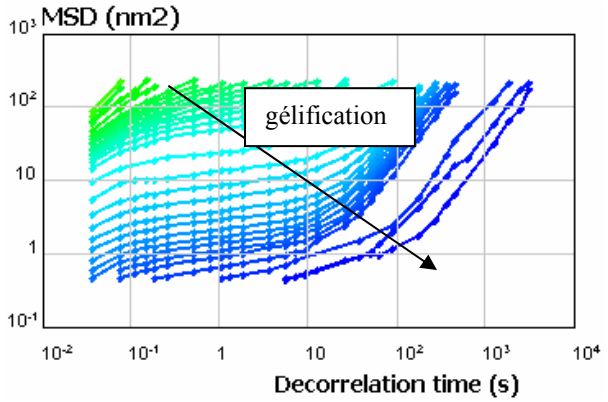


FIG2. Courbes de MSD obtenues toutes les 30 secondes durant la gélification d'une gélatine porcine

A partir des courbes de MSD, peut être calculé un facteur d' élasticité qui évolue inversement à la valeur de MSD au niveau du plateau élastique. Au cours de la gélification, le facteur d' élasticité augmente jusqu'à atteindre un plateau quand le gel est complètement formé.

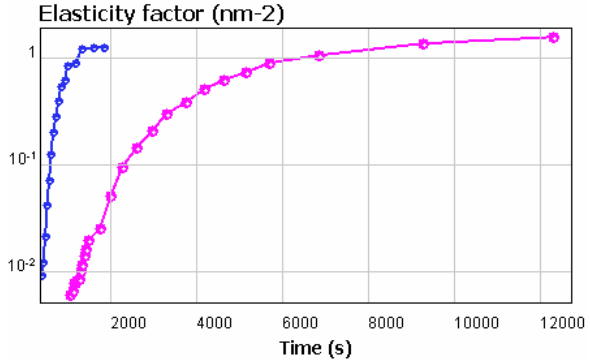


FIG 3.Facteur d'élasticité en fonction du temps d'analyse pour les deux gélatines

La gélatine B est plus élastique que la gélatine A, elle a une force de gel plus importante.

4.2 Suivi de thixotropie de la mayonnaise

La micro-rhéologie permet également de suivre la thixotropie d'un produit et donc l'évolution de ses propriétés viscoélastiques après cisaillement. La figure 4 regroupe les courbes de MSD acquises toutes les trente secondes sur une mayonnaise cisaillée au préalable avec une seringue. On observe au départ les courbes bleues puis l'évolution du produit qui se restructure sur trois décades de temps (courbes rouges). Au cours de la reprise de la structure, l'élasticité du produit augmente car le plateau élastique se reforme.

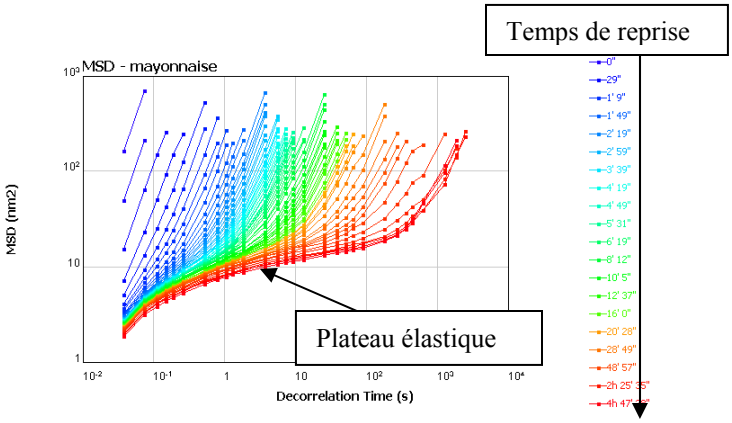


FIG4. Courbes de MSD pour la mayonnaise

L'exploitation des courbes de MSD tracées sur la figure 4 permet de tracer la cinétique des modules visco-élastiques. La figure 5 donne l'évolution de G' et G'' à la fréquence 1 Hz, la mayonnaise se restructure après cisaillement et atteint sa structure d'équilibre assez rapidement (15 minutes) à cette fréquence, le module élastique atteint un plateau.

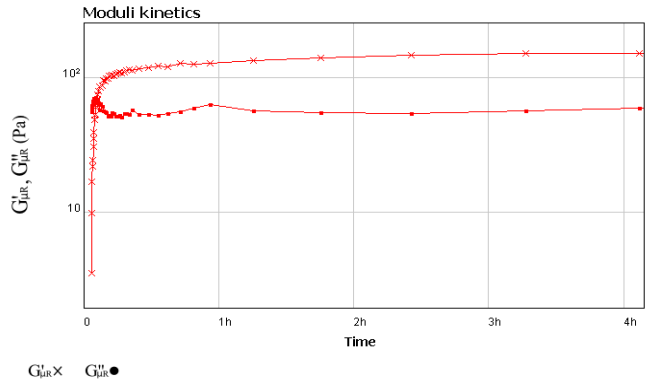


FIG 5. Modules G' G'' en fonction du temps d'analyse à 1 Hz

4.3 Suivi de la stabilité de 2 peintures

La micro-rhéologie permet également de suivre la stabilité d'un produit en fonction du temps de vieillissement. Deux peintures ont été analysées pendant 100 heures à 25°C. A partir des courbes de MSD ont été calculés temps de relaxation et pente de MSD.

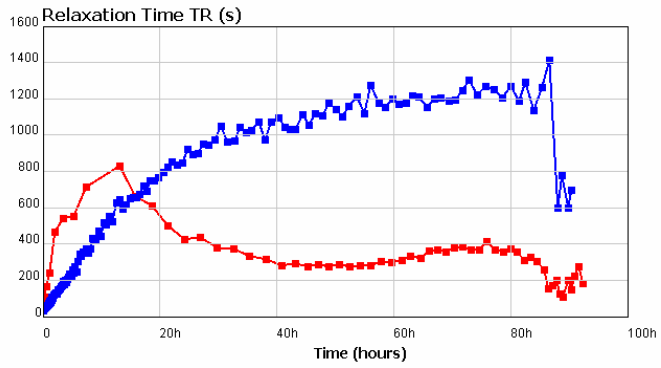


FIG 6. Temps de relaxation en fonction du temps d'analyse

La peinture classique se déstabilise au bout de 15 heures alors que la peinture anti coulure reste stable pendant 85 heures.

Les mesures de microrhéologie permettent de mesurer le déplacement des particules et de déterminer s'il s'agit d'un mouvement brownien ou ballistique. La pente de MSD permet de qualifier et quantifier ce déplacement. Si la pente de MSD est inférieure à 1, le mouvement est brownien et le produit est visco-élastique. Si la pente est supérieure à 1, le mouvement est ballistique et le produit est instable.

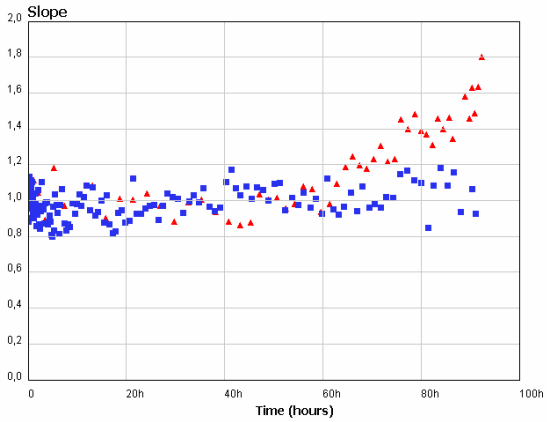


FIG 7. Pente de MSD en fonction du temps d'analyse

La cinétique de la pente du MSD permet de suivre l'apparition du mouvement ballistique pour la peinture classique au bout de 60 heures, la peinture anti coulure reste stable pendant les 100 premières heures.

4. Applications

Cette technique optique permet donc de suivre simplement l'évolution des propriétés visco-élastiques (facteur d'élasticité, de viscosité, G', G'') directement dans le tube, sans contrainte extérieure, sans contact et sans détruire l'échantillon Elle peut donner aussi une cinétique simple riche en points de mesure même en cas d'évolutions rhéologiques très rapides. Elle permet de suivre également la stabilité d'un produit à partir des cinétiques de temps de relaxation, de pente de MSD….

References

[1] T. G. Mason,1 K. Ganesan,2 J. H. van Zanten,1 D. Wirtz,1 and S. C. Kuo2. Particle Tracking Microrheology of Complex Fluids .PRL, vol. 79, num. 17 , 1997

[2] Clark, Lancek, and Benedek "A Study of Brownian Motion Using Light Scattering", Amer. J. of Phys. 38, 5 (1970).

[3] Berne B.J. & Pecora R., Dynamic Light Scattering (Wiley, New York, 1976).

[4] G.Maret and P.E.Wolf, Z. Phys. B 65, 409 (1987).

[5] D. J. Pine et al., « Diffusing Wave Spectroscopy », Phys. Rev. Lett. 1988, 60, 1134.

[6] J.W.Goodman, *In Laser speckles and related phenomena*, (ed. Dainty, J. C.) 9-77 (Springer-Verlag, Berlin, 1975).

[7] Weitz D. A. and Pine D. J. « *Dynamic Light Scattering, The Method and Some Applications* » , edited by W. Brown (Clarendon, Oxford) 1993, p. 719.

[8] T. G. Mason, « Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalizes Stockes Einstein equation ». Rheology Acta 39, p. 371-378.

[9] Brunel L., Snabre P., Patent, "Method and device for the analysis of movement in a scattering medium", 25/09/2003, EP1664744, WO 2005/031324

[10] Brunel L.,Brun A, Snabre P. ,Cipelletti. "Adaptive Speckle Imaging Interferometry: a new technique for analysis of micro-structure dynamics, drying processes and coating formation.". Submitted to Optics Express, June 2007.

[11] K. Schätzel, "Noise in photon correlation and photon structure functions". Optica acta, 1983, v30 No.2 155-166

Evaluation de la fragmentation d'aliments solides alvéolaires particulaires par imagerie.

A. Nata, L. Chaunier, G. Della Valle, S. Guessasma, A-L. Réguerre

Institut National de la Recherche Agronomique, INRA, UR1268 Biopolymères, Interactions et Assemblages (BIA) BP 71627 - 44316 Nantes Cedex 03 – France

Résumé : Pour déterminer les tailles de particules obtenues lors de la fragmentation d'aliments céréaliers par compression sur la cellule de Kramer, nous avons utilisé le tamisage physique et l'analyse d'images des fragments acquis au scanner, par labellisation et par morphologie mathématique. Des différences nettes de distribution de taille avant et après compression, et en fonction de l'intensité des forces appliquées, sont obtenues. La comparaison des deux méthodes est satisfaisante dans la mesure où elles conduisent à une même hiérarchie des distributions de fractions de masse et de surface des particules.

Mots-clefs : cellule de Kramer, corn flakes, fragmentation, imagerie, propriétés mécaniques, tamisage physique.

1. Introduction

Les solides alvéolaires à base de biopolymères recouvrent une large gamme de produits alimentaires (biscuits, pains, snacks extrudés, céréales petit-déjeuner…). Leur texture et donc l'acceptabilité du consommateur, dépend étroitement de leurs propriétés mécaniques intrinsèques, leur structure cellulaire, leur densité et leur forme [1]. Ces relations sont d'autant plus méconnues si l'on considère des produits particulaires, type céréales petit-déjeuner [2]. Ainsi le comportement en compression d'échantillons de corn flakes commerciaux a pu être évalué par la cellule de Kramer et relié aux propriétés sensorielles [3]. Outre ces propriétés, le processus de mastication, qui met en œuvre des déformations et des vitesses élevées, un chargement complexe, dans un milieu hétérogène (salive) conditionne les propriétés rhéologiques du bol alimentaire dans le tractus [4], qui gouvernent la digestibilité des aliments solides [5]. Des travaux associant expériences de mastications humaines et artificielles, couplées à l'analyse d'images des bols alimentaires, ainsi que la modélisation mécanique des matériaux dans les conditions de mastication, ont montré l'importance des propriétés mécaniques pour des aliments de même composition, et mis en évidence des phases de fragmentation et agglomération [6]. Ces résultats montrent qu'il est pertinent, en première approche, de ne pas tenir compte de la modification de la teneur en eau du matériau due à la salive, lors de la fragmentation. Afin de mieux relier les propriétés mécaniques des produits à leur comportement en cours de mastication, il paraît utile d'analyser plus précisément le processus de fragmentation « à sec », en cours de compression dans la cellule de Kramer, ce qui requiert la détermination des distributions des dimensions caractéristiques des particules obtenues lors de cet essai.

2. Matériels et méthodes

Les fragments obtenus lors des tests de compression sur la cellule de Kramer (73x67x66 mm^3) (Fig.1), pour différentes valeurs de déplacement et/ou force (50, 100 et 150N) ont été analysés suivant deux

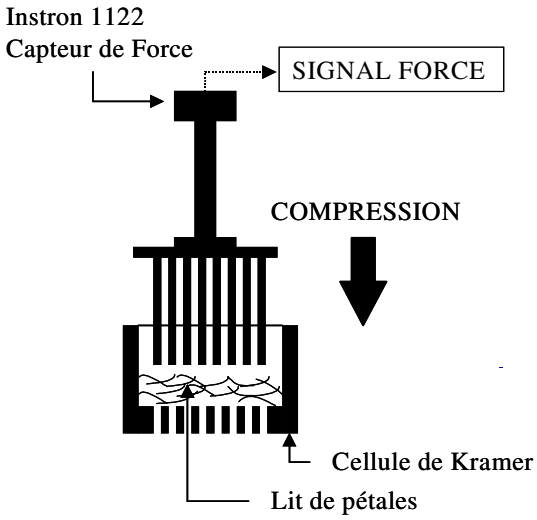


Fig.1 : Principe de la cellule de Kramer

approches expérimentales : (1) le tamisage physique (T) permet d'obtenir directement des fractions de masse de taille différentes : [0, 1mm], [1, 2mm], [2, 5mm], [5, 10mm] et [>10mm]), (2) l'analyse des images des fragments acquis au scanner (400 dpi, SPR= 64µm), par morphologie mathématique (M) et par labellisation (L), qui permet de déterminer des

distributions de largeur et de surface des particules plus précises, en surface et en nombre (L). Les caractéristiques des produits, pétales de maïs Kellog's et Bio, déterminées lors d'une précédente étude [3], sont rapportées en Table 1.

Table 1 : principales caractéristiques des « corn flakes »

Éch.	ρ_i (g/cm^3)	Sl_{min} (N/mm)
K	0,12	5
B	0,16	16

masse volumique apparente ρ_i, pente initiale Sl_{min} de la courbe Force (déplacement), représentée en Fig.2, pour un essai poursuivi jusque 150N. Ces résultats montrent bien que le produit B offre plus de résistance à la compression et moins d'aptitude au réarrangement des particules que le K, jugé, par ailleurs, plus « croustillant » [3].

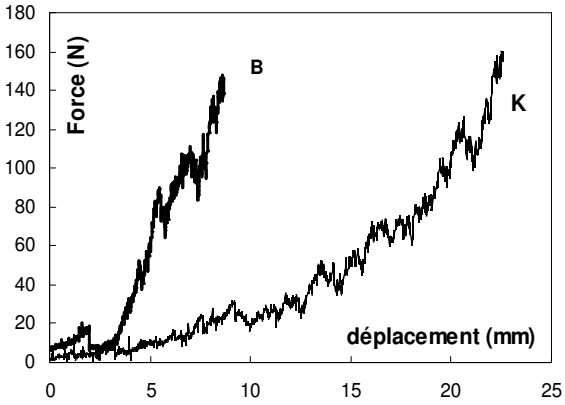
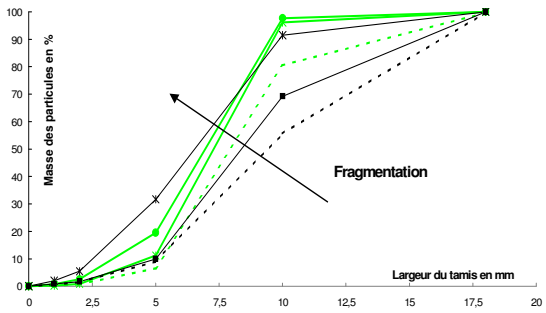


Fig.2 : courbe F(d) obtenue en cellule de Kramer sur les deux produits

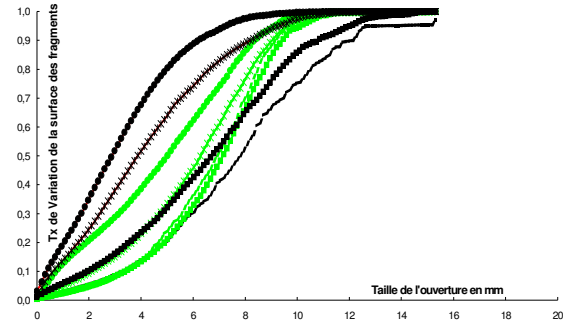
3. Résultats et discussion

Les résultats sont présentés en taux de variation de la masse (T) ou de la surface (M, L) cumulée en fonction de l'ouverture du tamis (T), de la taille de l'élément structurant (M) et de la largeur des particules (L) (Fig.3, a, b, c). Des différences nettes de distribution avant et après compression sont mesurées pour les trois méthodes. Les dimensions caractéristiques (largeur de tamis ou de fragments) décroissent avec l'intensité de la force appliquée et plus nettement avec le produit K, qu'avec le produit B, ce qui est bien en accord avec les observations faites d'après les courbes de compression en cellules de Kramer : le déplacement varie d'autant plus facilement que les dimensions des particules décroissent rapidement. De plus, les variations les plus marquées sont obtenues entre 50 et 100N, pour K et entre 100 et 150 N pour B. Ces valeurs sont du même ordre que l'intensité des forces de mastication ([4], [6]).

(a)



(b)



(c)

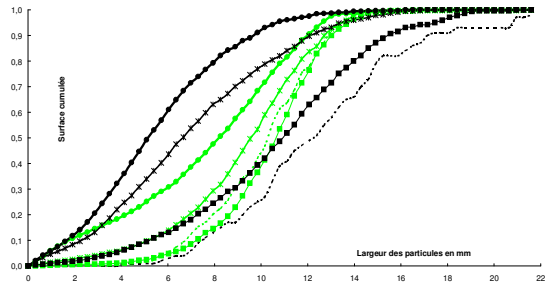


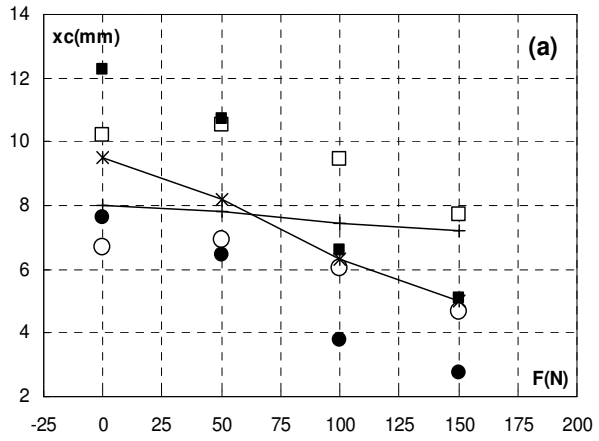
Fig.3 : Courbes de distribution de masse et surface des particules de produits **K** et **B** avant (---) et après fragmentation à 50 (■), 100 (*) et 150 N (●), (a) obtenues par tamisage physique, (b) imagerie M, (c) imagerie L.

La comparaison des méthodes est satisfaisante dans la mesure où elles conduisent à une même hiérarchie des distributions de fractions de masse et de surface des particules pour les deux produits.
Enfin, chaque distribution obtenue par imagerie peut être ajustée (r^2>0,95) selon une fonction simple, déjà

appliquée, par Van der Bilt [7], à la description de la mastication :

$$F(x) = 1 - 2^{-(x/x_c)^b}$$

où x_c est la médiane de la courbe de distribution et b est inversement relié à son étalement. Une fois extraites, leurs valeurs peuvent être représentées en fonction de la force appliquée (F=0, produit initial) (Fig.4).



Ces résultats montrent que les valeurs médianes issues du tamisage physique (T) se situent entre celles déterminées par la granulométrie (M) et par labellisation (L) :

$$x_c(M) \leq x_c(T) \leq x_c(L)$$

Outre la plus forte résolution des méthodes liées à l'imagerie, plusieurs raisons expliquent ces différences, que l'on peut classer selon deux facteurs essentiels pour ce type de produit : densité et forme des particules. Le tamisage physique évalue des fractions par la masse, et non pas par la surface; il n'y a pas de lien univoque entre la masse des fragments et leur surface occupée, car les échantillons B et K n'ont pas la même densité surfacique (suivant leur taille). De plus, les pétales sont d'autant moins plats qu'ils sont intègres et le scanner donne une surface projetée qui conduit à sous-estimer d'autant plus leur surface réelle.

Quelle que soit l'influence réelle sur chacun des modes de détermination des distributions, ceux-ci s'accordent pour montrer que :

- la fragmentation s'accompagne d'une diminution continue de la surface des fragments, en fonction de la force appliquée (Fig.4a),

- d'autant plus prononcée que le produit est plus fragile (x_c(K) diminue plus vite que x_c (B)),

- qui touche toutes les fraction puisque l'étalement des distributions s'accroit (b diminue avec F, Fig.4b).

4. Conclusion

L'imagerie permet donc de déterminer la largeur, les effectifs et la surface des fragments, ainsi que leur évolution au cours de la fragmentation. Une fois le caractère prédictif de la cellule de Kramer avéré, ces résultats pourront être utilisés pour relier les propriétés mécaniques intrinsèques des produits, difficiles à déterminer par mesure directe, au comportement des aliments solides pendant la mastication.

Références

[1] Zghal, MC., Scanlon, MG,. Bread properties and crumb structure. Food Research International, 34: 841-64 (2001).

[2] A. J. Sandoval, L. Chaunier, P. Courcoux, G. Della Valle. Bulk Mechanical Properties of Commercial Particle Food Foams. J. Texture Studies, 39, 405-425 (2008).

[3] L. Chaunier, P. Courcoux, G. Della Valle, D. Lourdin. Physical and sensory evaluation of cornflakes. J .Texture Studies 36, 93-118, 2005.

[4] Chen J. Food oral processing, a review. Food Hydrocolloids 23, 1-25 (2009).

[5] Lentle, R.G., Jansen, P.W.M. Physical characteristics of digesta and their influence on flow and mixing in the mammalian intestine: a review. J.Comp. Physiol. B 178, 673–690 (2008).

[6] C. Yven, S. Guessasma, L. Chaunier, G. Della Valle, C. Salles. The role of mechanical properties of brittle airy foods on the masticatory performance: experimental and modelling approaches, Submit J. Food Eng., 2009.

[7] van der Bilt, A., Abbink, J.H., Mowlana, F., & Heath, M.R. A comparison between data analysis methods concerning particle size distributions obtained by mastication in man. Archives of Oral Biology, 38, 163-167(1993).

Rhéométrie tridimensionnelle : application aux fluides à seuil

Q. Barral, X. Chateau, P. Coussot et G. Ovarlez

Université Paris Est, Laboratoire Navier, LMSGC (CNRS-ENPC-LCPC), Champs-sur-Marne, France

Résumé : Dans le but de caractériser le comportement 3D de fluides complexes, nous avons mis au point un nouveau test rhéologique. Celui-ci consiste en la superposition de deux écoulements bien contrôlés entre 2 plans parallèles : un cisaillement simple imposé par la rotation du plateau supérieur et un écoulement d'écrasement imposé par le rapprochement des 2 plans. Nous montrons que sous l'hypothèse de lubrification, il est possible de décrire les tenseurs des déformations et des contraintes. Nous proposons ici une première application de ce test pour décrire le comportement élastoplastique 3D des fluides à seuils. Des expériences menées sur des émulsions et des gels polymères nous ont permis de montrer que leur seuil de plasticité est bien décrit par un critère de Von Mises.

Mots-clé : Rhéométrie, Loi de comportement 3D, Fluide à seuil.

1. Introduction

Des nombreux systèmes denses (mousses, gels, émulsions, suspensions…) présentent une transition entre un état solide et un état liquide au-delà d'une contrainte seuil et sont caractérisés par un comportement complexe fortement non linéaire en régime liquide [1]. Afin de mesurer ces caractéristiques, l'approche classique consiste à imposer un écoulement de cisaillement simple au matériau. L'information obtenue se limite alors à une relation scalaire entre contrainte de cisaillement et gradient de vitesse. Afin de pouvoir prédire leur écoulement dans des situations plus complexes et plus réalistes, par exemple lors de leur extrusion, il est nécessaire de connaître leur loi de comportement sous forme tridimensionnelle. Face à l'absence de données expérimentales fiables sur ce comportement, il est alors usuel d'extrapoler le comportement scalaire mesuré en cisaillement simple sous une forme 3D. Afin de tester et affiner cette description, nous proposons de développer un test rhéologique permettant la caractérisation d'un écoulement 3D bien contrôlé ; une telle caractérisation a en outre l'intérêt d'enrichir la connaissance du lien micro/macro dans de tels matériaux complexes. Ce test consiste en la superposition de deux écoulements bien contrôlés : un cisaillement simple obtenu par rotation du plan supérieur en géométrie plan-plan et un écrasement obtenu par la translation du plan supérieur.

Nous proposons ici de décrire succinctement le principe de l'expérience et de fournir quelques éléments théoriques sur l'écoulement. Nous montrons ensuite une première application à travers la détermination du critère de plasticité de fluides à seuil.

2. Ecoulement 3D

2.1 Principe

L'expérience est schématisée sur la Fig. 1. Elle consiste en la superposition de deux écoulements. Le fluide à étudier est placé sous forme cylindrique entre deux disques parallèles séparés d'une distance h. Le plateau supérieur est emmené en rotation à la vitesse de rotation Ω et rapproché du plateau inférieur à la vitesse V.

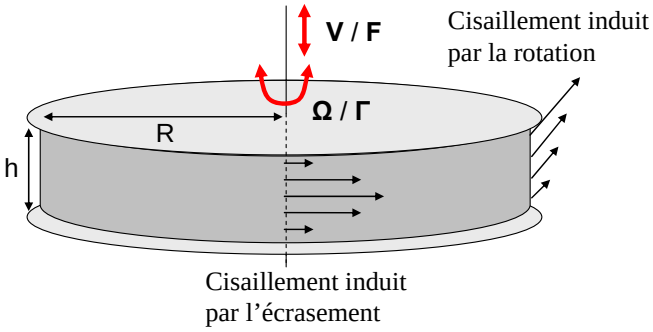


Fig. 1 : Schéma de l'expérience

La rotation impose une vitesse V_θ dans le matériau (avec les notations de la géométrie cylindrique), et une résistance à l'écoulement sous la forme d'un couple T, et sa translation, des vitesses V_r et V_z et une résistance à l'écoulement sous la forme d'une force F. Sous les hypothèses de lubrification (où l'écart entre les plateaux est très faible devant leur diamètre), seules les variations spatiales de V_θ et V_r génèrent alors un cisaillement significatif du matériau, qui est donc un écoulement 3D caractérisé essentiellement par deux composantes du tenseur des taux de déformations : $d_{r\theta}$ et d_{rz} .

2.2 Analyse théorique

Une analyse théorique est possible, et montre que cet écoulement est, dans la plupart des cas, bien contrôlé et caractérisé. Ces développements sont trop longs pour être détaillés ici, nous proposons donc uniquement les éléments essentiels. On peut montrer que les formules utilisées pour des écoulements de cisaillement rotationnel pur ou d'écrasement pur restent globalement valables lorsqu'on superpose les 2 écoulements. On a donc accès essentiellement à la relation entre 2 composantes du tenseur des contraintes $\tau_{r\theta}$ et τ_{rz} et 2 composantes du tenseur des taux de déformations $d_{r\theta}$ et d_{rz} (le cas de matériaux présentant des différences de contraintes normales importantes nécessite un traitement particulier qui ne sera pas évoqué ici). Bien que ces 2 écoulements soient hétérogènes, il est possible de donner des grandeurs moyennes caractéristiques des 2 composantes du tenseur des déformations. Le taux de cisaillement induit par le gradient vertical de V_θ peut s'écrire

$$\dot{\gamma}_{rot} \equiv 2d_{r\theta} = \Omega R / h \qquad (1)$$

tandis que le taux de cisaillement dû à l'écrasement du fluide peut s'écrire

$$\dot{\gamma}_{écra} \equiv 2d_{rz} = VR / h^2 \qquad (2)$$

De plus, les valeurs de la force F et du couple T mesurées sur le plateau supérieur donnent accès aux 2 valeurs $\tau_{r\theta}$ et τ_{rz} du tenseur des contraintes. On les exprime comme

$$\tau_{rot} \equiv \tau_{r\theta} = \frac{3T}{2\pi R^3}$$
$$\tau_{écra} \equiv \tau_{rz} = \frac{3Fh}{2\pi R^3} \qquad (3)$$

Cette définition permet de trouver les valeurs correctes de seuil d'écoulement en cisaillement pur ou en écrasement pur, et permet l'étude quantitative du critère 3D de plasticité des fluides à seuil que nous proposons dans la suite.

A noter qu'au cours de l'écrasement les caractéristiques géométriques de l'échantillon évoluent. Il est nécessaire d'en tenir compte dans le calcul des expressions (1) à (3).

3. Application aux fluides à seuil

3.1 Matériaux et méthodes

Pour générer l'écoulement de la Fig.1, nous utilisons un rhéomètre Kinexus (Malvern) muni d'une géométrie à disques parallèles striés de 25mm de rayon. Nous pouvons indépendamment agir sur les mouvements de translation et de rotation du plan supérieur.

Deux types de fluides à seuil ont été utilisés : une émulsion et un gel polymères. Les émulsions sont préparées en dispersant à 5000 tours par minute dans un mélangeur Silverson des gouttes d'huile (dodécane) dans de l'eau distillée à laquelle on a ajouté d'un tensio-actif (TTAB). Deux émulsions ont été crées : une émulsion, dont le seuil est de 28Pa (80% d'huile), une deuxième de seuil 52Pa (85% d'huile). Le gel polymère est obtenu en dispersant du Carbopol 980 (Noveon) dans de l'eau à une concentration massique de 0,6% puis en neutralisant la solution avec du NaOH. Le seuil de contrainte de ce gel est de 70Pa.

Pour cette première série d'expériences, nous ne nous intéressons qu'à la plasticité de ces fluides à seuil. Afin de mesurer leur seuil d'écoulement, nous imposons des vitesses d'écrasement V et de rotation Ω constantes et suffisamment faibles pour que le fluide se comporte de manière plastique et que les effets visqueux soient négligeables. Le taux de cisaillement total $\dot{\gamma}_{total}$ peut être contrôlé en jouant sur les valeurs de $\dot{\gamma}_{écra}$ et $\dot{\gamma}_{rot}$. Il est choisi constant et égal à $0.05s^{-1}$ pour toutes les expériences. En faisant varier le rapport $\dot{\gamma}_{écra} / \dot{\gamma}_{rot}$, nous pouvons générer tous les écoulements possibles du cisaillement simple induit par un mouvement de rotation pur ($\dot{\gamma}_{écra} / \dot{\gamma}_{rot} = 0$) à celui induit par l'écrasement pur ($\dot{\gamma}_{écra} / \dot{\gamma}_{rot} = \infty$).

Pour chaque valeur de couple de vitesse d'écrasement V et de vitesse de rotation Ω, nous mesurons les valeurs de force et de couple appliqués sur le plateau supérieur. Grâce aux formules de l'équation 2, nous pouvons calculer les contraintes correspondantes.

3.2 Résultats

Sur la Fig. 2 sont représentées les courbes des contraintes τ_{rot} et $\tau_{écra}$ pour différentes valeurs de Ω et de V en fonction des déformations respectives γ_{rot} et $\gamma_{écra}$.

Après une phase d'augmentation, correspondant au comportement élastique du matériau, les valeurs des contraintes atteignent un plateau plastique. On remarque que la valeur du plateau est la même pour l'écrasement pur que pour la rotation pure. On note aussi que lorsqu'on diminue le rapport $\dot{\gamma}_{écra} / \dot{\gamma}_{rot}$, la valeur du plateau de la contrainte d'écrasement $\tau_{écra}$ baisse tandis que celle du plateau de la contrainte de rotation augmente.

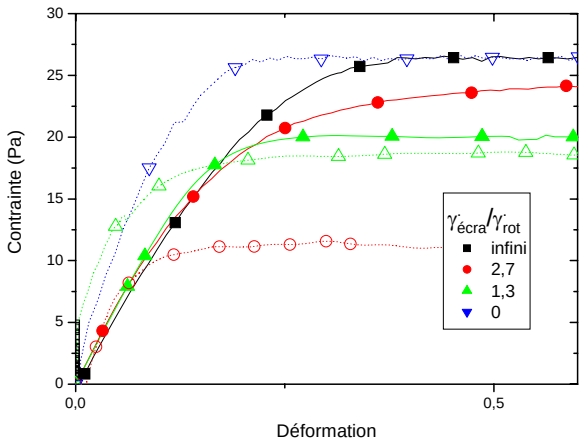


Fig. 2 : Contraintes de cisaillement τ_{rot} en fonction de la déformation γ_{rot} et d'écrasement $\tau_{écra}$ en fonction de $\gamma_{écra}$. En trait plein/signes pleins : la contrainte d'écrasement ; en pointillés/signes vides : la contrainte de rotation.

Pour chaque couple $(\dot{\gamma}_{écra}, \dot{\gamma}_{rot})$, nous relevons les valeurs des plateaux de chaque écoulement (écrasement et rotation). Ces valeurs, adimensionnées par la valeur du seuil mesuré en cisaillement simple, sont reportées sur la Fig. 3 où la contrainte d'écrasement adimensionnée est tracée en fonction de la contrainte de rotation adimensionnée. Chaque point représente ainsi une unique expérience et un couple $(\dot{\gamma}_{écra}, \dot{\gamma}_{rot})$.

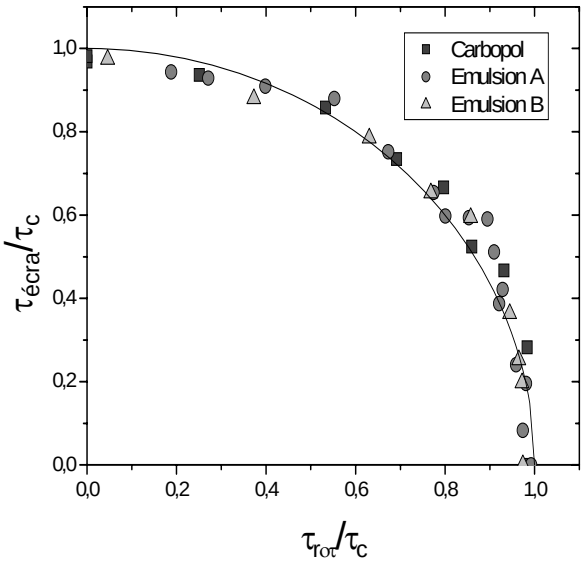


Fig. 3 : Seuils d'écoulement $\tau_{écra}$ et τ_{rot} pour diverses combinaisons d'écrasement et de rotation. Les valeurs sont adimensionnées par le seuil τ_c mesuré en cisaillement simple. La ligne en trait plein est un critère de Von Mises.

Nos données expérimentales sont comparées à un critère de Von Mises (en trait plein), qui s'écrit généralement :

$$\sqrt{0.5\sum_{i,j}\tau_{ij}^2} = \tau_c \qquad (4)$$

Dans notre cas, ce critère s'écrit simplement : $\sqrt{\tau_{rot}^2 + \tau_{écra}^2} = \tau_c$. On remarque qu'il y a un excellent accord entre les données expérimentales et le critère de Von Mises, et ceci pour les trois fluides utilisés.

5. Conclusions

Nous avons mis en place un nouveau test rhéométrique où deux écoulements dans deux directions différentes sont appliqués et maîtrisés simultanément. Dans le cas de la plasticité des fluides à seuil, il nous a permis de mesurer le critère tridimensionnel et de montrer qu'un critère de Von Mises décrit bien cette plasticité.

Cet écoulement peut trouver de nombreuses autres applications sur tous les matériaux complexes. Nous avons pu déterminer par exemple également l'élasticité et le comportement 3D en écoulement de fluides à seuil [2].

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

[2] Ovarlez, G., Barral, Q., Coussot, P. 3D jamming and flows of glassy materials. Preprint.

Outils rhéo-optiques pour la caractérisation macroscopique et locale de matériaux transparents

K.S. Pouv, A. Besq et S. Guillou

Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg – EA 4253, Groupe « Mécanique des Fluides et Rhéologie », Site Universitaire, 50130 Cherbourg Octeville

Résumé : Pour cette étude, le rhéomètre Rheoscope1 (ensemble rhéomètre/microscope) et le module de suivi particulaire du logiciel ImageJ sont utilisés pour caractériser en parallèle les propriétés du matériau transparent ensemencé avec des particules microniques et le champ de vitesse. La procédure d'étalonnage spécifique du système optique de ce rhéomètre est détaillée. Une qualification est établie pour un écoulement plan/plan avec un fluide newtonien. L'étude s'intéresse alors à l'influence des rugosités d'une géométrie plan/plan pour des tailles de rugosité de l'ordre de la centaine de µm. On montre qu'un gap effectif doit être introduit pour tenir compte de l'étendu de l'écoulement inhérent aux rugosités et à la mise en œuvre de la technique de suivi particulaire par imagerie.

Mots-clé : Vélocimétrie par suivi particulaire (PTV), rugosité, entrefer effectif.

1. Introduction

La détermination des propriétés rhéologiques à partir d'essais rhéométriques repose sur l'hypothèse d'homogénéité du fluide. L'interprétation de ces essais macroscopiques devient délicate en présence d'hétérogénéités qui peuvent se manifester sous la forme de localisation du cisaillement ou de bandes de cisaillement [1, 2]. L'état de surface des géométries et la forte non linéarité du comportement du matériau (fluide à seuil simple ou complexe) sont connus pour conduire à de telles situations. Dès lors, la caractérisation rhéologique ne peut se faire que si l'on dispose d'information sur le champ d'écoulement.

2. Dispositif expérimental

2.1 Rhéométrie et suivi particulaire

Le dispositif utilisé dans ce travail est le rhéoscope1 développé par la société Thermo Fisher Scientifique. Il s'agit d'un rhéomètre à contrainte imposée équipé d'un microscope (grossissement x20), d'une caméra CCD (640x480 px²) et d'une source lumineuse filtrée dans l'infra rouge. Le déplacement du système microscopique, approximativement le long d'un rayon de la géométrie, permet de couvrir un domaine de 15 mm de long à partir du centre de la géométrie. Le réglage de la distance focale (f_0) est au maximum de 4 mm. Le volume d'observation est de 225x169 µm² x 100 µm. Ce dispositif est utilisé pour réaliser la caractérisation du champ d'écoulement de matériaux transparents par suivi particulaire. Des particules sphériques en mélamine de diamètre (2.81 ± 0.14) µm sont utilisées pour ensemencer le matériau (concentration de 500 part/mm^3). Un module de Particle Tracking Velocimetry (PTV) disponible pour le logiciel ImageJ [3] permet de traiter la série d'images obtenues à l'aide du rhéoscope pour déterminer les coordonnées des particules au cours du temps. A partir de ces données, et du rapport d'agrandissement du système (0,361 µm/px), on peut alors déterminer la vitesse moyenne de chaque particule ainsi que la vitesse moyenne de la zone d'observation (ensemble des particules) par pondération avec la position moyenne de chaque particule. On prend comme hypothèse que les normes de vitesse ainsi calculées correspondent aux vitesses tangentielles (U_θ). Pour la même période de temps, le rhéoscope donne accès à la vitesse moyenne de rotation Ω de la géométrie.

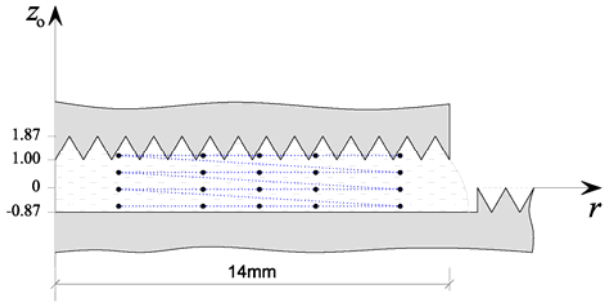


Figure 1 : Répartition et méthode de balayage des zones d'observation dans le cas d'une géométrie plan/plan dentés d'1mm d'entrefer (vue en coupe transversale)

Les zones d'étude se répartissent sur un maillage cartésien afin d'observer le champ d'écoulement dans tout l'entrefer pour différents rayons. Elles sont disposées dans un plan vertical $(O,\vec{u}_r,\vec{u}_{z_o})$ du repère cylindrique $(O,\vec{u}_r,\vec{u}_\theta,\vec{u}_{z_o})$ et sont observées par balayage d'abord

radial du centre vers le bord, puis vertical du plan fixe vers le plan mobile (fig. 1). Pour ce travail, les observations ont lieu au cours d'essais de fluage, 1800 s après l'application de la contrainte.

2.2 Géométries

La géométrie plan/plan lisses de diamètre 35 mm (plan mobile en titane, plan fixe en verre) a été utilisée pour l'étalonnage de la partie optique et la qualification de l'outil PTV.

L'état de surface de la géométrie est un paramètre important souvent adapté pour limiter les phénomènes de glissement à la paroi. Pour cette étude, on s'intéresse à l'influence de 2 types de rugosité sur le champ d'écoulement. Deux géométries de diamètre 28 mm ont été usinées au laboratoire : un système plan/plan lisses (plan mobile en aluminium, plan fixe en verre) et un système plan/plan rugueux (plan mobile en aluminium, plan fixe en PMMA) constitué de dents pyramidales de base de 1 mm x 1 mm et de hauteur de 0.867 mm. Le collage de particules de PMMA (Arkema, BS12 avec des billes de diamètre moyen 100 µm pour un écart type 33 µm) permet ainsi de rendre rugueuse les deux plans de la géométrie lisse de diamètre 28 mm. L'épaisseur de la couche collée sur le plan inférieur est mesurée à chaque nouveau collage. Il est à noter que la solution de collage de papier de verre n'a pas été retenue car ce dernier ne permet pas une réflexion de lumière suffisante qui est indispensable pour rétro éclairer les particules.

Pour le cas des deux géométries rugueuses, il est nécessaire de réserver une fenêtre pour la visualisation à travers le plan inférieur. Une zone rectangulaire dépourvue de rugosité (dents ou billes) de 14 mm x 2 mm a donc été pratiquée. Elle constitue en soi une perturbation locale du champ d'écoulement qui sera observé.

3. Etalonnage de la partie optique du rhéoscope

Cet étalonnage a pour but de déterminer les coordonnées physiques (r, z_0) des zones observées à partir des paramètres de position y_0 et de distance focale f_0 du système microscopique.

3.1 Etalonnage de distance focale

Le principe consiste à faire varier l'entrefer et à noter la valeur de distance focale f_0 permettant d'obtenir la meilleure netteté du plan mobile (PP35) le long de son rayon. Cet étalonnage dépend du chemin optique suivi qui est fonction des indices de réfraction et de l'épaisseur des matériaux traversés par les rayons lumineux. L'origine de l'axe z_0 est prise pour un entrefer nul (configuration qui n'est pas forcément observable), ce qui correspond aux sommets des aspérités dans le cas des géométries rugueuses. Il est à noter que l'écart entre les origines pour les géométries lisses et lisses avec billes collées permet de déterminer l'épaisseur de la couche de billes collées sur le plan inférieur.

Une relation affine est obtenue entre les paramètres f_0 et z_0. La figure 2 présente les résultats obtenus avec l'huile de silicone V30000.

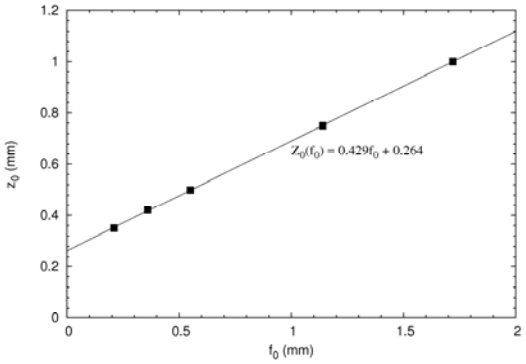


Figure 2 : Etalonnage de la position du plan image par rapport au plan inférieur en fonction de la distance focale (huile de silicone V30000)

3.2 Etalonnage de position radiale

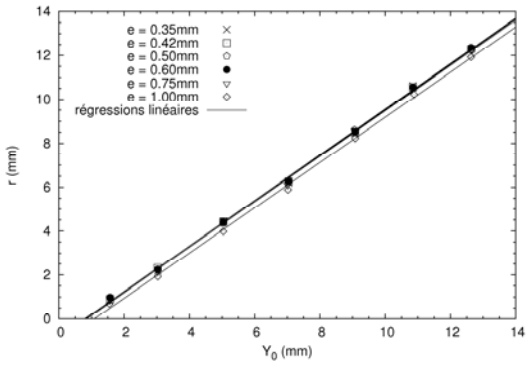


Figure 3 : Etalonnage de position radiale par la méthode dynamique (huile de silicone V30000, PP28 lisses)

La procédure consiste à imposer une vitesse de rotation constante à la géométrie supérieure et à enregistrer, pour différents entrefers et différentes positions du système microscopique, le mouvement d'un point fixe de la géométrie mobile. Le rayon associé à la zone d'observation s'obtient à partir de la vitesse du point déterminée par la technique PTV et de la vitesse de rotation de la géométrie. Pour le cas de l'huile de silicone V30000 (fig. 3), on constate que le rayon présente une expression de la forme $r(y_0, f_0) = a(z_0(f_0))y_0 + b(z_0(f_0))$ avec $a(z_0(f_0))$ approximativement constant et égal à 1,037. Les différents tests réalisés ont montré que l'expression de $b(z_0(f_0))$ doit intégrer l'épaisseur e_0 du plan fixe. Si $(z_0 + e_0) \geq 2{,}9$ mm, alors $b(z_0(f_0))$ est une constante valant -0,830. Dans le cas contraire, on a :

$$b(z_0(f_0)) = -1{,}306(z_0 + e_0)^2 + 6{,}326(z_0 + e_0) - 8{,}483$$

4. Influence de l'état de surface sur l'écoulement

4.1 Echelle macroscopique

Les rhéogrammes obtenus avec une huile étalon pour chacune des géométries de 28 mm de diamètre ne se superposent pas si l'on considère uniquement la valeur de l'entrefer e pour le calcul de la vitesse de cisaillement (fig. 4). Cette valeur est fixée à 1 mm et correspond à la distance entre les sommets des rugosités des plans inférieur et supérieur. Il faut donc prendre en compte l'épaisseur de cisaillement effectif en introduisant une épaisseur effective δ_{eff} qui intervient pour chacun des plans qui présentent la même rugosité si l'on fait abstraction de la fenêtre de visualisation. La vitesse de cisaillement effectif vaut alors :

$$\gamma^*_{eff} = \frac{r\Omega}{e + 2\delta_{eff}} \qquad (1)$$

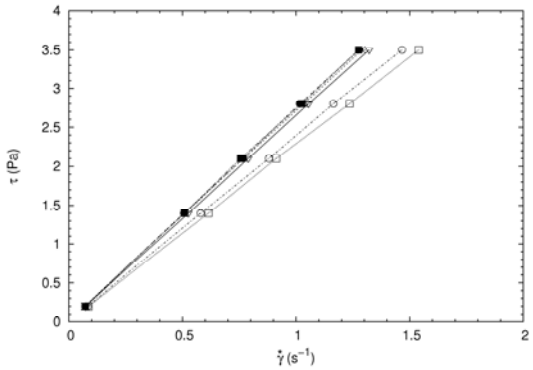


Figure 4 : Rhéogrammes obtenus avec de l'huile étalon pour les géométries PP28 lisses (✳), PP28-BS12 avec une épaisseur collée de 240 µm (○) et 300 µm (▽), PP28 dentés (□). Les symboles pleins correspondent aux données corrigées.

Dans le cas de rugosités de faible taille (épaisseur de billes collées de 240 µm), leur influence est négligeable. Il n'est alors pas nécessaire de prendre en compte une épaisseur effective. Pour les autres cas, en prenant respectivement une valeur de δ_{eff} de 104 µm et 74 µm pour la géométrie dentée et pour la géométrie avec une épaisseur de billes collées de 300 µm, on retrouve une bonne concordance entre les rhéogrammes.

Nickerson et al. [4] ont proposé d'utiliser des essais d'écoulements avec un fluide newtonien pour différentes valeurs d'entrefer afin de déterminer une valeur moyenne de l'épaisseur effective dans le cas d'une géométrie crénelée. En suivant la même méthode, on aboutit à une valeur de δ_{eff} de (108 ± 5) µm. Ce résultat est cohérent avec celui rapporté par ces auteurs (157 µm) et reste proche de la valeur précédemment déterminée.

4.2 Echelle microscopique

D'après la relation (1), l'expression théorique de la vitesse tangentielle d'une particule au point (r, z_o) au cours d'un écoulement en géométrie plan-plan est :

$$U_\theta = r\Omega \frac{z}{e + 2\delta_{eff}} \qquad (2)$$

Avec le changement de variable $z = z_0 + \delta_{eff}$ qui place ainsi une origine non plus sur le sommet des rugosités du plan inférieur, mais à une profondeur δ_{eff} à l'intérieur de ces dernières.

Dans le cas de PP28 lisses pour lequel δ_{eff} est nul, les vitesses expérimentales et celles théoriques sont globalement concordantes (fig. 5). Des résultats similaires ont été obtenus avec la géométrie de diamètre 35 mm. On remarquera que l'on n'a pas une linéarité parfaite aussi bien pour les profils de vitesse expérimentale que théorique. Cela tient au fait que l'établissement de l'écoulement nécessite beaucoup de temps. La vitesse de rotation augmente au cours de l'essai de fluage et n'est donc pas la même pour chaque zone d'observation. Ces résultats valident ainsi l'étalonnage du système optique ainsi que la technique PTV.

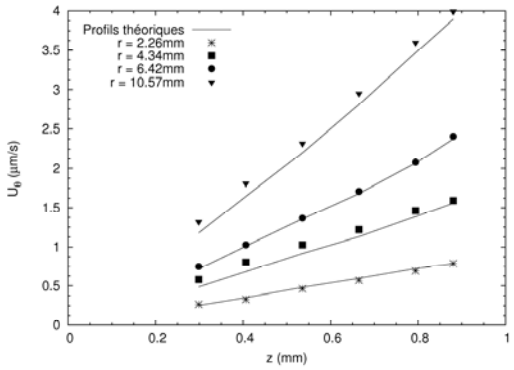


Figure 5 : Champ de vitesses tangentielles pour un écoulement entre plans lisses (huile de silicone V30000, τ = 0,2 Pa)

Pour la géométrie rendue rugueuse par collage de billes de PMMA sur la géométrie PP28 lisse, les profils de vitesse présentent l'évolution linéaire attendue (fig. 6). Toutefois, un accord avec la théorie n'est obtenu que si l'on considère une valeur de δ_{eff} de 141 µm. Ce paramètre était pourtant considéré précédemment comme nul puisque l'épaisseur de billes collées est faible (240 µm). Cette nouvelle valeur peut être attribuée à la présence de la fenêtre de visualisation qui perturbe localement l'écoulement. Il est à noter que la valeur de δ_{eff} est plus faible que l'épaisseur de la zone dégagée pour la visualisation (230 µm). Localement, le plan de vitesse nulle est donc en retrait par rapport au plan passant par le sommet des aspérités.

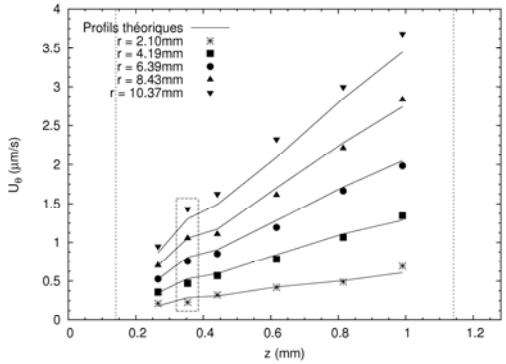


Figure 6 : Champ de vitesses tangentielles pour un écoulement (huile de silicone V30000, τ = 0,2 Pa) entre plans rugueux (épaisseur de la couche de billes collées : 230 µm). Les deux lignes verticales en trait pointillé matérialisent le sommet des rugosités de chaque plan. Le rectangle correspond à des observations faites en fin d'essai.

La présence de dents de dimensions millimétriques comme éléments rugueux perturbe d'avantage l'écoulement. Il a été montré que celui-ci se prolonge au sein des plans dentés sur une épaisseur de 108 µm. En outre, on observe une évolution non linéaire du profil de vitesse dans l'espace interdental du plan fixe inhérente à la présence, à la fois, des rugosités et de la fenêtre de visualisation (fig. 7). Si l'on considère comme valeur de δ_{eff} la somme de l'épaisseur effective déterminée lors de l'étude macroscopique (108 µm) et de celle liée à la présence de la fenêtre (141 µm), soit une épaisseur effective de 249 µm, on constate que les profils de vitesse théorique décrivent correctement l'écoulement dans l'entrefer de 1 mm. Il est assez étonnant qu'une même valeur d'épaisseur fictive liée à la présence de la fenêtre de visualisation soit utilisée alors que deux conformations différentes de rugosité sont employées.

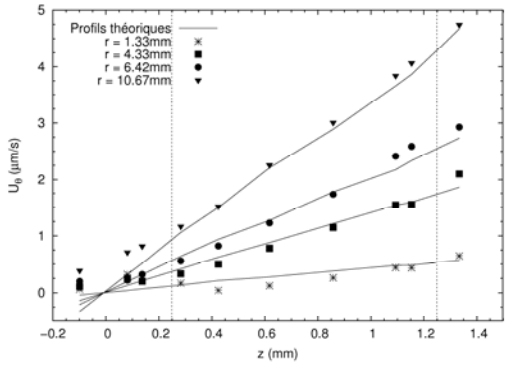


Figure 7 : Champ de vitesses tangentielles pour un écoulement (huile de silicone V30000, τ = 0,2 Pa) entre plans dentés. Les deux lignes verticales en trait pointillé matérialisent le sommet des rugosités de chaque plan.

L'ensemble des résultats présentés jusqu'ici a porté sur le cas d'écoulements lents où les vitesses de déplacement des particules sont de l'ordre du µm/s. Un travail complémentaire a été mené pour vérifier la validité des techniques d'analyse dans le cas d'écoulements plus rapides. Le cas d'un essai de fluage avec une contrainte de 2 Pa avec la géométrie rugueuse comportant une couche de billes collées d'épaisseur 390 µm est présenté. En utilisant le même principe de sommation des épaisseurs effectives (108 + 141µm), on constate un bon accord entre les profils de vitesses expérimentales et théoriques (fig. 8).

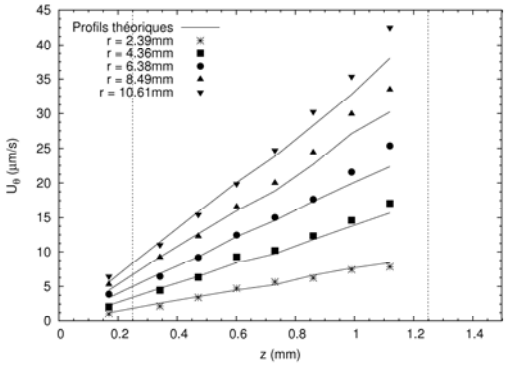


Figure 8 : Champ de vitesses tangentielles pour un écoulement (huile de silicone V30000, τ = 2 Pa) entre plans rugueux (épaisseur de la couche de billes collées : 390 µm). Les deux lignes verticales en trait pointillé matérialisent le sommet des rugosités de chaque plan.

5. Conclusion

Ce travail a montré qu'il est possible d'utiliser l'instrument rhéoscope1 comme outil simultané de rhéométrie et de vélocimétrie par suivi de particules à partir du moment où l'on est capable d'étalonner son système optique. L'utilisation de ce dispositif a permis de comprendre la nature de l'écoulement dans le cas de l'utilisation de géométries rugueuses avec des tailles de rugosité de l'ordre de la centaine de µm. Les perturbations engendrées, pour ces configurations, par la mise en œuvre de la visualisation ont ainsi pu être quantifiées. L'étude des écoulements de fluides à seuil simples ou thixotropes actuellement engagée confirme l'intérêt d'un tel outil.

Références

[1] Ovarlez, G., Rodts, S., Chateau, X., Coussot, P. Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids. *Rheol. Acta*, 48, 831-844 (2008).

[2] Coussot, P., Tocquer, L., Lanos, C., Ovarlez, G. Macroscopic vs. local rheology of yield stress fluids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 158, 85-90 (2009).

[3] Sbalzarini, I.F., Koumoutsakos, P. Feature point tracking and trajectory analysis for video imaging in cell biology. *J. Struct. Bio.*, 151, 182-195 (2005).

[4] Nickerson, C.S., Kornfield, J.A. A "cleat" geometry for suppressing wall slip. *J. Rheol.*, 49(4), 865-874 (2005).

Caractérisation spatiotemporelle de l'écoulement d'un liquide léger sur un liquide dense au repos

A. AHMAD, N. LATRACHE, B.NSOM

LBMS EA (ENSIETA/ENIB)-UBO-IUT de Brest, Rue de Kergoat, BP 93169-29231 Brest cedex 3

Résumé *:*

Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude de l'écoulement d'un liquide newtonien (eau douce) ou non-newtonien (solutions de polyoexethelyne en régime dilué), de masse volumiqueρ, de vitesse initiale U et de hauteur h à la surface libre d'un liquide ambiant (eau salée) de masse volumique $\rho+\Delta\rho$ au repos dans un bassin. Cette étude est effectuée dans une configuration en trois dimensions. A l'aide de la technique des diagrammes spatiotemporels, nous avons mesuré l'évolution temporelle de l'avancée x, de l'étalement y et de la couche de mélange z du liquide léger dans le liquide dense. . La technique de la PIV à grande échelle a été utilisée pour mesurer les champs de vitesse et de vorticité de l'écoulement en fonction des paramètres de contrôle.

Anisotropie des contraintes normales et migration de particules dans les suspensions denses

F. Boyer, O. Pouliquen et E. Guazzelli

Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels (IUSTI), CNRS UMR 6595
Technopôle de Château-Gombert,5 rue Enrico Fermi 13453 Marseille cedex 13, France

Résumé : La rhéologie des suspensions concentrées de particules non-colloïdales reste encore mal comprise malgré les nombreuses investigations théoriques, numériques et expérimentales proposées au cours des deux dernières décennies. Nous présentons ici une méthode de mesure de coefficients rhéologiques par rhéo-profilométrie optique. Nous étudions leur évolutions avec la concentration en particules, à l'approche de la fraction volumique maximale. Nous montrons que la thixotropie observée est en bon accord avec un modèle simple de migrations de particules sous l'effet des contraintes normales.

Mots-clé : suspensions denses, migration, contraintes normales, effet Weissenberg, thixotropie.

1. Introduction

Les suspensions concentrées sont fréquemment rencontrées dans une large gamme de domaines d'application : de l'industrie pharmaceutique ou agroalimentaire aux écoulements géophysiques (transport sédimentaire, avalanche sous-marine, glissement de terrain). Si les échelles de temps et de longueur de ces phénomènes diffèrent, des propriétés communes d'écoulement peuvent être dégagées : c'est là l'objectif d'une étude rhéologique des suspensions concentrées. Les travaux précurseurs d'Einstein [1] et de Batchelor [2] ont montré la complexité de la rhéologie des suspensions et ont apporté les résultats fondateurs de ce champ d'étude. Cependant, les propriétés d'écoulement aux très fortes concentrations demeurent moins bien comprises, malgré les nombreuses études ayant vu le jour lors des deux dernières décennies [3]. Récemment, des travaux ont mis en évidence les difficultés expérimentales relatives aux mesures rhéologiques classiques [4]. En effet, dans un écoulement de cisaillement hétérogène (dans un rhéomètre de Couette, par exemple), il est observé une migration des particules [5,6] engendrant des effets thixotropes plus ou moins marqués et necessitant la remise en cause de la notion de viscosité effective pour une description efficace de l'écoulement [7]. Le flux de migration a été interprété comme la signature de gradients de contraintes normales au sein d'une suspension cisaillée [8]. Néanmoins, la détermination expérimentale directe des contraintes normales d'une suspensions aux forts régimes de concentration n'a été que faiblement documentée [9-10] et la comparaison quantitative entre les mesures de contraintes et celles de flux de migration reste peu satisfaisante [6-11]. D'un point de vue fondamental, l'origine des contraintes normales et du flux de migration reste également un problème ouvert [12,13]. Dans cet article, nous reportons une méthode expérimentale de mesure des différences de contraintes normales dans une suspension concentrée de particules non-colloïdales. L'anisotropie des contraintes normales est responsable, dans les solutions de polymères par exemple, de l'effet Weissenberg. Lorsqu'une tige cylindrique en rotation est plongée perpendiculairement à la surface d'un fluide visco-élastique, le liquide remonte le long du cylindre [14]. Dans les suspensions concentrées, on observe non pas une remontée du liquide mais la formation d'un creux au niveau de la tige (à des vitesses de rotation trop faibles pour induire des effets inertiels) [9].

L'observation et la mesure de cet effet "anti-Weissenberg" par profilométrie optique est utilisée pour déterminer certains coefficients de la loi constitutive de la suspension et leurs évolution avec la fraction volumique. Nous mettons également en évidence que la déflexion près du cylindre en rotation disparaît au cous du temps, une conséquence de la migration de particules.

2. Effet anti-Weissenberg

2.1 Dispositif expérimental

Le montage expérimental est constitué d'une tige cylindrique (de rayon R = 5,5 mm, 10 mm, ou 12,5

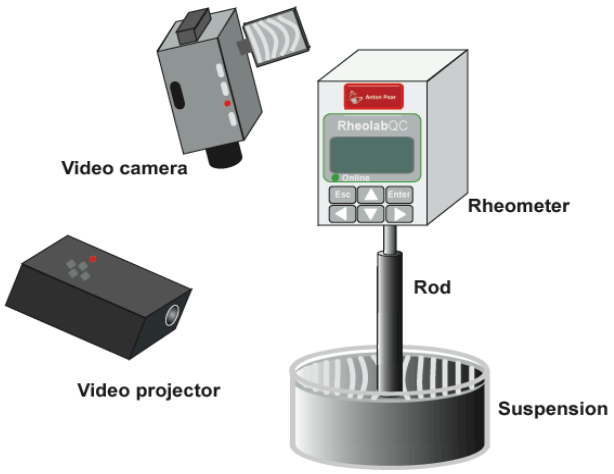


Figure 1. Dipositif expérimental.

mm), en rotation à la vitesse angulaire ω ($1 < \omega < 240$ rpm), et plongeant verticalement dans une suspension de particules sphériques de polystyrène (diamètre a = 140 µm) contenue dans une cuve cylindrique de hauteur 60 mm et de rayon intérieur R_∞ = 55 mm (voir figure 1). Le fluide suspendant utilisé est le poly(éthylène glycol-*ran*-propylène glycol) monobutyl ether, choisi pour sa viscosité importante ($\eta_f \approx 2500$ mPa.s à 20°C) et sa masse volumique identique celle du polystyrène ($\rho_f = \rho_s = 1051$ g.cm^{-3}). La tige cylindrique est mise en rotation par un rhéomètre commercial *RheolabQC* (Anton Paar) : la vitesse de rotation étant fixée par l'opérateur, on mesure le couple M s'appliquant sur la tige. A l'aide d'un vidéoprojecteur, on projette sur la surface de la suspension une succession de lignes blanches parallèles régulièrement espacées. Un camescope permet l'enregistrement des images de la surface dont le traitement numérique permet de calculer la déformation de la grille projetée sur la surface de la suspension et d'en déduire, après calibration précise du système, le profil de la surface.

2.2 Ordres de grandeur et mise en équation

La taille des particules utilisées, largement supérieure au micron, justifie le caractère non-colloïdal de la suspension. Le caractère non-brownien est caractérisé par le nombre de Peclet, $Pe=(\eta_f a^3 \dot\gamma)/(kT)$, qui compare le travail de la force de Stokes à l'énergie d'activation thermique. Avec les valeurs précédentes, $Pe \sim 10^9$-10^{11} assure la domination des forces hydrodynamiques sur l'agitation thermique. Le nombre de Reynolds à l'échelle des particules, $Re=\rho a^2 \dot\gamma/\eta_f$, vaut, dans les conditions expérimentales, $Re \sim 10^{-4}$-10^{-6}. Le régime étudié ici ($Re \sim 0$, $Pe \sim \infty$) permet de supposer le caractère « newtonien » [3] (au sens où le rapport entre contraintes σ et taux de cisaillement $\dot\gamma$ ne dépend que de la fraction volumique ϕ). Les équations constitutives sont de la forme:

$$\tau = \eta_f \eta_s(\phi)\dot\gamma, \qquad (1)$$

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} = \eta_f \alpha_1(\phi)\dot\gamma, \qquad (2)$$

$$N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} = \eta_f \alpha_2(\phi)\dot\gamma, \qquad (3)$$

où τ est la contrainte de cisaillement et les indices 1, 2, 3 désignent respectivement les directions de l'écoulement, du gradient de vitesse et de la vorticité.

En considérant l'écoulement de Stokes stationnaire, purement azimutal, et ne dépendant que de la coordonnée radiale r engendré par la rotation de la tige de rayon R, les équations de conservation de la quantité de mouvement permettent de calculer :

$$u_\theta = \omega\frac{R^2}{r}, \dot\gamma = -2\omega\frac{R^2}{r^2}, \sigma_{r\theta} = -2\eta_f\eta_s\omega\frac{R^2}{r^2}, \qquad (4)$$

$$h(r) = \underbrace{-\frac{\eta_f}{\rho g}(\alpha_1 + 2\alpha_2)\omega}_{h_0}\frac{R^2}{r^2}. \qquad (5)$$

Sous l'effet de l'anisotropie des contraintes normales, la surface est déformée : c'est l'effet anti-Weissenberg. L'équation (5) est obtenu en négligeant la tension superficielle. La figure 2 montre l'influence de la tension de surface sur la forme du profil de la surface libre. La coïncidence des deux courbes pour

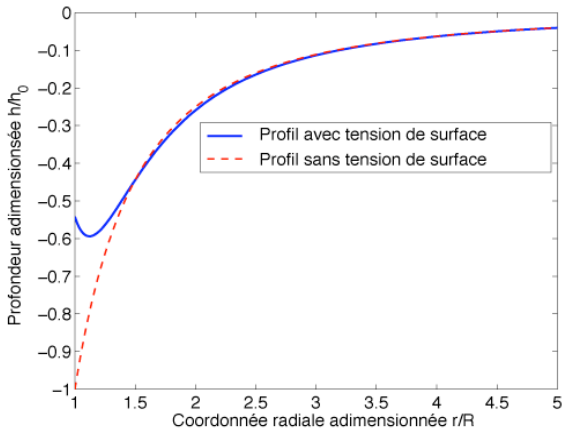


Figure 2. Effet anti-Weissenberg : profils h(r) avec (bleu, numérique) et sans tension de surface (rouge, analytique).

r >1,5 R permet d'utiliser la forme analytique (5) pour tous les points suffisamment éloignés du barreau. En utilisant l'équation (4), on reformule l'expression de h_0 :

$$h_0 = \left(\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{\eta_s}\right)\frac{M}{4\pi L R^2 \rho g}, \qquad (6)$$

où M est le couple mesuré au barreau. Ainsi, la mesure de la profondeur h_0 pour différentes valeurs de M permet de déduire la fonction $\psi(\phi) = \dfrac{\alpha_1(\phi) + 2\alpha_2(\phi)}{\eta_s(\phi)}$.

2.3 Résultats expérimentaux

L'insert de la figure 3 montre un profil expérimental (en rouge) mesuré par la méthode de profilométrie décrite précédemment : une courbe ajustée (en bleu) donnée par l'équation (7) permet de déterminer h_0 à partir des données expérimentales. La figure principale représente l'évolution de la profondeur h_0 avec le couple réduit M' (afin de s'affranchir des effets géométriques) pour différents rayons de la tige. L'alignement des points expérimentaux sur une droite passant par l'orgine démontre la validité de la forme générale des lois constitutives proposée. On détermine ainsi le coefficient rhéologique ψ. Pour ϕ = 40%, on trouve $\psi(0{,}4) = 0{,}55$, en accord avec les valeurs précédemment reportées [9]. La détermination de ψ à d'autres valeurs de ϕ est en cours, notamment à l'approche de la fraction volumique maximale, ce qui permettra de formuler une loi constitutive complète des suspensions denses.

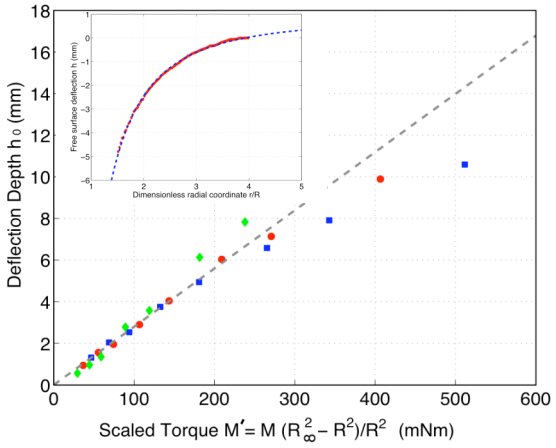


Figure 3. Détermination de ψ : R = 5,5 mm (♦), 10 mm (■), 13 mm (●), régression linéaire en pointillés. Insert : ajustement du profil expérimental.

3. Migration de particules

3.1 Mise en équation

On désigne par migration de particules l'évolution temporelle de la distribution des particules au sein d'une suspension cisaillée de manière hétérogène : les particules « migrent » des régions fortement cisaillées vers les régions faiblement cisaillées (en écoulements de Poiseuille, de Couette, plan-plan, etc.). Ainsi, une suspension de concentration initialement homogène évolue spontanément dans un rhéomètre de Couette vers une distribution spatialement hétérogène de la concentration (moins concentrée au niveau du cylindre tournant). Une interprétation pertinente de ce flux de migration introduit une pression particulaire (engendrant ainsi une force volumique opposée au gradient de pression). On peut ainsi proposer une forme *a priori* pour le flux :

$$\vec{j}_p = \frac{2a^2}{9\eta_f} f(\phi)\nabla\Sigma^p, \qquad (7)$$

où $f(\phi)$ est le facteur correctif à la vitesse de sédimentation en régime concentré et Σ^p le tenseur des contraintes particulaires. De la même manière que pour les contraintes totales de la suspension, l'analyse dimensionnelle impose une loi de comportement « newtonienne » pour les contraintes particulaires,

$$\Sigma^p = \eta_f \dot{\gamma}\chi^p(\phi), \qquad (8)$$

avec $\chi^p(\phi)$ un tenseur à déterminer. Des formes ont été proposées par différents auteurs pour $\chi^p(\phi)$ mais elles ne rendent que partiellement compte des données expérimentales et numériques, notamment aux fortes concentrations [4-11]. Dans la suite, nous prendrons $\chi^p(\phi)$ sous la forme d'un tenseur diagonal proportionnel à $\eta_s\phi^2$.

L'équation de conservation de la masse pour la phase particulaire donne alors l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{2a^2}{9\eta_f}\nabla\left[f(\phi)\nabla\Sigma^p\right] = 0. \qquad (9)$$

3.2 Observations et calculs numériques

Il a récemment été mis en évidence l'importance de la prise en compte de la migration pour l'interprétation des mesures rhéologiques classiques. De la même manière, le système expérimental décrit ci-avant présente une évolution temporelle. La déflexion de la surface sous l'effet de l'anisotropie des contraintes

normales (nommé effet anti-Weissenberg) diminue au cours du temps en raison de la migration des particules. Ce système permet alors une observation intéressante de la migration car elle permet un suivi spatio-temporel (indirect, par la déformation de la surface) de l'évolution de la concentration en particules.

L'équation aux dérivées partielles (9) a été résolue numériquement par une méthode explicite de différences finies du second ordre en t et du premier ordre en r. Cette équation doit être couplée à celle du champ de vitesse u_θ car une modification de la fraction volumique engendre une modification de viscosité (on utilise une loi de type Krieger-Dougherty [3]), modifiant alors le profil de vitesse. On obtient de ce calcul le couple adimensionné $M/M_0 = \eta_s/\omega$. On a représenté sur la figure 4 les résultats numériques (en bleu, les valeurs de χ^p sont issus de [8]) et expérimentaux (en rouge) pour une supension à φ = 40%. Le très bon accord valide la modélisation proposée et la méthode numérique utilisée. On remarque également que le couple mesuré est très inférieur au couple attendu pour une telle concentration (en vert) : la migration est si rapide au contact de la tige que cette valeur théorique ne peut ici être mesurée expérimentalement.

La comparaison numérique-expérimental sera étendue à l'évolution de la déflexion de la surface de la suspension. Cette étude constituera la première étude spatio-temporelle de la migration de particules.

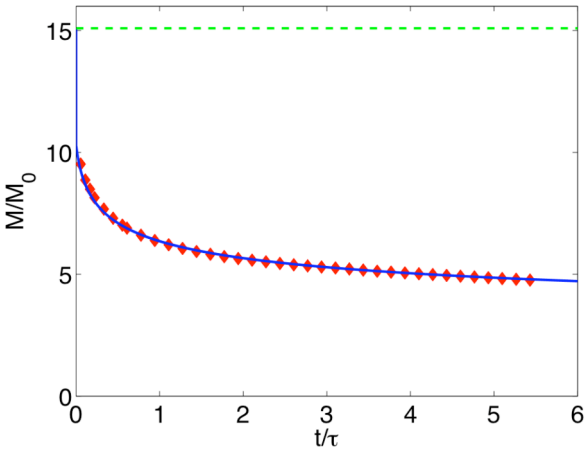


Figure 4. Evolution temporelle du couple : comparaison entre résultats numériques (bleu) et expérimentaux(♦). Valeur attendue pour ϕ =40% (pointillés verts).

Références bibliographiques

[1] Einstein, A. *Investigations on the theory of the brownian movement*. (Dover Publications Inc., New York, 1956).

[2] Batchelor, G.K. et Green, J.T. The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2. *J. Fluid Mec.h*, 56, 401-427 (1972).

[3] Stickel, J.J. et Powell, R.L. Fluid mechanics and rheology of dense suspensions, *Annu. Rev. Fluid Mech.,* 37, 129-149 (2005).

[4] Ovarlez, G., Bertrand, F., et Rodts, S. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of non-colloidal particles through MRI, *J. Rheol.*, 50, 259-292 (2006).

[5] Leighton, D.T. *The shear induced migration of particles in concentrated suspensions*. Thèse de doctorat, Standford University, USA (1985).

[6] Abott, J.R., Tetlow, N. et Graham, A.L. Experimental observations of particle migration in concentrated suspensions : Couette flow. *J. Rheol.*, 35, 773-795 (1991).

[7] Morris, J.F. A review of microstructure in concentrated suspensions and its implications for rheology and bulk flow. *Rheol. Acta*, 48, 909-923 (2009).

[8] Morris, J.F. et Boulay,F. Curvilinear flows of noncolloidal suspensions : The role of normal stresses. *J. Rheol.*, 43, 1231-1237 (1999).

[9] Zarraga, I.E., Hill, D.A. et Leighton, D.T. The characterization of the total stress of concentrated suspensions of noncolloidal spheres in Newtonian fluids. *J. Rheol.*, 44, 185-220 (2000).

[10] Singh, A. et Nott, P.R. Experimental measurements of the normal stresses in sheared Stokesian suspensions. *J. Fluid Mech.*, 490, 293-320 (2003).

[11] Singh, A. et Nott, P.R. Normal stresse and microstructure in bounded sheared si-uspensions via Stokesian Dynamics simulations. *J. Fluid Mech.*, 412, 279-301 (2000).

[12] Lhuillier, D. Migration of rigid particles in non-Brownian viscous suspensions. *Phys. Fluids*, 21, 023302 (2009).

[13] Mills, P. et Snabre, P. Rheology and structure of concentrated suspensions of hard spheres. Shear induced particle migration. *J. Pys. II France*, 5, 1597-1608 (1995).

[14] Beavers, G.S. et Joseph, D.D. The rotating rod viscometer. *J. Fluid Mech.*, 69, 475-511 (1975).

Rhéologie des fluides de forage et endommagement de la roche réservoir

M. Khodja [1], A. Loulachi [2], M. Khodja-Saber [3], K. Guellil [1], J. Duplay [4] et Z. Kessaïssia [5]

(1) SONATRACH/Division Laboratoires, Avenue 1 Novembre Boumerdès, 35000 Algérie
(2) Université M'Hamed Boughuerra Boumerdès 35000 Algérie
(3) SONATRACH/Division Forage, Hydra Alger, Algérie
(4) Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, France
(5) Université des sciences et de technologie Houari Boumedienne Bab Ezzouar Algérie

Résumé : Le fluide de forage assure un rôle majeur pour le succès de l'opération de forage. L'obtention de caractéristiques rhéologiques et de filtration nécessite l'utilisation d'une variété de polymères et d'additifs pour la résolution des problèmes rencontrés au cours du forage (coincement, cavage, pertes de circulation, endommagement,…). Tous ces problèmes sont liés aux interactions argiles-fluides. La maîtrise de la formulation d'une part, et des mécanismes d'interactions entre les additifs et la formation traversée d'autre part, apportera une solution à ces problèmes.

L'objectif de ce travail est :
- la caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite, des mélanges bentonite-polymère (xanthane, polyanionique cellulose) et des solutions bentonite-polymère avec l'ajout d'un tensioactif ionique,
- d'étudier l'influence de la concentration des additifs et du mode d'ajout des polymères sur la variation des paramètres rhéologiques,
- de rechercher des liens entre les résultats rhéologiques et ceux de l'endommagement de la roche réservoir.

Les résultats obtenus montrent que :
- le comportement des suspensions de bentonite et des solutions des mélanges (bentonite-polymère) suivent le model de Herschel-Bulkley,
- l'ajout du xanthane à la suspension de bentonite fait augmenter considérablement les paramètres rhéologiques,
- les solutions (bentonite-polymère-tensioactif) montrent une augmentation considérable de la viscosité pour une concentration très faible en tensioactif,
- la nature des additifs du fluide et le type de minéral présent dans la roche influent considérablement sur les propriétés d'écoulement et par conséquent sur les résultats d'endommagement de la roche réservoir.

Mots clé : Fluides de forage, Rhéologie, Polymères, Argile, Tensioactif, Endommagement

I. Introduction

Les problèmes rencontrés au cours du forage ont suscités un intérêt de la part des compagnies pétrolières et des laboratoires spécialisés. Le coût des problèmes de forage avoisine un billion de dollars par an à travers le monde [1]. Plusieurs chercheurs ont mis l'accent sur l'importance des propriétés physiques des formations traversées et leurs comportement durant l'exposition avec les fluides de forage qui dépendent principalement des points de contact entre roche et formation. L'analyse des propriétés de filtration du fluide et des mécanismes d'inhibition des argiles a été décrie par des équations classiques dont celle de Baker et Garisson [2] ou celle développée par l'équation de van Oort [3] et montrant la présence de quatre (04) mécanismes contribuant à la réduction du filtrat :

1. la réduction du débit du filtrat par l'augmentation de la viscosité du filtrat,
2. la réduction du débit du filtrat par la réduction de la perméabilité des argiles,
3. balancer le débit du filtrat du fluide dans les argiles qui est fonction de la pression osmotique.
4. la combinaison des trois mécanismes.

De nombreux travaux [4-6] ont traité largement les mécanismes de filtration pour l'optimisation des formulations et l'analyse des structures des cakes formés au abord du puits. La présence d'un additif organique dans le système aura une influence sur le comportement d'ensemble quel que soit le type d'interaction macromolécules–particules [7-8]. Le problème de l'endommagement des réservoirs par les fluides de forage, ne peut être totalement évité à cause de la surpression nécessaire que doit exercer la colonne de boue sur le réservoir. Nous examinerons le colmatage par les fluides de forage avec l'étude de l'évolution de l'endommagement par les différents additifs utilisés. Dans cet objectif, des mesures rhéologiques des systèmes de fluides ainsi que des essais de déplacement par les fluides de forage sont réalisés sur des échantillons de roche.

II. Matériels et méthodes

II.1. Caractérisation des produits :

La diffraction des rayons X a été utilisée pour la détermination de la composition minéralogique. La préparation et la caractérisation rhéologique et de filtration ont été déterminées selon les recommandations API [10]. D'autres mesures rhéologiques ont été effectuées par l'utilisation des rhéomètres Low Shear 40 et Rheo GMBH. Plusieurs formulations de fluides de forage ont été préparées par l'utilisation des additifs suivants: Xanthane, PAC (Polyanionique Cellulose), et de tensioactif (LABSH : Linear Alkyl Benzene).

II.2. Essais de déplacement par les fluides de forage

Les essais sont réalisés sur des échantillons cylindriques (plugs) prélevés des carottes de la roche réservoir. Après élimination de la contamination par des opérations de lavage, une opération de saturation sous vide des plugs par une eau de gisement a été réalisée afin de simuler les conditions in situ de la roche réservoir. Les tests de déplacement sont réalisés dans des conditions statiques, à 80°C et, avec une différence de pression de 20 kgf/m^2. L'échantillon à étudier est placé dans le porte–carotte d'une cellule Hassler sous une pression de confinement de 1500 psi. Un drainage au Soltrol 130 (huile isoparaffinique de référence) est effectué pendant un certain temps (avec un volume égal à environ dix fois le volume des pores). Après stabilisation de l'écoulement, une mesure de débit à chaud (80°C) permet de déterminer la perméabilité initiale (Ki) suivant la formule de DARCY :

$$K = \frac{Q\eta L}{\Delta P A} 1000 \quad \textbf{Equation (1)}$$

K: Perméabilité (mD) / Q: Débit (mL/mn) / η: Viscosité du fluide (cP) / L: Longueur de l'échantillon (cm) / ΔP: *Différence de pression* (psi) / A : Surface de l'échantillon (cm^2).

Test de colmatage : La boue à tester doit être bien homogénéisée. La cellule de boue, le Porte-carotte et tout le circuit sont chauffés à 80°C. Une fois la température atteinte, le fluide de forage est injecté à travers l'échantillon sous pression. Le filtrat est prélevé à intervalles de temps réguliers et ceci pendant trois heures d'endommagement. L'échantillon ainsi colmaté par la boue subira un décolmatage à chaud par une circulation d'huile dans le sens production jusqu'à l'obtention d'un fluide en écoulement clair et stable. Le débit (Q) est mesuré, puis la perméabilité finale (Kf) est calculée. Le pourcentage de colmatage, C, est déterminé :

$$\%C = \frac{Ki - Kf}{Ki}.100 \quad \textbf{Equation (2)}$$

III. Résultats et Discussion

III.1. Etude des suspensions de bentonite-additifs

L'étude de la rhéologie des suspensions de bentonite montre une différence entre les différents intervalles de temps. On signale souvent trois phénomènes qui entrent en compétition et définissent la reproductibilité d'un rhéogramme, à savoir : le gonflement de la bentonite, le repos et l'histoire mécanique. Nous avons remarqué que, la contrainte seuil est négligeable dans la gamme des concentrations étudiées, et qu'également la viscosité de la suspension augmente avec le vieillissement. Pour les deux modes d'homogénéisation (par l'ajout de polymère en solution ou en poudre à la suspension d'argile), le mélange est obtenue par agitation mécanique pendant 4 heures et laisser au repos sous la géométrie de mesure durant 24 heures. L'échantillon est agité magnétiquement durant 1heure, et puis on ajoute le xanthane soit en solution soit en poudre sous agitation continue (1h) (Fig. 1-2) On remarque que le comportement des mélanges bentonite-xanthane est rhéofluidifiant, sans contrainte seuil. En général et à des faibles cisaillements, et quel que soit la quantité ou le type de la macromolécule anionique adsorbée, la contrainte seuil disparaît ou diminue fortement lorsque quelques macromolécules sont adsorbées sur les bords [11]. Du point de vue viscosité, la présence de polymère anionique entraîne généralement une augmentation remarquable de la viscosité des suspensions de bentonite [8, 11, 12]. Pour Feret [11], cela prouve que l'argile n'est pas le seul élément qui contrôle la rhéologie du mélange.

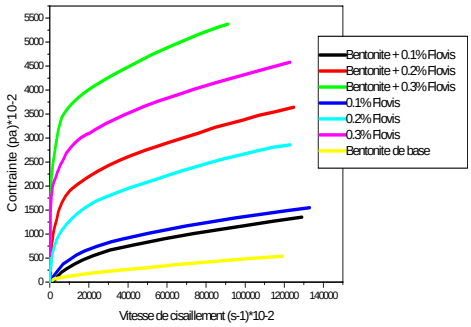


Fig. 1 : Rhéogrammes de la bentonite de base, des solutions aqueuses de Xanthane et des mélanges bentonite + xanthane (0.1, 0.2, 0.3).

Ainsi l'auteur remarque que dans le cas des mélanges argile–polymère, la variation de la viscosité devient plus régulière que celle de la suspension argileuse. L'étude des mélanges composés de Bentonite + tensioactif LAS (0,02%)+xanthane (0,1; 0,2 et 0.3%) montre que la présence d'une faible quantité de LAS permet d'augmenter la viscosité et la contrainte seuil des mélanges bentonite- xanthane d'une manière considérable. Cette augmentation reste stable après une certaine concentration de tensioactif.

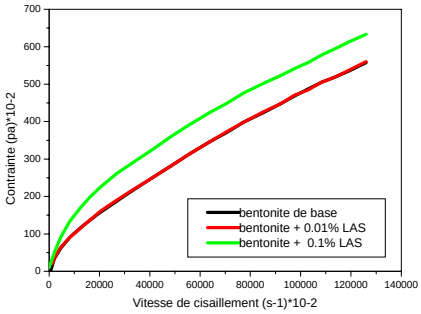


Fig. 2 : Rhéogrammes de la bentonite de base, et des mélanges bentonite – Tensioactif

III.2. Etude de l'endommagement

Généralement, les résultats des tests montrent des volumes de filtrats cumulés de l'ordre de 2 à 25mL; cela dépend bien sûr des fluides testés. Les plus grands volumes ont été obtenus avec les solutions de bentonite à faible concentration (3g/L), alors que les solutions de bentonite + polymère ont donné des volumes moins importants (Tableau. 1). Pour les suspensions de bentonite, le pourcentage de colmatage moyen est de l'ordre de 75%. De plus, on remarque que les particules d'argile sont arrêtées très rapidement lors de la filtration, surtout dans des échantillons assez perméables (Grès de Berea), alors que pour les polymères, on note une filtration sélective qui peut pénétrer beaucoup plus profondément dans la roche.

Tableau 1 : Résultats des tests de déplacements avec des fluides à base d'eau

Ech	K_{air} (mD)	Φ (%)	Epais. du cake (mm)	Filtrat cumulé (mL)	Système	C (%)
G.B	924	23,9	4	24,5	3g/L bent.	75
G.B	941	21,6	3	15	30g/L bent.	76,1
G.B	930	21,4	2,5	8	60g/L bent.	75

G.B: Grès de Berea/XCD: Xanthane ou Flovis/Bent: bentonite/Kair: perméabilité à l'air en mD/Φ: porosité en %.

Certainement, cela est étroitement lié à la nature, aux dimensions, à la viscosité et à la charge du polymère en solution. Sharma [13] et Cuiec [14] ont montré que les fluides à base d'eau n'affectent pas la mouillabilité du réservoir mais réduisent drastiquement la perméabilité de la roche. Ceci est dû à l'influence de la structure chimique des différents polymères qui tendent à s'adsorber sur les composés hydrophiles de la roche réservoir. L'endommagement par invasion du fluide dans la formation augmente la saturation en eau dans la roche. Cet effet est plus important si les additifs du fluide ne sont pas retenus dans le cake mais envahissent profondément le réservoir [15, 17-19]. Deux types d'argiles ont été choisis pour l'étude par DRX. La bentonite utilisée est un échantillon de bentonite de forage de Maghnia (Algérie) utilisée pour le forage pétrolier composé essentiellement de montmorillonite (Fig.3). La kaolinite est un minéral prédominant dans la composition de la roche réservoir et causant d'énormes problèmes d'endommagement. La Kaolinite utilisée est une argile de référence fournie par CMS (Clay Mineral Society). Pour ce minéral, on note une stabilité des valeurs pour toutes les opérations subies (hydratation, action du XCD et PAC). Les valeurs oscillent entre 7,07 et 7,19A°. Ce comportement explique l'effet de la nature de l'argile sur les réactions possibles. La kaolinite est une argile peu réactive (faible capacité d'échange cationique) et peu gonflante (moins d'hydratation par rapport à la montmorillonite).

L'étude des interactions argile-polymères a montré les points suivants (Figure 3) :

1. Une grande différence entre le comportement de la bentonite et de la kaolinite avec les différentes solutions (distance réticulaire et cristallinité),
2. Entre A et B, on remarque nettement la différence dans les distances, ce qui peut être expliqué par l'effet de l'hydratation sur

l'échange des ions (insertion du sodium) : A (12,91 A°) et B (12,37 A°),

3. Entre C et C' (Bentonite et XCD en poudre et en solution), on note une augmentation des distances par rapport à B (Cp : 12, 57 A°),

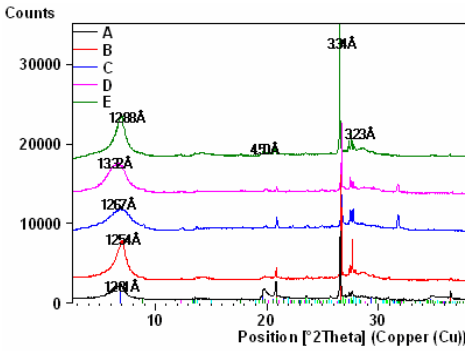


Figure 3: Diffractogrammes des échantillons (A, B, C_p, C', D, E)

A: Bentonite en poudre / B: Bentonite en suspension 3% / C_p: Bentonite + 0.1 Xanthane en poudre / C': Bentonite + 0.1 Xanthane en solution / D: Bentonite + 0.1 PAC / E: Bentonite + 0.1 LAS

4. Avec D (bentonite + PAC), la distance augmente (13,23A°) ce qui explique la possibilité d'une insertion du PAC dans la structure.
5. Avec E (Bentonite+TA), la distance est encore plus importante ce qui peut expliquer une bonne adsorption et intercalation du TA (12,50A°).

IV. Discussion et Conclusions

L'objectif principal de ce travail est d'aboutir à une caractérisation des propriétés rhéologiques des complexes argile-additif, et de contribuer à comprendre la relation entre les propriétés rhéologiques mesurées et l'effet sur les propriétés d'écoulement et d'endommagement. Le choix de systèmes modèles (Bentonite-Polymères) largement utilisé dans les fluides de forage a montré que la suspension de bentonite déstructurée prend le model de Herschel-Bulkley (τ=0). Le xanthane (Flovis, $2*10^6$ g/mole) prend le modèle Herschel-Bulkley, par contre le PAC prend celui d'Ostwald-de Waele ou le modèle d'Herschel-Bulkley (τ=0). Les systèmes (bentonite-tensioctif-xanthane) montrent une augmentation considérable de la viscosité et la contrainte seuil à partir d'une concentration très faible de tensioactif (0,02%). Au-delà de cette concentration, le comportement rhéologique des mélanges demeure stable pour une concentration de polymère constante. L'application des mélanges étudiés (bentonite+xanthane+tensioactif) dans les fluides de forage ont montré une que la viscosité et la contrainte seuil augmentent d'une manière drastique. L'analyse des résultats de rhéologie et des tests d'endommagement effectués d'une part avec les suspensions de bentonite et d'autre part avec les mélanges bentonite-polymères montre deux points importants :

1. Les mélanges polymères-tensioactif peuvent être d'un grand apport dans la réduction de l'endommagement de la roche réservoir par l'effet d'augmentation de rhéologie et par la réduction du mouillage,
2. Généralement, de grandes viscosités peuvent favoriser la formation du cake et par conséquent réduire l'invasion et l'endommagement par le filtrat.

Remerciements

Les auteurs présentent leurs remerciements à la Division Laboratoires de la Compagnie Sonatrach (Algérie) et le programme Tassili (07 MDU 711) et CNRS (DPGRF N°19852) pour le financement apporté au projet.

Bibliographie

[1]. Aadnoy B.S. Introduction to special issue on borehole stability. J. of Petrol. Sscience and engineering, 38, 79-82 (2003).

[2]. Baker, C.L. and Garrison, A.D. The Chemical Control of Heaving Shale. Part 1, Petrol. Eng. (Jan.), 50-58 (1939).

[3]. van Oort, E., Hale, A. H., Mody, F. K.. Critical parameters in modeling the chemical aspects of borehole stability in shales and in designing improved water-based shale drilling fluids. SPE Paper 28309, presented at the SPE annual technical conference and exhibition in New Orleans, LA, September 25-28 (1994).

[4]. Outmans, H. D. Mechanics of static and dynamic filtration in the borehole, SPE J. 228-236 (1963).

[5]. Thomas, R.L. and Crowe, C.W. New chemical treatment provides stimulation and clay control in sandstone formations. 3rd Symp. Formation Damage Control, Lafayette, February 15-16, SPE Pap. 7012 (1978).

[6]. Fordham, E. J., Ladva, H. K. J., Hall, C. and Baret, J.-F. Dynamic filtration of bentonite muds under different low conditions. SPE Paper 18038 presented at 63rd Annual SPE Conf, Houston, Texas (1988)

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

[8]. Ramos-Tejada, M. De vicente, J. Ontiveros, A. and Duron, J.D.G. Effect f humic acid adsorption on the rheological to the stability of humic acid/clay colloidal suspensions. Rheol. Acta 42, 148-157 (2003).

[9]. API RP 13B-1 Recommended Practice Stand. Proced. for Field Testing Water-Based Drilling Fluids (2003).

[10]. Feret, B. Interactions dans les systèmes montmorillonite/carboxymethylcellulose : Application aux fluides de forage. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France (1992).

[11]. OM'bodj, NK Ariguib, MT Ayadi, A Magnin. Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay–water–electrolyte–xanthan. J. of Colloid and Interface Science 273, 675–684 (2004).

[12]. Sharma, M. Surfactant in polymer-based drill-in fluids results in an increase in relative permeability when it is compared to the same sys-tems, SPE no 14302, in: proceedings of the SPE Annual Technical Conference and exhibition, Las Vegas, Nevada, Septembre 22–25 (1985).

[13]. Cuiec, L. Effect of drilling fluids on rock surface properties. SPE Form. Eval. 38–44, Marsh (1989)

[16]. Argillier, J.-F. Audibert, A. Longeron, D. SPE Drill. Completion. 14, 4, 266–273 (1999).

[14]. Sanchez, E. Audibert, A. et Rousseau, R. Influence of drill-in fluids com-position on formation damage, Society of Petroleum Engineers J. December 403–410 (2004).

[15]. Audibert, A. et Dalmazzone, C. Surfactant system for water-based well fluids. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 288 113–120 (2006)

Strasbourg
Communauté Urbaine

Collano

DOW

Sika

TOTAL

MICHELIN

SOPREMA

INTERCARAT
moulage de caoutchouc et de PTFE

LANXESS
Energizing Chemistry

L'ORÉAL

ThermoFisher
SCIENTIFIC
The world leader in serving science

Zwick / Roell

TA
Instruments

Anton Paar

SODEXIM S.A.

Malvern

Formulaction
Smart scientific analysis