

CAHIERS
DU
GROUPE FRANÇAIS
DE RHÉOLOGIE

Tome IV — Numéro 5

15 novembre 1977

Edité par la revue Industrie Minérale
19, rue du Grand-Moulin, 42029 Saint-Etienne Cedex

■

Secrétariat du Groupe Français de Rhéologie :
M. Absi, CEBTP, 12, rue Brancion, 75737 Paris Cedex 15

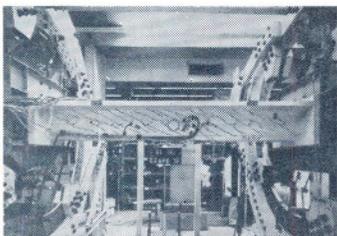
sommaire

ISSN 0373-5699

- Introduction* 175
par P. HABIB
- Remarques sur le comportement rhéologique en cisaillement de certaines classes de systèmes condensés et sur ses méthodes d'étude..* 176
par M. JOLY
- Effets non newtoniens dans les solutions de polyelectrolytes* 183
par M. MOAN, M.-N. LAYEC-RAPHALEN et C. WOLFF
- Propriétés rhéologiques des solutions aqueuses de galactomannanes : rôle de la masse moléculaire moyenne et de la concentration.....* 191
par J.L. DOUBLIER et B. LAUNAY
- Rhéologie des systèmes dispersés concentrés et principe d'énergie dissipée minimum : application à la caractérisation de ces systèmes..* 199
par D. QUEMADA
- Modèles rhéologiques du globule rouge humain. Etude critique* 205
par J.F. STOLTZ, B. GUERLET, M. LUCIUS
- Comportement du béton frais. Etudes sur modèle réduit* 219
par Ph. BAUDEAU et J.D. WEBER
- Rhéologie des propergols en cours de polymérisation* 225
par B. SCHAEFFER
- Comportement en écoulement simple et en régime oscillant du système lamellaire eau-lécithine* 235
par D. BOURGOIN

Photographie de la couverture :

Essai à la torsion d'un modèle réduit de poutre caisson en béton précontraint. Recherche réalisée par le CEBTP dans ses laboratoires de Saint-Rémy-les-Chevreuse.



ERRATUM

Une erreur s'est malencontreusement glissée dans l'étude de MM. R. Sève et J.M. Raynal, intitulée « Simulation analogique sur ordinateur du comportement thixotrope de certaines suspensions » parue dans le n° 4 des Cahiers de Rhéologie. La formule 2, page 147, devait s'écrire :

$$\frac{\sigma^2}{4\pi^2} \ddot{\theta} + \frac{C_D}{C_\tau} \eta \dot{\theta} + \theta = \theta_0(t)$$

INTRODUCTION

Le Colloque de 1976 est consacré à la rhéologie des corps mous. Le Conseil du Groupe Français de Rhéologie a en effet constaté que les thèmes retenus pour nos diverses réunions, depuis plusieurs années, avaient plutôt pour objet l'examen de propriétés de corps que j'appellerai solides pour simplifier. Que ce soit les problèmes du fluage des bétons ou celui des aciers, que ce soit la viscoplasticité, le frottement, l'adhésion, l'extension des fissures, la rupture — pour citer quelques-uns des sujets étudiés — il s'agit bien de phénomènes rhéologiques mais dont la généralisation ou l'application aux fluides ne se fait pas ou se fait mal. Les fluides forment pourtant une classe de matériaux dont le rôle est considérable dans l'activité industrielle et c'est la raison pour laquelle il a paru souhaitable de combler une partie de ce retard en y consacrant une journée entière.

Après l'exposé d'introduction du Professeur Joly, les communications ont été classées dans un ordre qui va du plus fluide au plus épais de façon qu'une gradation soit faite depuis les solutions jusqu'aux pâtes, en couvrant une large gamme de produits et montrant ainsi que la diversité des comportements d'écoulement des « liquides » est bien aussi grande que celle des « solides ».

P. HABIB

Remarques sur le comportement rhéologique en cisaillement de certaines classes de systèmes condensés et sur ses méthodes d'étude

par M. JOLY, Laboratoire de Biophysique, Faculté de Médecine Pitié-Salpêtrière

RESUME

Après rappel de la multiplicité et de la variabilité des propriétés mécaniques en écoulement de certains systèmes condensés, et de la difficulté d'une représentation globale de leur comportement rhéologique, on propose une méthode permettant de parvenir par étapes à une telle description. On insiste sur la distinction entre coefficients rhéologiques apparents et intrinsèques, et on met en évidence la nécessité d'une analyse des propriétés rhéologiques au niveau particulaire et moléculaire.

SUMMARY

After recalling the multiplicity and variability of the mechanical properties in shear flow of some condensed systems, and the difficulty of a whole representation of their rheological behaviour, one suggests a general method of step by step approach to such a synthetic description. The discrepancy between apparent and intrinsic rheological coefficients is emphasized, and one shows the necessity of analysing at molecular level the significance of the rheological properties.

Le présent Colloque du Groupe Français de Rhéologie est consacré à un ensemble de communications concernant le comportement rhéologique de systèmes très divers : solutions macromoléculaires, suspensions concentrées, globules sanguins, bétons frais, propérgols en cours de polymérisation, phases lipidiques lamellaires.

A première vue, ces systèmes semblent n'avoir en commun que des caractéristiques négatives : ce ne sont ni des gaz, ni des solides au sens courant du mot, et ce ne sont pas des corps purs. On peut ajouter qu'en général leurs propriétés rhéologiques ne sont pas simples, et surtout qu'elles sont extrêmement sensibles aux variations des divers paramètres physico-chimiques qui définissent les systèmes eux-mêmes et éventuellement leur environnement.

Un certain nombre de remarques peuvent être faites sur la rhéologie un peu particulière de ces diverses classes de systèmes condensés, généralement très déformables en cisaillement, et qui, sous réserve du franchissement d'éventuels seuils de contrainte, se comportent en première approximation comme des fluides.

L'objectif final de la rhéologie fondamentale est l'établissement des équations constitutives, c'est-à-dire des équations reliant, à l'instant actuel t , pour un

élément de volume dV du système étudié, les contraintes et les déformations, leurs dérivées de divers ordres par rapport au temps, ainsi qu'éventuellement leur histoire, — ensemble de toutes leurs valeurs antérieures à l'instant actuel —, et le temps lui-même. Dans les classes de systèmes qui nous occupent, il faut reconnaître que jusqu'à maintenant cet objectif n'a été qu'assez rarement atteint de façon rigoureuse et satisfaisante pour l'esprit à cause de la complexité et de la variabilité des comportements observés avec un même système.

Très souvent, les études se sont limitées à la description empirique du comportement observé pour une expérience donnée, effectuée au moyen d'un type d'appareil donné, dans un ensemble de conditions données. Ceci entraîne, pour un système donné, l'existence d'une grande diversité dans la nature des résultats qui ont pu être obtenus par différents auteurs et dont la validité n'est que partielle.

Par exemple, lors de l'étude de la viscosité apparente (rapport de la contrainte σ à la vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}_a$) dans un écoulement de Couette, on peut effectuer les mesures de différentes manières : soit en fonction de la vitesse de cisaillement apparente, dans un certain domaine de celle-ci, au bout d'une durée d'écoulement donnée, à

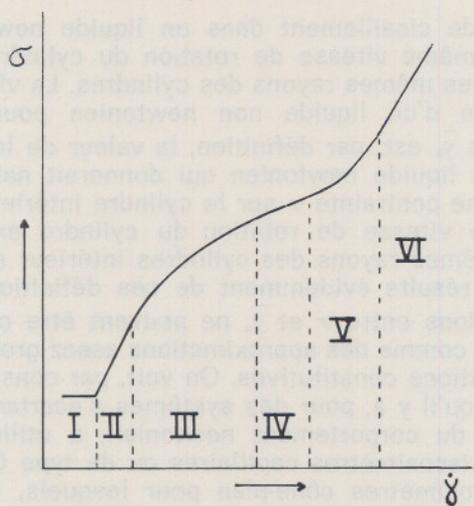


Fig. 1. — Allure schématique de la courbe $\sigma(\dot{\gamma})$ pour des suspensions concentrées de dioxyde de titane, d'après les résultats de K. Umeya — I: $\frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}} = 0$; II, IV et VI: $\frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}} > 0$,

$$\frac{d^2\sigma}{d\dot{\gamma}^2} = 0; \text{ III: } \frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}} > 0, \frac{d^2\sigma}{d\dot{\gamma}^2} < 0; \text{ V: } \frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}} > 0, \frac{d^2\sigma}{d\dot{\gamma}^2} > 0.$$

température constante, et pour un premier essai en cisaillement; soit en fonction du temps à vitesse de cisaillement et température constantes; dans l'un et l'autre cas à différentes températures; dans chacun de ces cas pour des essais successifs, et des intervalles de temps différents entre ceux-ci; etc.

Très fréquemment les valeurs et les variations des grandeurs mesurées seront très différentes selon le protocole expérimental adopté. C'est pourquoi, d'une façon imagée on pourrait appeler les systèmes présentant de tels comportements « rhéologiquement hypersensibles ou hypervariables ».

Un exemple particulièrement typique de ces comportements est celui des suspensions à 50 % en poids de poudre de dioxyde de titane (anatase) dans des solutions aqueuses de pyrophosphate de sodium ou de saccharose [1, 2]¹ pour lesquelles, en régime stationnaire, on observe, au moyen d'un rhéomètre à cylindres coaxiaux, dans des intervalles successifs de vitesse de cisaillement apparente croissante, six comportements rhéologiques successifs correspondant aux allures suivantes de la courbe $\sigma(\dot{\gamma}_a)$: droite parallèle à l'axe des $\dot{\gamma}_a$, droite de pente positive, courbe concave vers les $\dot{\gamma}_a$ croissants, droite de pente positive courbe concave vers les σ croissants, droite de pente positive (fig. 1). En outre, à vitesse de cisaillement apparente constante, l'évolution au cours du temps est différente selon que le système a été soumis antérieurement à une vitesse de cisaillement supérieure, inférieure ou égale à la vitesse de cisaillement actuelle; il y a respectivement: croissance progressive de la contrainte, diminution progressive de la contrainte, ou successivement décroissance puis croissance de la contrainte (fig. 2).

1. Les chiffres entre crochets [] renvoient à la bibliographie en fin d'article.

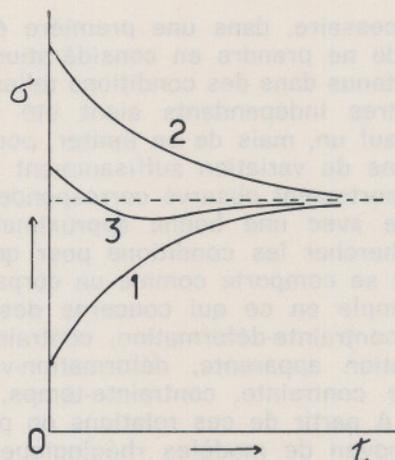


Fig. 2. — Allure de la variation de σ en fonction de t à vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ constante, selon le traitement mécanique antérieur (cisaillement à vitesse $\dot{\gamma}_p$ suivi de 5 mn de repos) d'après les données de K. Umeya — 1 — $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_0$; 2 — $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_0$; 3 — $\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_0$.

Les comportements de ce genre sont liés à la nature physico-chimique et à la structure particulière des systèmes considérés ainsi qu'au fait que pour nombre d'entre eux cette structure est fonction de la déformation et de la vitesse de déformation actuelles ainsi qu'éventuellement de l'histoire rhéologique de l'échantillon étudié. Ainsi, dans l'exemple cité plus haut des suspensions de dioxyde de titane, c'est la formation et la dissociation, l'une et l'autre en partie spontanées et en partie provoquées par l'écoulement, de deux types d'agrégats de compacité différente qui sont à l'origine de la complexité des propriétés rhéologiques observées.

Corrélativement, il résulte de ce genre de situation qu'il est fréquent que la rhéologie de tels systèmes ne soit plus étudiée pour elle-même, que l'objectif propre de la rhéologie soit oublié. L'investigation rhéologique de ces systèmes devient un moyen d'approche de l'étude de leur structure et de leur physico-chimie. C'est ce qui explique le très grand nombre de travaux effectués sur ces corps au moyen de techniques rhéologiques par des auteurs non nécessairement spécialistes de la rhéologie, surtout lorsque les corps considérés présentent une grande importance technologique. Il s'en est suivi dans bien des cas un réel progrès dans la connaissance structurale et physico-chimique sans que celui-ci ait été nécessairement accompagné d'un progrès de même amplitude dans la solution du problème rhéologique lui-même, considéré d'une manière globale. C'est néanmoins à ce problème spécifiquement rhéologique que s'attaquent depuis quelques années des chercheurs de plus en plus nombreux.

En effet, la masse des données expérimentales accumulées sur un système donné peut être exploitée pour tenter d'atteindre une représentation d'ensemble du comportement rhéologique de ce système. Dans la procédure à suivre pour y parvenir, il y a lieu de distinguer une succession de démarches de difficulté croissante de mise en œuvre.

Il est nécessaire, dans une première étape, non seulement de ne prendre en considération que des résultats obtenus dans des conditions telles que tous les paramètres indépendants aient été maintenus constants sauf un, mais de se limiter, pour celui-ci, à un domaine de variation suffisamment petit pour que le comportement observé corresponde à un cas idéal simple avec une bonne approximation. Ceci revient à chercher les conditions pour que le système étudié se comporte comme un corps rhéologiquement simple en ce qui concerne des relations telles que contrainte-déformation, contrainte-vitesse de déformation apparente, déformation-vitesse de variation de contrainte, contrainte-temps, déformation-temps. A partir de ces relations on peut déterminer au moyen de modèles rhéologiques simples des coefficients rhéologiques apparents tels que : coefficients de viscosité, modules d'élasticité, temps de retardement, temps de relaxation.

Les corps rhéologiquement simples ainsi définis, équivalents aux systèmes réels dans un domaine de variation étroit de la variable de référence, sont analogues, en ce qui concerne leurs relations avec les systèmes réels, aux systèmes physiques abstraits tangents à un système expérimental donné dont la notion a été proposée naguère par P. Renaud d'un point de vue très général [3].

Il y a lieu d'insister sur le caractère « apparent » des coefficients et de certains paramètres introduits ainsi. On les dit apparents du fait que non seulement ils sont relatifs à un type d'expérience donné, à des valeurs constantes de tous les paramètres (sauf un) qui définissent l'état du système étudié et à un domaine de variation plus ou moins étroit du paramètre variable, domaine délimité de façon que le comportement demeure très proche d'un comportement élémentaire, mais aussi parce qu'ils sont en fait caractéristiques d'un système fictif localement « tangent » au système réel. Ils n'ont donc pas, dans cette première phase de l'étude, de signification intrinsèque pour le système réel étudié, comme a, par exemple, le coefficient de viscosité d'un liquide newtonien à une température donnée.

Cette restriction sur le caractère simplement « apparent » et non pas « intrinsèque » des paramètres rhéologiques mesurés est d'autant plus nécessaire qu'avec de nombreux dispositifs expérimentaux il n'est pas possible de déterminer par une procédure simple la valeur exacte de la vitesse de cisaillement dès qu'on n'est plus en présence d'un liquide newtonien. C'est ainsi que pour un écoulement de Couette entre cylindres coaxiaux la distribution des valeurs de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ dans l'entrefer ainsi que sa valeur au contact du cylindre fixe sont fonction des propriétés rhéologiques du liquide en écoulement, propriétés qui sont, a priori, inconnues. Le calcul de $\dot{\gamma}$, qui est d'ailleurs assez lourd et seulement approché [4-6], implique par suite le choix plus ou moins arbitraire d'une hypothèse sur ces propriétés rhéologiques. C'est pourquoi, pour pouvoir comparer les résultats de plusieurs expériences, il est préférable de prendre comme paramètre une valeur moyenne apparente $\bar{\dot{\gamma}}_a$ de la vitesse de cisaillement définie comme la valeur moyenne de la

vitesse de cisaillement dans un liquide newtonien, pour la même vitesse de rotation du cylindre extérieur et les mêmes rayons des cylindres. La viscosité apparente d'un liquide non newtonien pour cette valeur de $\bar{\dot{\gamma}}_a$ est, par définition, la valeur de la viscosité d'un liquide newtonien qui donnerait naissance à la même contrainte σ sur le cylindre intérieur pour la même vitesse de rotation du cylindre extérieur et les mêmes rayons des cylindres intérieur et extérieur. Il résulte évidemment de ces définitions que les relations entre σ et $\bar{\dot{\gamma}}_a$ ne peuvent être considérées que comme des approximations assez grossières des équations constitutives. On voit, par conséquent, l'intérêt qu'il y a, pour des systèmes s'écartant notablement du comportement newtonien, à utiliser, au lieu de viscosimètres capillaires ou de type Couette des viscosimètres cône-plan pour lesquels, lorsque les forces d'inertie peuvent être négligées et que l'angle entre le disque et les génératrices du cône est suffisamment petit, la vitesse de cisaillement est constante dans l'entrefer pour une vitesse de rotation donnée et indépendante de la loi de viscosité.

Rappelons brièvement les principaux comportements rhéologiques élémentaires [Cf 7] des fluides en régime d'écoulement permanent (vitesses de cisaillement $\dot{\gamma}$ constantes depuis un temps suffisamment long).

Un fluide purement visqueux, c'est-à-dire tel qu'il y ait relation biunivoque entre les tenseurs des contraintes et des vitesses de déformation avec annulation simultanée, est dit newtonien lorsque la contrainte de cisaillement σ est proportionnelle à $\dot{\gamma}$ quelles que soient les valeurs de $\dot{\gamma}$ et les durées d'écoulement. Tous les autres comportements sont non newtoniens.

Il y a rhéofluidification si, pour une durée déterminée d'écoulement, la viscosité apparente $\sigma/\dot{\gamma}_a$ décroît lorsque $\dot{\gamma}_a$ augmente, et rhéoépaississement si elle croît dans les mêmes conditions. Si, en outre, pour une valeur fixe donnée de $\dot{\gamma}_a$, la contrainte σ reste constante, décroît ou croît lorsque la durée d'application de $\dot{\gamma}_a$ augmente, la fluidification est dite respectivement stable, progressive ou dégressive, et l'épaississement stable, dégressif ou progressif. Un corps est thixotrope si, une vitesse de cisaillement constante étant appliquée après un long repos, la viscosité apparente diminue lorsque la durée d'écoulement augmente, et si, de plus, le corps retrouve son état initial après un repos suffisamment prolongé. Lorsque, dans les mêmes conditions de mesure, la viscosité apparente est fonction croissante de la durée d'écoulement, avec un retour à l'état initial après un repos de durée suffisante, le corps est antithixotrope. La thixotropie et l'antithixotropie peuvent n'être que partielles si le retour à l'état initial n'est pas total.

Les mesures effectuées en régime d'écoulement permanent tel que nous venons de le définir, et en considérant uniquement la relation entre la contrainte de cisaillement σ_{21} et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ dans un intervalle donné exprimée au moyen de la fonction viscosité apparente η par $\sigma_{21} = \eta \dot{\gamma}$, ne suffisent pas à caractériser les propriétés rhéologiques d'un liquide. C'est ainsi, par exemple, que la cons-

tance du rapport $\sigma_{21}/\dot{\gamma}$ n'entraîne pas que l'on soit en présence d'un liquide newtonien. En effet, si en outre la différence des contraintes normales σ_{11} et σ_{22} n'est pas nulle mais proportionnelle à $\dot{\gamma}^2$ on est en présence d'un cas particulier de liquide viscoélastique, le « rubberlike liquid » de Lodge [8].

Une bonne méthode d'étude des systèmes viscoélastiques, quelle qu'en soit la nature, est l'essai harmonique qui correspond à un écoulement de cisaillement sinusoïdal, c'est-à-dire un écoulement tel que, par exemple, la déformation imposée soit représentée par une sinusoïde. Pour un système purement élastique, la réponse contrainte serait sinusoïdale de même période et en phase avec la déformation et donc déphasée de $\pi/2$ par rapport à la vitesse de déformation. Pour un système purement visqueux, elle serait également sinusoïdale de même période mais déphasée de $\pi/2$ par rapport à la déformation et par conséquent en phase avec la vitesse de déformation.

Dans le cas d'un système viscoélastique simple, par exemple un liquide de Maxwell dont le modèle mécanique correspond à la mise en série d'un ressort de Hooke et d'un amortisseur de Newton, la réponse est également sinusoïdale de même période mais avec un angle de déphasage compris entre 0 et $\pi/2$. Si on désigne par γ_0 l'amplitude de la déformation, par σ_0 celle de la contrainte et par δ l'angle de déphasage entre contrainte et déformation, le module d'élasticité est donné par $G_M = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 \cos \delta}$ et le coefficient de viscosité par $\eta_M = \frac{\sigma_0}{\omega \gamma_0 \sin \delta}$, ω étant la pulsation de l'oscillation, ce qui permet d'atteindre simplement le temps de relaxation

$$\tau_M = \frac{\eta_M}{G_M} = \frac{1}{\omega \operatorname{tg} \delta}$$

Dans le cas d'un autre système viscoélastique simple, le solide de Kelvin-Voigt dont le modèle mécanique correspond à la mise en parallèle d'un ressort de Hooke et d'un amortisseur de Newton, la réponse est également sinusoïdale mais le module d'élasticité est désormais donné par $G_{KV} = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0}$, le coefficient de viscosité par $\eta_{KV} = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\omega \gamma_0}$, et le temps de retardation $\tau_{KV} = \frac{\operatorname{tg} \delta}{\omega}$

On peut remarquer [9] que d'une façon générale, chaque fois que contrainte et déformation sont des sinusoïdes de même période, c'est-à-dire qu'on a affaire à un système Boltzmannien, on peut, pour une valeur donnée de ω , choisir l'une ou l'autre des représentations. Ce choix revient à celui de la grandeur de référence. Si l'on prend la contrainte comme référence, ce qui consiste à admettre que l'élément visqueux et l'élément élastique sont soumis à la même contrainte, on a affaire à la représentation de Maxwell. Si G_M et η_M sont indépendants de ω on est en présence d'un véritable liquide de Maxwell. Sinon les valeurs de G_M et η_M pour une valeur donnée de ω

correspondent seulement au liquide de Maxwell qui serait équivalent au système étudié pour la fréquence d'oscillation $\omega/2\pi$, donc au liquide de Maxwell tangent pour cette valeur de ω . Pareillement, si l'on prend la déformation comme référence, ce qui revient à supposer que l'élément visqueux et l'élément élastique subissent la même déformation, c'est la représentation de Kelvin-Voigt qui convient. Si G_{KV} et η_{KV} sont indépendants de ω on est en présence d'un vrai solide de Voigt-Kelvin. Sinon, les valeurs trouvées pour G_{KV} et η_{KV} pour une fréquence donnée sont celles du solide de Voigt-Kelvin équivalent (ou tangent) au système étudié pour cette fréquence particulière d'oscillation.

Rappelons que dans le cas du rhéogoniomètre de Weissenberg, lorsque les forces d'inertie du corps étudié sont négligeables, les quatre paramètres introduits plus haut peuvent s'exprimer en fonction d'une constante instrumentale A , du rapport ρ des amplitudes des mouvements du plateau et du cône, et de la différence de phase θ de ces mouvements :

$$G_M = \frac{\omega^2 A \rho}{\cos \theta - \rho} \quad \eta_M = \frac{\omega A \rho}{\sin \theta}$$

$$G_{KV} = \frac{\omega^2 A \rho (\cos \theta - \rho)}{\rho^2 - 2 \rho \cos \theta + 1} \quad \eta_{KV} = \frac{\omega A \rho \sin \theta}{\rho^2 - 2 \rho \cos \theta + 1}$$

En introduisant les modules d'élasticité et les coefficients de viscosité complexes, on a en particulier les relations simples suivantes :

$$G^* = G_{KV} + i \omega \eta_{KV}$$

$$\eta^* = \eta_M - i \frac{G_M}{\omega}$$

Lorsque la réponse à l'essai harmonique n'est pas une sinusoïde, le système n'est pas Boltzmannien. On peut alors tenter une analyse harmonique de la réponse par la méthode de Fourier mais c'est en général d'une réalisation délicate.

Pour les systèmes présentant soit de la thixotropie (ou de l'antithixotropie), soit de la viscoélasticité (ou de la viscoplasticité), soit les deux simultanément, une méthode d'étude particulièrement sensible est celle des écoulements en régime transitoire obtenus en soumettant l'échantillon à un échelon rectangulaire ou triangulaire de vitesse de cisaillement, ce dernier essai conduisant à l'établissement des courbes d'hystérèse. L'examen de la forme de la courbe $\sigma(t)$ pour un programme de vitesse de déformation donné $\dot{\gamma}(t)$, ainsi que la comparaison des formes de courbes correspondant à toute une gamme de programme de sollicitation permettent de caractériser le type de comportement du système et de préciser les variations de ce comportement en fonction du domaine de sollicitation. La figure 3 montre l'allure des réponses à des échelons respectivement rectangulaires et triangulaires (courbes d'hystérèse) pour les principaux types de comportements rhéologiques élémentaires. A titre d'illustration les figures 4, 5 et 6 donnent quelques courbes de réponse d'un système aussi complexe que le sang [10, 11].

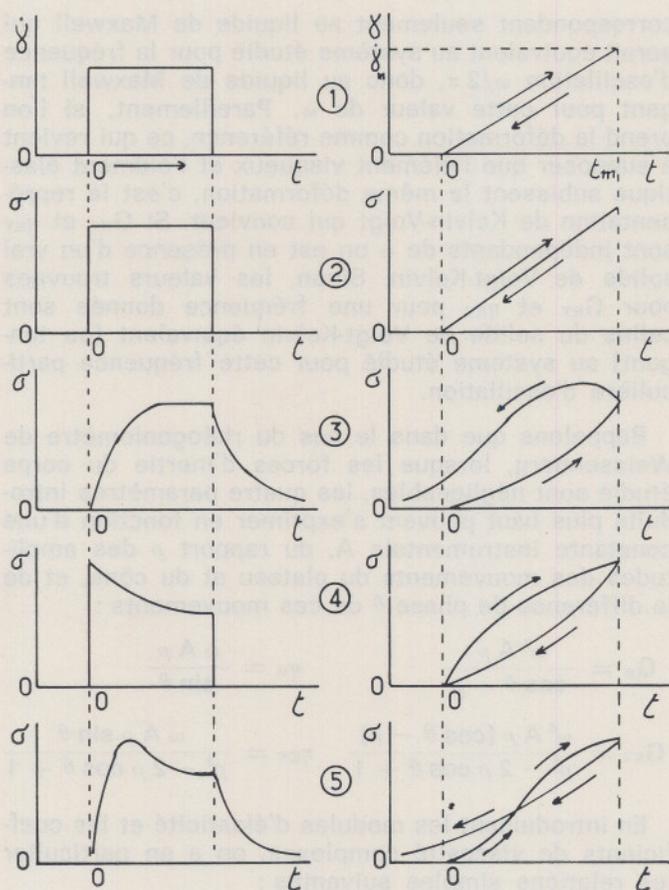


Fig. 3. — Réponses à des échelons rectangulaires et triangulaires (courbe d'hystérèse) de vitesse de cisaillement.
 1. Echelon de vitesse ; 2. liquide newtonien ; 3. liquide viscoélastique ; 4. liquide thixotrope ; 5. liquide thixotrope et viscoélastique.

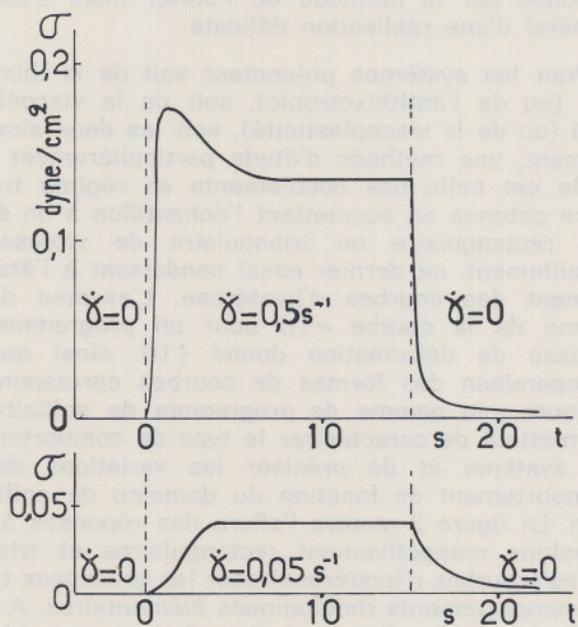


Fig. 4. — Réponse du sang humain normal à des échelons rectangulaires de vitesse de cisaillement

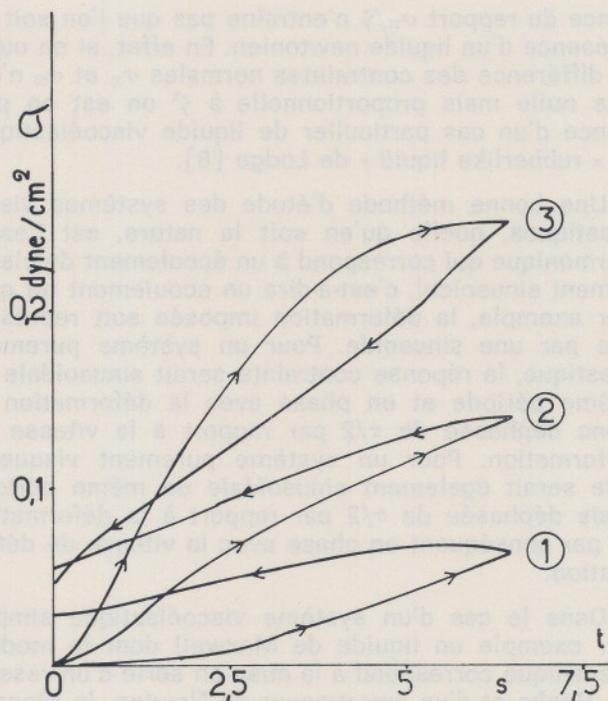


Fig. 5. — Courbes d'hystérèse du sang humain normal — t_m (voir fig. 3, 1) = 6,5 s ; $T = 25^\circ\text{C}$.

- 1 — $\left| \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \right| = 0,0155, \dot{\gamma}_m = 0,1$; 2 — $\left| \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \right| = 0,445, \dot{\gamma}_m = 0,29$;
- 3 — $\left| \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \right| = 0,155, \dot{\gamma}_m = 1$.

Avec certains corps viscoélastiques ou viscoplastiques on peut obtenir des données intéressantes en étudiant les réponses à la superposition d'un cisaillement sinusoidal et d'un cisaillement de vitesse constante.

La seconde étape de l'étude rhéologique consiste à chercher à représenter, pour un système complexe donné, chaque comportement élémentaire dégagé, et pour ainsi dire isolé, par l'étude expérimentale précédente, au moyen de modèles rhéologiques simples en vue d'en déduire les valeurs des coefficients rhéologiques apparents caractéristiques du système dans le domaine de sollicitation correspondant. Par exemple, si des systèmes viscoélastiques ont été étudiés par la méthode de l'échelon rectangulaire de vitesse de cisaillement, on pourra essayer de représenter les courbes $\sigma(t)$ à $\dot{\gamma}_a$ constant, y compris les courbes de relaxation après annulation de $\dot{\gamma}_a$, au moyen d'un modèle de Maxwell simple ou généralisé, d'en déduire des équations de comportement approximatives et les spectres de modules d'élasticité et de coefficients de viscosité correspondants. Si des systèmes purement visqueux sont rhéofluidifiants ou rhéoépaississants, progressifs ou dégressifs, il faudra essayer d'interpréter les courbes $\sigma(t)$; ou $\sigma(\dot{\gamma})$, en introduisant l'« histoire » des variables rhéologiques utilisées, et d'établir les équations constitutives correspondantes grâce à un choix convenable de fonctions de mémoire ou (et) de fonctions d'évo-

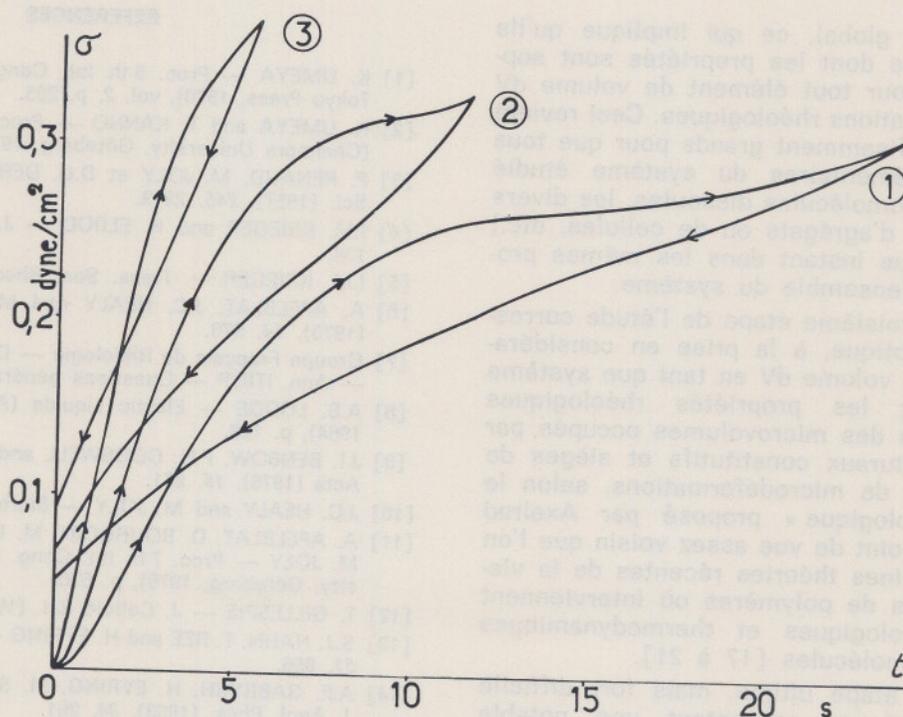


Fig. 6. — Courbes d'hystérèse du sang humain normal — $\dot{\gamma}_m$
(voir fig. 3, 1) = 1 s^{-1} ; $T = 25^\circ\text{C}$

$$1 - \left| \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \right| = 0,042; \quad 2 - \left| \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \right| = 0,086; \quad 3 - \left| \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \right| = 0,175.$$

lution. Cette étape correspond à la recherche de l'ensemble des systèmes rhéologiques simples tangents au système expérimental étudié.

Dans l'étape suivante, la troisième, il convient de faire varier successivement des paramètres supplémentaires afin de déterminer les lois de variation avec ces nouveaux paramètres des coefficients et des fonctions rhéologiques déterminés lors de l'étape précédente. Il s'agira, par exemple, d'établir les relations entre les G et η macroscopiques obtenus à partir des courbes $\sigma(t)$; ou à partir des essais harmoniques et les valeurs de la vitesse de cisaillement permanent ou de la fréquence d'oscillation. Il conviendrait ensuite d'étudier les variations des relations obtenues avec les traitements mécaniques antérieurs, le vieillissement des échantillons, la température, etc.

En ce point de l'étude, il y aura lieu d'essayer d'interpréter les relations obtenues au moyen d'une représentation faisant intervenir éventuellement la structure du système et ses variations en fonction des paramètres considérés. Ceci revient à chercher la signification physique des grandeurs macroscopiques apparentes G et η , en vue d'établir des équations de comportement où figurent des groupes de paramètres rhéologiques et physiques ayant un caractère intrinsèque spécifique à l'échelle microscopique ou submicroscopique du système étudié. Pour des systèmes purement visqueux, il faudra, par exemple, chercher à interpréter les relations entre

les coefficients rhéologiques macroscopiques, les fonctions de mémoire ou les fonctions d'évolution, et les variables mécaniques σ et $\dot{\gamma}$ en les associant à une cinétique de modification structurale, spontanée ou induite par l'écoulement, telle que agrégation-désagrégation des particules d'une suspension ou enchevêtrement-déshéchevêtrement de macromolécules, de façon à expliciter les paramètres rhéologiques macroscopiques en termes de propriétés et d'interactions moléculaires spécifiques du système étudié. C'est ce qui peut être tenté, entre autres méthodes, au moyen d'une extension de la théorie impulsionnelle de la viscosité de Goodeve [12] ou de la théorie des vitesses absolues de réaction de Eyring [13, 14].

Au sujet de ce passage à l'échelle microscopique, il y a lieu de remarquer qu'il est en étroite relation avec le choix de l'élément de volume qu'introduit la mécanique des milieux continus en rhéologie lorsque celle-ci est définie comme la science des relations entre les contraintes et les déformations d'un élément de volume, leurs vitesses de variation, leur histoire et le temps.

Tous les systèmes que nous considérons (solutions macromoléculaires, suspensions, émulsions, phases mésomorphes, membranes biologiques, cellules, etc.) ne sont pas homogènes à l'échelle moléculaire ou particulaire. Or les coefficients rhéologiques macroscopiques introduits dans les deux premières étapes de l'étude rhéologique correspondant

à un comportement global, ce qui implique qu'ils décrivent un système dont les propriétés sont supposées identiques pour tout élément de volume dV figurant dans les équations rhéologiques. Ceci revient à choisir des dV suffisamment grands pour que tous les constituants élémentaires du système étudié (le solvant, les macromolécules dissoutes, les divers types de particules, d'agrégats ou de cellules, etc.) s'y trouvent à chaque instant dans les mêmes proportions que dans l'ensemble du système.

Le passage à la troisième étape de l'étude correspond, dans cette optique, à la prise en considération de l'élément de volume dV en tant que système multiphasique dont les propriétés rhéologiques dépendent de celles des microvolumes occupés par ses éléments structuraux constitutifs et sièges de microcontraintes et de microdéformations, selon le modèle « microrhéologie » proposé par Axelrad [15, 16]. C'est un point de vue assez voisin que l'on retrouve dans certaines théories récentes de la viscosité des solutions de polymères où interviennent les propriétés rhéologiques et thermodynamiques propres des macromolécules [17 à 21].

Enfin, dans une étape ultime, mais fort difficile dès que les systèmes présentent une notable complexité, l'idéal serait d'arriver à regrouper tous les comportements rhéologiques possibles d'un système donné en une seule équation d'état faisant éventuellement intervenir l'expression des paramètres rhéologiques intrinsèques en fonction des paramètres physico-chimiques caractérisant le système. Il va sans dire qu'un tel objectif est encore extrêmement lointain dans bien des cas. Cette constatation ne devrait pas décourager les rhéologues, mais au contraire stimuler leurs recherches dans ces domaines où la frontière s'estompe entre la physique et la rhéologie.

REFERENCES

- [1] K. UMEYA — Proc. 5th Int. Cong. Rheol. (University of Tokyo Press, 1970), vol. 2, p. 295.
- [2] K. UMEYA and T. KANNO — Proc. 7th Int. Cong. Rheol. (Chalmers University, Göteborg, 1976), p. 180.
- [3] P. RENAUD, M. JOLY et D.G. DERVICHIAN — C.R. Acad. Sci. (1957), 245, 2213.
- [4] I.M. KRIEGER and H. ELROD — J. Appl. Phys. (1953), 24, 134.
- [5] I.M. KRIEGER — Trans. Soc. Rheol. (1968), 12, 5.
- [6] A. APELBLAT, J.C. HEALY and M. JOLY — Rheol. Acta (1975), 14, 976.
- [7] Groupe Français de Rhéologie — Dictionnaire de Rhéologie — Ann. ITBTP — Questions générales (1972), p. 127-138.
- [8] A.S. LODGE — Elastic Liquids (Academic Press, London, 1964), p. 108.
- [9] J.I. BENBOW, F.N. COGSWELL and M.M. CROSS — Rheol. Acta (1976), 15, 231.
- [10] J.C. HEALY and M. JOLY — Biorheology (1975), 12, 335.
- [11] A. APELBLAT, D. BOURGOIN, M. BUREAU, J.C. HEALY and M. JOLY — Proc. 7th Int. Cong. Rheol. (Chalmers University, Göteborg, 1976), p. 570.
- [12] T. GILLESPIE — J. Colloid Sci. (1960), 15, 219.
- [13] S.J. HAHN, T. REE and H. EYRING — Ind. Eng. Chem. (1959), 51, 856.
- [14] A.F. GABRYSH, H. EYRING, M. SHIMIZU and J. ASAY — J. Appl. Phys. (1963), 34, 261.
- [15] D.R. AXELRAD — Proc. 5th Int. Cong. Rheol. (University of Tokyo Press, 1970), vol. 2, p. 221.
- [16] D.R. AXELRAD and R.N. YONG — Proc. 5th Int. Cong. Rheol. (University of Tokyo Press, 1970), vol. 2, p. 309.
- [17] M. FIXMAN and W.H. STOCKMAYER — Rev. Phys. Chem. (1970), 21, 407.
- [18] A. PETERLIN — J. Polym. Sci. Symposium (1973), 43, 187.
- [19] H.C. BOOIJ and P.H. WIECHEN — J. Chem. Phys. (1970), 52, 5056.
- [20] R.D. ZIMMERMAN and M.C. WILLIAMS — Trans. soc. Rheol. (1973), 171, 23.
- [21] R. TAKSERMAN-KROZER — Rheol. Acta (1976), 25, 218 and 437.

Effets non newtoniens dans les solutions de polyelectrolytes

par Michel MOAN, Marie-Noëlle LAYEC-RAPHALEN et Claude WOLFF, laboratoire d'hydrodynamique moléculaire, Faculté des Sciences, 29283 Brest Cedex

RESUME

La rhéofluidification des solutions diluées de polyelectrolytes est très importante dans l'eau pure. Elle décroît au fur et à mesure que l'on augmente la salinité du milieu. Ce comportement s'explique presque quantitativement par la conformation du soluté, déterminée en partie par diffusion élastique de neutrons aux petits angles. Lorsque l'on augmente encore la concentration en sel un comportement rhéoépaississant se superpose à la rhéofluidification.

SUMMARY

The shear-thinning of diluted solutions of polyelectrolytes in pure water is much more important than for neutral polymers. It decreases as the concentration in neutral salt increases. This behaviour can be explained, on a quantitative basis, by the conformation of the polyion, which has been obtained partly by small angle neutron elastic scattering. At still higher concentrations in salt, a shear thickening behaviour, superposed to the shear-thinning, is observed.

I. INTRODUCTION

Les polyelectrolytes sont des polymères porteurs de groupements « acide carboxylique » susceptibles d'être neutralisés et dissociés (en macroions ou polyions et contre-ions). Ceci leur confère des propriétés très particulières et notamment celle d'être solubles dans l'eau, ce qui n'est qu'exceptionnellement le cas pour les polymères neutres. Ils sont réellement utilisés en solutions aqueuses diluées ou semi diluées dans de nombreuses applications technologiques : la réduction de mobilité de l'eau en récupération secondaire du pétrole, la réduction de trainée en régime turbulent, la floculation, etc. En outre la plupart des macromolécules biologiques sont des polyelectrolytes.

La connaissance des propriétés statiques et dynamiques de ces solutions et du soluté revêt donc une grande importance ; leur étude rhéologique est d'autant plus justifiée que des techniques généralement plus faciles à mettre en œuvre, comme par exemple la diffusion de lumière, deviennent très délicates à utiliser lorsqu'il s'agit de solutions de polyelectrolytes dans l'eau pure.

Aux paramètres dont dépendent les solutions de polymères non chargés (nature, concentration c et masse moléculaire M des macromolécules, « qualité

thermodynamique » du solvant) il faut ajouter pour les polyelectrolytes la densité de charge, qui est décrite par 2 quantités :

$$\text{— le paramètre de charge} = e^2/\epsilon k T d \quad (1)$$

$$\text{— le rayon de Debye-Hückel } \chi^{-1} = 4 \pi e^2 c_+/\epsilon k T \quad (2)$$

où e est la charge de l'électron, ϵ la permittivité du milieu, k la constante de Boltzmann, T la température, d la distance moyenne entre 2 sites chargés voisins le long d'une chaîne, et c_+ la concentration numérique en contre ions.

Enfin il faut noter que la « qualité thermodynamique du solvant » sera essentiellement déterminée par la force ionique μ_s du solvant donc par la concentration en électrolyte neutre ; en effet les interactions soluté-solvant sont essentiellement électrostatiques, alors qu'elles sont du type Van der Waals dans le cas des polymères neutres.

II. PARTIE EXPERIMENTALE

1. Polyelectrolytes utilisés : les produits étudiés sont des carboxyméthylcelluloses (CMC) préparés et mis à notre disposition par Madame le professeur Rinaudo (CERMAV, Grenoble), des acides polyméth-

TABLEAU 1

POLY-MERE	DP	M. 10 ⁻⁵ daltons	Q**	q _A	φ _A	[η] ₀ cm ³ /g	a	b	D cm ² s ⁻¹	c ₂ · 10 ⁵ g/cm ³	L (bat)	P ([η] ₀)	L (D)	l (D)	L (c ₂)
CMC A	145	0,52	3,38	750	260	300		640 000	53 000	60	970	90	690	8	580
CMC B	680	1,80	1,72	3 500		1 000		50 000	4 000	7,5	2 410	175	1 710	10	1 750
CMC C	828	1,90	1,16	4 250	610	550	1,50	36 000	3 000		2 030	130	1 850	14	
CMC D	1 400	3,00	0,94	7 200											
μ = 10 ⁻³						1 405	1,40	18 000	1 500		3 310	220	2 410	11	
μ = 0					780	2 610		9 600	800	1,0	4 070	300	3 030	10	4 100
PMA P	4 300	3,70	2,74	1 300		5 300	1,13	4 300	360		5 800	450	4 050	9	
P 700	70 000*	50*	0,7	210 000											
μ = 0						35 000	1,10	720	60		28 531	1 250	7 750	6	
μ = 0,5					2 760	1 300	1,70	4 500	375		9 520	210	3 810	18	
μ = 1						950					8 570	170			
μ = 2						900					8 420	160			

* Estimation d'après les mesures de viscosité ; calculé pour une neutralisation maximum α_s = 1.

P ([η]₀) : p calculé pour le modèle d'ellipsoïde rigide.

L (D) : L calculé connaissant p et D avec l'éq. 6.

l (D) : l calculé connaissant p et D avec l'éq. 6.

L (bat) = [90 M [η]₀ / 4 π N_A] · Log DP]^{1/3}.

(N_A : nombre d'Avogadro).

DP : degré de polymérisation.

μ : — forces ioniques (exprimées en mole/litre).

2 L (c₂) : c₂ est interprété comme une concentration où des volumes sphériques de diamètre 2L sont exactement en contact les uns avec les autres :

$$2L(c_2) = (1,36 M/c_2 N_A)^{1/3}$$

cryliques (PMA) de qualité « laboratoire » et un polyacrylamide d'origine commerciale, le Pusher 700 (p-700). Les caractéristiques de ces produits sont résumées sur le tableau 1.

2. Solvants : eau bidistillée (résistivité ≥ 1 M Ω · cm) additionnée éventuellement de NaCl.

3. Appareillage : les viscosités apparentes des solutions ont été mesurées avec un viscosimètre capillaire type Ostwald sous des contraintes de cisaillement comprises entre 0,6 et 50 N m⁻² [1]¹, et avec un viscosimètre à cylindres coaxiaux pour des contraintes de l'ordre de 10⁻³ N m⁻² [2].

4. Quantités mesurées : seule la viscosité de cisaillement apparente η a été mesurée. La viscosité de Trouton et les contraintes normales n'ont pas été déterminées ; elles ne sont très probablement pas mesurables en l'état actuel des techniques, compte tenu des concentrations et des viscosités très faibles des solutions étudiées. η a été calculée en effectuant les corrections de Couette-Hagenbach [3] et de Rabinowitch [4].

Pour les polymères neutres, aux faibles concentrations, η peut s'écrire sous forme d'un développement limité dont les termes d'ordre ≥ 3, sont négligeables.

$$\eta = \eta_s (1 + [\eta] c + k_H [\eta]^2 c^2) + \dots \quad (3)$$

η_s étant la viscosité apparente du solvant et k_H la constante de Huggins (indépendante de c).

1. Les chiffres entre crochets [] renvoient à la bibliographie en fin d'article.

La viscosité réduite η_{sp}/c = (η - η_s)/η_s c et la viscosité intrinsèque [η] = lim_{c→0} η_{sp}/c sont définies à partir de (3) ; ces définitions sont utilisées également pour les polyélectrolytes, quoique la relation (3) ne soit plus valable dans ce cas. En effet, il n'y a aucune raison, expérimentale ou théorique, de limiter le développement (3) au second ordre ; en outre k_H dépend alors de c.

5. Techniques d'exploitation des résultats expérimentaux.

a) Généralités

A partir des quantités mesurées décrites ci-dessus on peut obtenir la viscosité intrinsèque à gradient nul [η]₀ et la courbe donnant la variation de [η] ou de [η]_r = [η]/[η]₀ en fonction du gradient de vitesse G ou du gradient généralisé

$$\beta = M [\eta]_0 \eta_0 G / RT$$

(R : constante des gaz parfaits, T : température)

Si le comportement est simplement rhéofluidifiant l'équation

$$\beta / (1 - [\eta]_r) = a \beta + b \quad (4)$$

ou

$$G / (1 - [\eta]_r) = a' G + b' \quad (4')$$

décrit cette courbe au moyen des 2 paramètres a et b [5] (ou a' et b').

Par ailleurs, la constante de Huggins k_H peut être également obtenue dans des conditions de dilution

isoionique [6] (cf. III, 1) ainsi que sa variation avec β . L'insuffisance des travaux théoriques sur k_H et $k_H(\beta)$ ne permet toutefois pas d'exploiter convenablement ce résultat. Enfin, un certain nombre d'expériences n'ont pas pu être extrapolées à concentration nulle; cependant dans une plage de concentration assez importante, les courbes représentant $(\eta_{sp}/c)_r = (\eta_{sp}/c) / (\eta_{sp}/c)_0$, $(\eta_{sp}/c)_0$ étant la valeur de (η_{sp}/c) à $G = 0$ en fonction de G ou de $\beta' = M(\eta_{sp}/c)_0 \eta_0 G/RT$ sont pratiquement confondues avec les courbes $[\eta]_r = f(G)$ ou $f(\beta)$ (cf III, 2 b) et la relation (4) peut être utilisée.

b) Cas du comportement rhéofluidifiant

En règle générale, une première indication quant à la rigidité de la particule est alors fournie par la valeur de a [7]. Si $a \geq 1,80$ la macromolécule dissoute est flexible; $[\eta]_0$ obéit alors à la loi de Flory-Fox [8]

$$[\eta]_0 = \phi \cdot 6^{3/2} (R^2/M)^{3/2} \quad (5)$$

avec $\phi \sim 2,5 \cdot 10^{23}$ cgs, R étant le rayon de giration cependant que les courbes $[\eta]_r = f(G)$ sont décrites qualitativement par des théories utilisant le modèle de Rouse-Zimm.

Si $a < 1,80$ les macromolécules dissoutes sont rigides; il semble que l'on puisse distinguer 2 cas; le premier, qui est notamment celui des nitrocelluloses, conduit à des valeurs de b assez élevées, et semble correspondre à une chaîne « statistique » à sous chaînes rigides (c'est-à-dire avec une longueur de corrélation importante). Le second cas est celui des macromolécules rigides fortement anisotropes. Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de leurs propriétés hydrodynamiques: l'ellipsoïde de révolution [9], le batonnet cassé en 2 segments [10], le modèle de Noda et Hearst [11]. C'est pour le premier de ces modèles que l'on dispose de l'ensemble le plus complet de valeurs numériques, et la comparaison théorie expérience se fera d'abord par rapport à ce modèle. Le paramètre b' (éq. 4') permet en effet d'obtenir D , la constante de diffusion de rotation [5]:

$$D \sim b'/12 \simeq \frac{3 kT}{\pi p^3 \eta_0 l^3} (\log 2 p - 0,8) \quad (6)$$

(l : diamètre de l'ellipsoïde)

alors que $[\eta]_0$ permet d'obtenir p connaissant le volume spécifique v_{sp} du polymère:

$$[\eta] / v_{sp} = v_0(p) \quad (7)$$

où $v_0(p)$ est le facteur de viscosité théorique à $G = 0$ qui ne dépend que de p .

c) Cas du comportement rhéoépaississant

Ce comportement est observé dans le cas de macromolécules flexibles lorsque la solution est voisine de la solution idéale (solvant θ); il est attri-

bué à une déformation permanente de la molécule en un ellipsoïde rigide [12]. Seules des conclusions qualitatives quant à la déformabilité peuvent être tirées actuellement de ce phénomène.

III. RESULTATS

1. Rappel sur les propriétés viscosimétriques des solutions de polyélectrolytes aux faibles déformations:

Aux faibles forces ioniques (c'est-à-dire à des concentrations nulles ou faibles en électrolyte neutre) la variation de η_{sp}/c avec c pour les solutions de polyélectrolytes de densité de charge assez élevée est schématisée sur la figure 1. (Pour des concentrations équivalentes η_{sp}/c varie linéairement avec c pour les polymères neutres). Le domaine de concentrations peut être divisé en 5 parties, délimitées approximativement par les concentrations c_1 , c_2 , c_3 et c_4 . Dans le domaine V assez peu étudié jusqu'à présent, les macroions doivent avoir une conformation gaussienne idéale et sont enchevêtrés: la solution a ici des propriétés identiques à celles d'un polymère neutre de formulation voisine. Dans le domaine IV, les macroions ont toujours une conformation sphérique, mais ils sont presque isolés les uns des autres; les répulsions électrostatiques intramoléculaires provoquent une expansion isotrope des macroions. Dans le domaine III, compte tenu du volume disponible et des interactions intermoléculaires, cette expansion devient anisotrope; toujours en raison des interactions électrostatiques intermoléculaires, un ordre local se crée au sein de la solution. A la concentration c_2 , l'expansion des macroions est maximum, l'étirement complet ne pouvant se produire que si la densité de charge est très élevée. Le domaine II correspond à la disparition de l'ordre local, la distance entre les macroions devenant supérieure

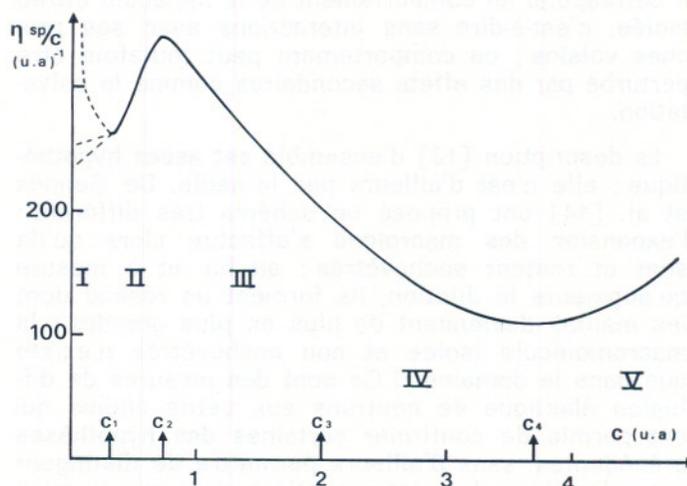


Fig. 1. — Comportement schématisé de la viscosité réduite η_{sp}/c en fonction de la concentration c (les échelles sont linéaires mais graduées en unités arbitraires) pour un polyélectrolyte en solution dans l'eau pure ou à faible force ionique.

isoionique [6] (cf. III, 1) ainsi que sa variation avec β . L'insuffisance des travaux théoriques sur k_H et $k_H(\beta)$ ne permet toutefois pas d'exploiter convenablement ce résultat. Enfin, un certain nombre d'expériences n'ont pas pu être extrapolées à concentration nulle; cependant dans une plage de concentration assez importante, les courbes représentant $(\eta_{sp}/c)_r = (\eta_{sp}/c) / (\eta_{sp}/c)_0$, $(\eta_{sp}/c)_0$ étant la valeur de (η_{sp}/c) à $G = 0$) en fonction de G ou de $\beta' = M(\eta_{sp}/c)_0 \eta_0 G/RT$ sont pratiquement confondues avec les courbes $[\eta]_r = f(G)$ ou $f(\beta)$ (cf III, 2 b) et la relation (4) peut être utilisée.

b) Cas du comportement rhéofluidifiant

En règle générale, une première indication quant à la rigidité de la particule est alors fournie par la valeur de a [7]. Si $a \geq 1,80$ la macromolécule dissoute est flexible; $[\eta]_0$ obéit alors à la loi de Flory-Fox [8]

$$[\eta]_0 = \phi \cdot 6^{3/2} (R^2/M)^{3/2} \quad (5)$$

avec $\phi \sim 2,5 \cdot 10^{23}$ cgs, R étant le rayon de giration cependant que les courbes $[\eta]_r = f(G)$ sont décrites qualitativement par des théories utilisant le modèle de Rouse-Zimm.

Si $a < 1,80$ les macromolécules dissoutes sont rigides; il semble que l'on puisse distinguer 2 cas; le premier, qui est notamment celui des nitrocelluloses, conduit à des valeurs de b assez élevées, et semble correspondre à une chaîne « statistique » à sous chaînes rigides (c'est-à-dire avec une longueur de corrélation importante). Le second cas est celui des macromolécules rigides fortement anisotropes. Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de leurs propriétés hydrodynamiques: l'ellipsoïde de révolution [9], le batonnet cassé en 2 segments [10], le modèle de Noda et Hearst [11]. C'est pour le premier de ces modèles que l'on dispose de l'ensemble le plus complet de valeurs numériques, et la comparaison théorie expérience se fera d'abord par rapport à ce modèle. Le paramètre b' (éq. 4') permet en effet d'obtenir D , la constante de diffusion de rotation [5]:

$$D \sim b'/12 \simeq \frac{3kT}{\pi p^3 \eta_0 l^3} (\log 2p - 0,8) \quad (6)$$

(l : diamètre de l'ellipsoïde)

alors que $[\eta]_0$ permet d'obtenir p connaissant le volume spécifique v_{sp} du polymère:

$$[\eta] / v_{sp} = v_0(p) \quad (7)$$

où $v_0(p)$ est le facteur de viscosité théorique à $G = 0$ qui ne dépend que de p .

c) Cas du comportement rhéoépaississant

Ce comportement est observé dans le cas de macromolécules flexibles lorsque la solution est voisine de la solution idéale (solvant θ); il est attri-

bué à une déformation permanente de la molécule en un ellipsoïde rigide [12]. Seules des conclusions qualitatives quant à la déformabilité peuvent être tirées actuellement de ce phénomène.

III. RESULTATS

1. Rappel sur les propriétés viscosimétriques des solutions de polyélectrolytes aux faibles déformations:

Aux faibles forces ioniques (c'est-à-dire à des concentrations nulles ou faibles en électrolyte neutre) la variation de η_{sp}/c avec c pour les solutions de polyélectrolytes de densité de charge assez élevée est schématisée sur la figure 1. (Pour des concentrations équivalentes η_{sp}/c varie linéairement avec c pour les polymères neutres). Le domaine de concentrations peut être divisé en 5 parties, délimitées approximativement par les concentrations c_1, c_2, c_3 et c_4 . Dans le domaine V assez peu étudié jusqu'à présent, les macroions doivent avoir une conformation gaussienne idéale et sont enchevêtrés: la solution a ici des propriétés identiques à celles d'un polymère neutre de formulation voisine. Dans le domaine IV, les macroions ont toujours une conformation sphérique, mais ils sont presque isolés les uns des autres; les répulsions électrostatiques intramoléculaires provoquent une expansion isotrope des macroions. Dans le domaine III, compte tenu du volume disponible et des interactions intermoléculaires, cette expansion devient anisotrope; toujours en raison des interactions électrostatiques intermoléculaires, un ordre local se crée au sein de la solution. A la concentration c_2 , l'expansion des macroions est maximum, l'étirement complet ne pouvant se produire que si la densité de charge est très élevée. Le domaine II correspond à la disparition de l'ordre local, la distance entre les macroions devenant supérieure

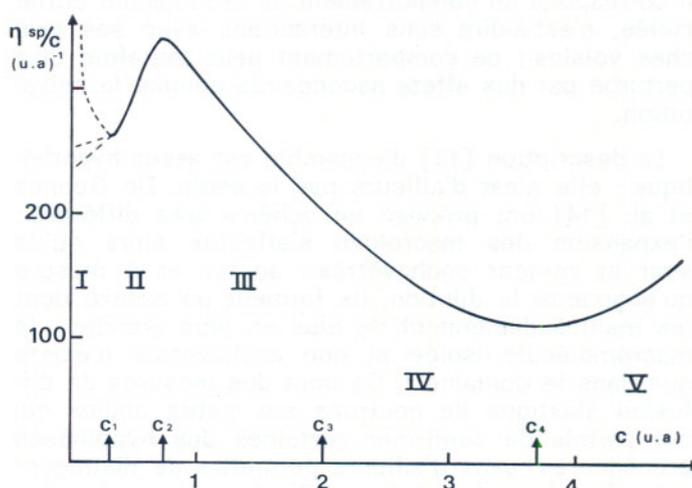


Fig. 1. — Comportement schématisé de la viscosité réduite η_{sp}/c en fonction de la concentration c (les échelles sont linéaires mais graduées en unités arbitraires) pour un polyélectrolyte en solution dans l'eau pure ou à faible force ionique.

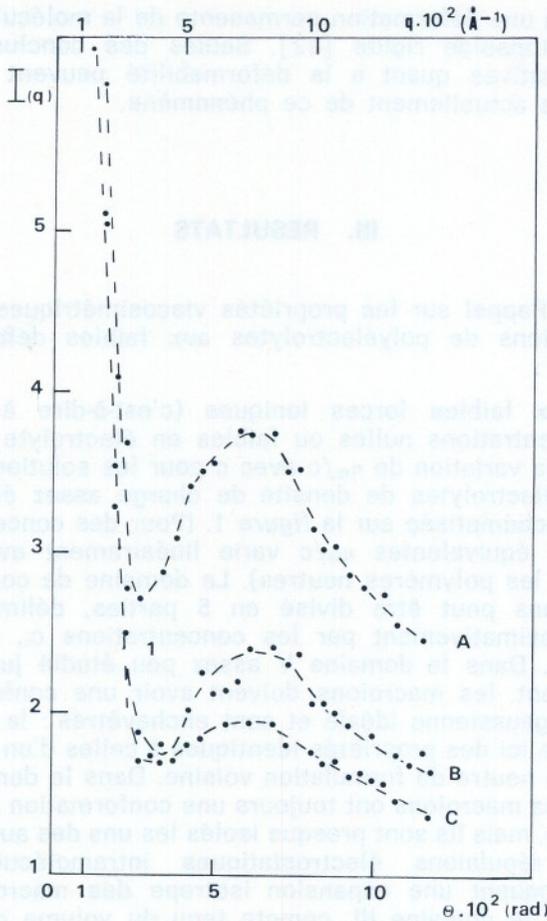


Fig. 2. — Variation de l'intensité neutronique diffusée $I(q)$ en fonction de l'angle de diffusion θ ou du transfert de moment $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2$.

à la portée des interactions électrostatiques intermoléculaires. Le domaine I est également mal connu ; il correspond au comportement de la molécule étirée isolée, c'est-à-dire sans interactions avec ses proches voisins ; ce comportement peut toutefois être perturbé par des effets secondaires comme la solvation.

La description [13] d'ensemble est assez hypothétique ; elle n'est d'ailleurs pas la seule. De Gennes et al. [14] ont proposé un schéma très différent : l'expansion des macroions s'effectue alors qu'ils sont et restent enchevêtrés ; au fur et à mesure qu'augmente la dilution, ils forment un réseau dont les mailles deviennent de plus en plus grandes ; la macromolécule isolée et non enchevêtrée n'existe que dans le domaine I. Ce sont des mesures de diffusion élastique de neutrons aux petits angles qui ont permis de confirmer certaines des hypothèses précédentes, sans d'ailleurs permettre de distinguer entre les deux descriptions. C'est ainsi que la mise en évidence d'un pic de corrélation [15] démontre l'existence effective d'un ordre dans la solution (fig. 2). La variation de l'intensité diffusée en fonction du transfert de moment fournit une loi de diffusion

(qui peut être interprétée par des modèles théoriques), et une ou plusieurs longueurs caractéristiques (correspondant aux points où la loi de diffusion change de forme). Cette étude permet d'interpréter le domaine IV comme celui d'une distribution statistique de segments rigides, et d'obtenir la longueur de ces segments [16]. L'expansion de la chaîne s'accompagne d'une augmentation de cette longueur (au détriment du nombre de segments) : il y a de plus en plus d'unités monomères « bloquées » par segment (fig. 3). En outre cette longueur permet de calculer avec une bonne précision la valeur de la viscosité intrinsèque.

Par ailleurs il faut noter qu'en diluant une solution mère (dans les domaines III et IV) tout en maintenant la force ionique totale $\mu = \mu_s + \mu_p$ (μ_p : force ionique due au polyelectrolyte seul) constante, la relation (3) avec $\partial k_H / \partial c = 0$ est bien vérifiée ; mais k_H dépend de la force ionique initiale [17].

Ceci démontre que l'interaction électrostatique, mesurée par la force ionique totale, détermine la conformation du polyion ; μ étant maintenu constant, la conformation du macroion ne varie pas lors de la dilution.

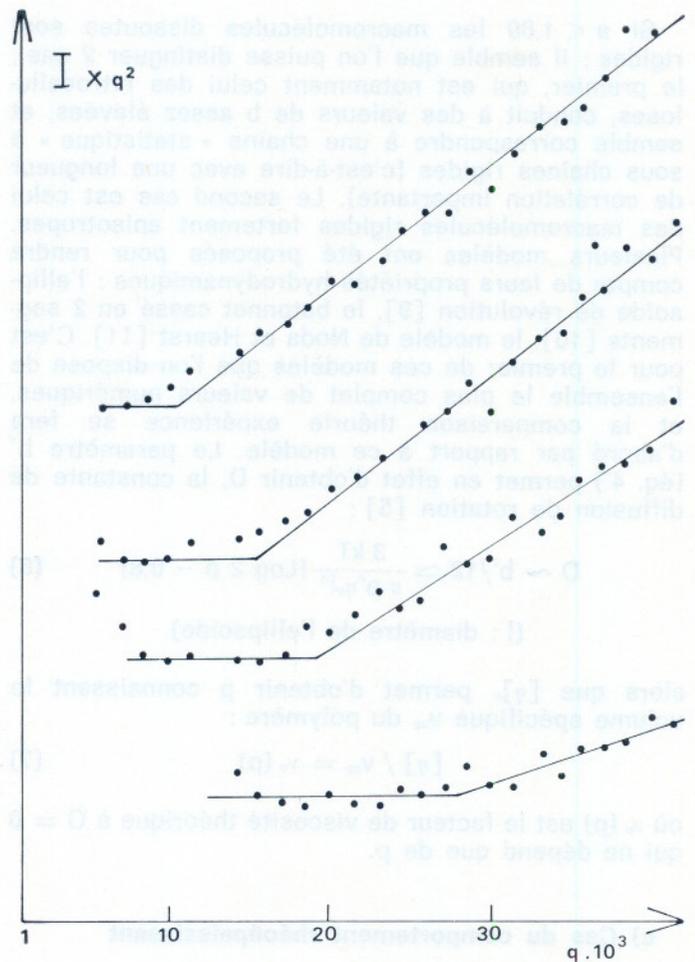


Fig. 3. — Variation du produit $I q^2$ (I = intensité diffusée) en fonction du transfert de moment q pour CMC C aux concentrations (de haut en bas : $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} , $2 \cdot 10^{-3}$ g/cm³).

Un certain nombre de résultats restent cependant partiellement ou totalement inexplicés et font actuellement l'objet d'un certain nombre de travaux ; citons :

— la loi de Fuoss : $c/\eta_{sp} = A + Bc^{1/2}$ (8)

(A et B sont 2 constantes positives) qui rend bien compte de la variation de η_{sp}/c avec c dans le domaine IV

— la variation de η_{sp}/c dans les domaines II et III
— la variation de k_H avec la force ionique.

Enfin, il convient de noter qu'aux densités de charges faibles, ou aux forces ioniques assez élevées ($\mu > 0,1$ M), le comportement des solutions de polyélectrolytes est assez similaire à celui des polymères neutres.

2. Résultats des études aux grandes déformations :

A) RHEOFLUIDIFICATION

L'importance de la rhéofluidification dans les solutions diluées de polyélectrolytes a été reconnue depuis longtemps [18]. Aussi ce travail a-t-il été effectué essentiellement en complément des recherches faites aux petites déformations et afin de mieux caractériser l'influence de certaines variables.

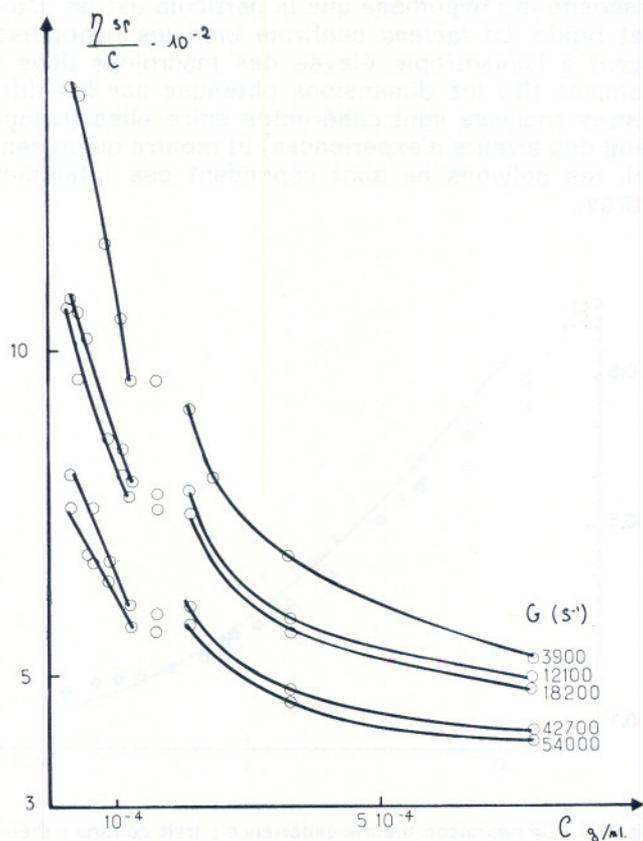


Fig. 4. — Variation de η_{sp}/c en fonction de c à différents gradients. CMC B

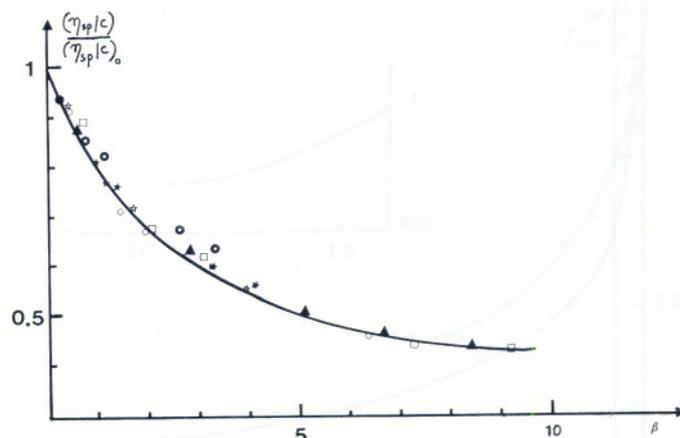


Fig. 5. — Variation de $(\eta_{sp}/c) / (\eta_{sp}/c)_0$ en fonction de β' . CMC B. Concentrations (ppm) :

● $c = 7,60$ ☆ $c = 1,90$ ▲ $c = 4,2$
★ $c = 3,80$ ○ $c = 9,1$ □ $c = 3,3$

a) Etude de la variation du comportement de $\eta_{sp}/c = f(c)$ en fonction de la contrainte de cisaillement.

La figure 4 montre que ce comportement n'est pas sensiblement affecté par des contraintes de cisaillement aussi élevées que 50 N.m^{-2} ($G \sim 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$).

L'ordre interpolyions n'est donc pas perturbé, ce qui suppose une coopérativité dans les mouvements de rotation et de translation des particules (et par conséquent l'existence de domaines organisés).

En raison de la difficulté à obtenir une bonne précision aux concentrations $c < c_2$, toutes les expériences décrites par la suite ont été conduites à des concentrations $c_2 < c < c_4$, ou par dilution isoionique, la concentration mère étant située dans cet intervalle.

b) Comportement non newtonien dans le domaine III.

b₁) Influence de la concentration.

La figure 5 représente $(\eta_{sp}/c)_r = (\eta_{sp}/c) / (\eta_{sp}/c)_0$ en fonction de β' et montre que $(\eta_{sp}/c)_r$ est sensiblement indépendant de la concentration dans ce domaine. Ceci s'explique par la conformation fortement anisotrope des macroions dans ce domaine ; ils sont alors assimilables à des ellipsoïdes de révolution. Or les courbes théoriques de viscosité non-newtonienne pour les ellipsoïdes de révolution allongés, exprimées en paramètres réduits ($[\eta]_r = f(G/D)$) ne dépendent pratiquement pas de l'allongement p si $p \geq 50$.

Notons que dans le domaine IV, où la conformation est isotrope, l'effet non newtonien, moins important, dépendra théoriquement de l'expansion des pelotes [20] et de la viscosité interne [21].

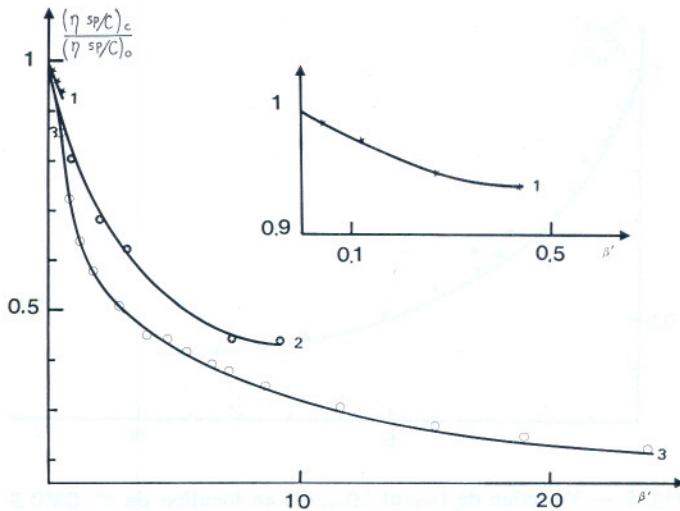


Fig. 6. — Variation de $(\eta_{sp}/c) / (\eta_{sp}/c)_0$ en fonction de β' . CMC A (1), B (2), D (3).

b₂) Influence de la masse.

Obtenu de la façon décrite en b₁, la figure 6 montre que dans une représentation $[\eta]_r$ ou $(\eta_{sp}/c)_r = f(\beta$ ou $\beta')$ la rhéofluidification est d'autant plus prononcée que la masse est élevée. Une telle variation est caractéristique des particules rigides, ce qui confirme les hypothèses sur la conformation des particules dans le domaine III. En effet, pour les macromolécules en chaînes flexibles, dans la même représentation, la rhéofluidification est d'autant plus faible que la masse est élevée (dans un même solvant).

b₃) Influence de la force ionique et de la densité de charge.

La figure 7 montre que l'effet non newtonien augmente lorsque la force ionique (c'est-à-dire la concentration en sel neutre) décroît. Elle met également en évidence le rôle important sur l'effet non newtonien

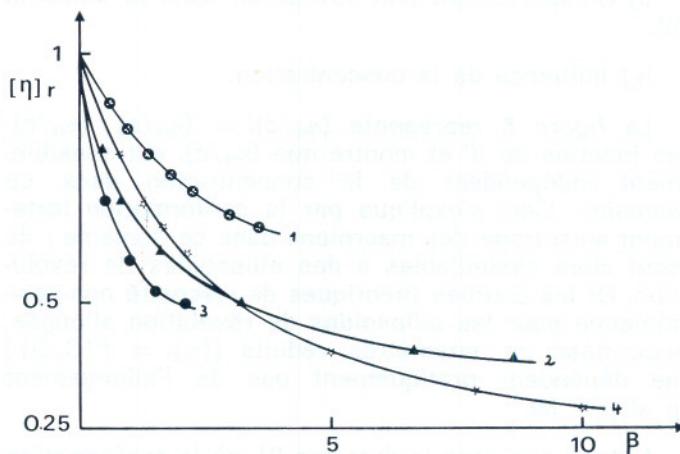


Fig. 7. — Variation de $[\eta]_r$ en fonction de β . CMC $\mu = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ MI}^{-1}$ (1); $\mu = 10^{-3} \text{ MI}^{-1}$ (2); CMG C $\mu = 10^{-3} \text{ MI}^{-1}$ (3); PMA P $\mu = 10^{-3} \text{ MI}^{-1}$ (4).

de la force ionique et de la densité de charge ; nous n'avons pas réussi à trouver une représentation permettant d'obtenir une courbe maîtresse pour rendre compte de l'influence de ces paramètres.

c) Comparaison avec les théories.

Dans le domaine III la comparaison des résultats précédents avec les théories de viscosité non newtonienne des macromolécules flexibles n'est évidemment pas satisfaisante. La figure 8 montre qu'un bon accord est obtenu avec la théorie de Noda et Hearst (fondée sur le modèle de chaîne à longueur de persistance) lorsque l'on choisit pour valeur du paramètre de rigidité \wedge intervenant dans la théorie la valeur limite $\wedge = 1$ correspondant à un batonnet rigide. Dans ces conditions l'utilisation de la théorie d'ellipsoïdes de révolution allongés est au moins autant justifiée. C'est en utilisant cette théorie et les analyses fondées sur des équations 4', 6 et 7 que le tableau I a été complété ; des valeurs expérimentales de $[\eta]_0$ et de la constante de diffusion de rotation on déduit respectivement p puis les longueurs L et l des grand et petit axes de l'ellipsoïde ; à titre de comparaison on a porté la longueur du polyion totalement

étiré, et son diamètre « minimum » $\phi = 2 \sqrt{\frac{5}{3}} R$, R étant le rayon de giration déduit (éq. 5) de $[\eta]_0$ obtenue (valeur non indiquée) en présence de grandes quantités de sel ($\geq 0,15 \text{ M.l}^{-1}$) c'est-à-dire en conformation de pelote gaussienne. Nous avons également calculé la longueur L (bat) du polyion à partir de la formule de Kirkwood [19], fondée sur la valeur de la viscosité et l'hypothèse que la particule est un batonnet rigide. Le tableau confirme bien les hypothèses quant à l'anisotropie élevée des macroions dans le domaine III : les dimensions obtenues par les différentes analyses sont cohérentes entre elles (compte tenu des erreurs d'expériences) et montre qu'en général, les polyions ne sont cependant pas totalement étirés.

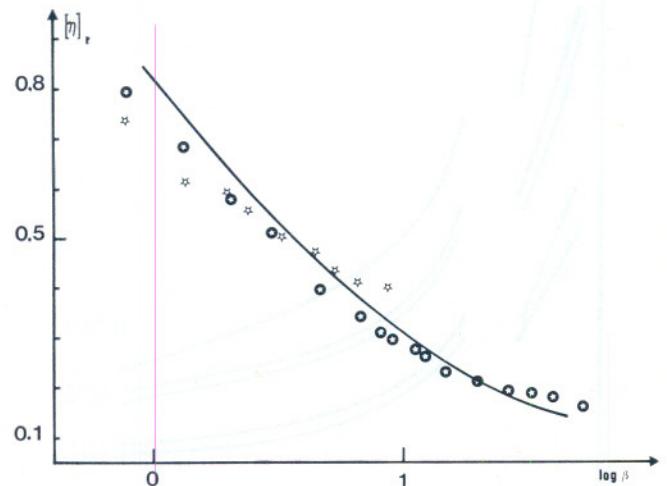


Fig. 8. — Comparaison théorie-expérience ; trait continu : théorie Noda-Hearst

$\wedge = 1$ ☆ CMC D ; ○ PMA P ● $\mu = 10^{-3} \text{ MI}^{-1}$

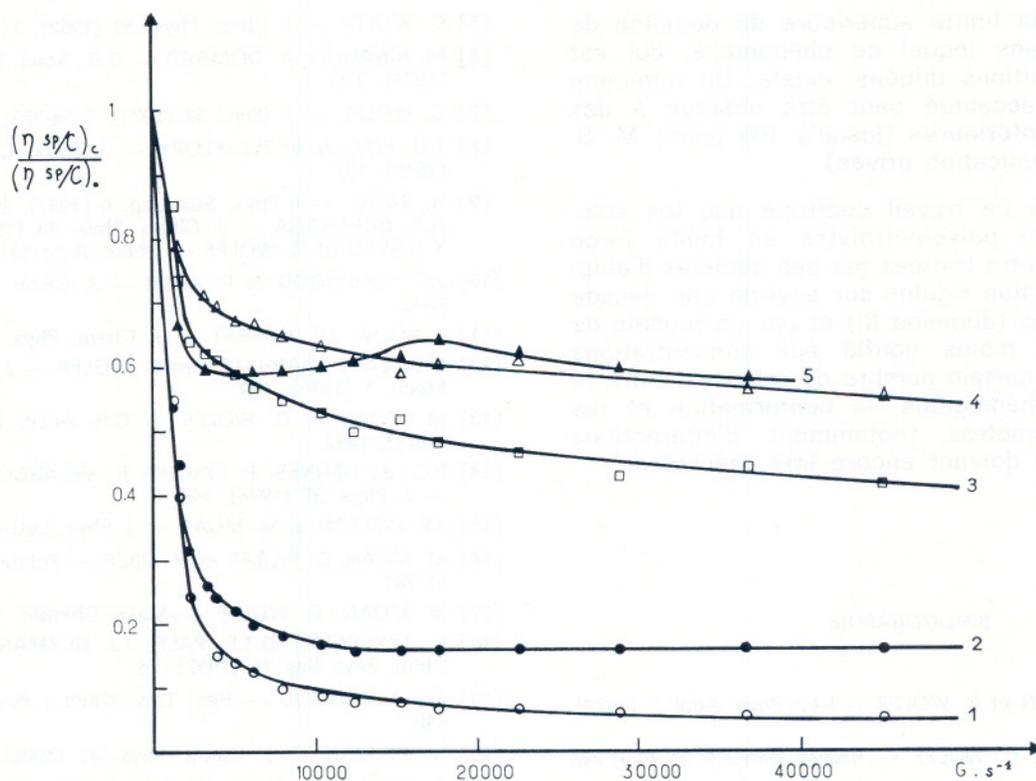


Fig. 9. — Variation de $(\eta_{sp}/c)_c / (\eta_{sp}/c)_0$ avec G pour le Pusher P 700 à différents taux de salinité

(1) $c = 350$ ppm	H_2O pur	(3) $c = 350$ ppm	$\mu = 0,5$ MI^{-1}
(2) $c = 100$ ppm	H_2O pur	(4) $c = 350$ ppm	$\mu = 1$ MI^{-1}
		(5) $c = 350$ ppm	$\mu = 2$ MI^{-1}

Par contre, dans le domaine IV, ou lorsque la force ionique est plus élevée, le modèle de Flory convient bien. Les théories de viscosité non newtonienne de macromolécules flexibles ne s'appliquent cependant pas bien ; ceci ne peut toutefois pas être attribué au caractère polyélectrolyte, mais plutôt à l'insuffisance des théories même dans le cas des polymères neutres.

B) RHEOÉPAISSISSEMENT

Aux fortes teneurs en électrolyte neutre, la molécule de polyélectrolyte est fortement repliée sur elle-même, ce qui se traduit par une diminution considérable de la viscosité intrinsèque et de l'effet non newtonien.

En outre, aux masses moléculaires élevées, comme le montre la figure 9 apparaît un effet rhéoépaississant. Par rapport aux observations identiques faites sur le polystyrène et d'autres macromolécules, on constate les faits suivants :

— L'augmentation de la salinité (donc de μ) joue un rôle identique à celui de l'abaissement de température pour les polymères neutres ; dans les deux cas en effet on tend vers une conformation gaussienne idéale (état θ).

— Les courbes représentant $\eta_{sp}/c = f(c)$ sont des droites uniques dans le domaine de concentration étudié, au contraire de ce qui a été trouvé dans d'autres cas, où l'on observe deux segments au-delà d'un certain gradient critique. Cependant une constatation similaire a été faite dans le cas du polyisobutylène dans le benzène [22]. Ceci peut s'interpréter comme la preuve d'une grande déformabilité de la molécule.

— La valeur du gradient auquel on observe le minimum de η_{sp}/c n'a pas pu être déterminée avec précision ; elle correspond à une valeur $\beta = \beta_m$ de l'ordre de 9. Ceci est assez différent de la valeur théorique ($\beta_m = 18$), mais il faut noter que la masse moléculaire de ce produit est très mal connue, et que par ailleurs, dans le cas du polyisobutylène dans le benzène, la valeur de β_m est également assez faible. La valeur de β_m doit d'ailleurs être plus faible pour les polymères de faible viscosité interne (très déformables) que pour les autres.

— Le produit $p = c G_m^2$ vaut environ 9.10^3 $g \cdot cm^{-3} \cdot s^{-2}$, soit environ 10 fois moins que pour un polystyrène de masse identique ; cette quantité étant liée à l'énergie dissipée dans l'écoulement [12], ce fait confirmerait la déformabilité plus grande et plus aisée du Pusher 700.

— Le rhéoépaississement peut paraître ici assez peu important ; cela est dû à ce que l'on se trouve

assez près de la limite supérieure du domaine de concentration dans lequel ce phénomène, qui est typique des solutions diluées, existe. Un minimum beaucoup plus accentué peut être observé à des concentrations inférieures (jusqu'à 100 ppm; M. S. Ghoniem, communication privée).

L'ensemble de ce travail confirme que les solutions diluées de polyélectrolytes en faible force ionique peuvent être traitées par des modèles d'ellipsoïdes de révolution rigides sur environ une décade de concentrations (domaine III) et par un modèle de pelote plus ou moins gonflé aux concentrations supérieures. Un certain nombre de relations entre le comportement rhéologique, la conformation et les principaux paramètres (notamment d'interactions électrostatiques) doivent encore être précisées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.N. RAPHALEN et C. WOLFF — Rev. Phys. Appl. 7 (1972), 353.
 [2] J. LE GUEN et C. WOLFF — Brevet français n° 76 07 298 (1976).
 [3] A. HAGENBACH — Pogg. Ann. 109 (1860), 385.
 [4] B. RABINOWITCH — Z. Phys. Chem. A 145 (1929), 1.
 [5] C. WOLFF — J. Chim. Phys. 59 (1962), 1174.
 [6] M. RINAUDO, A. DOMARD — C.R. Acad. Sci. (Paris) C 277 (1971), 339.
 [7] C. WOLFF — J. Phys. 32 (1971), C 5a-263.
 [8] T.G. FOX, Jr et P.J. FLORY — J. Phys. Colloid. Chem. 53 (1949), 197.
 [9] N. SAITO — J. Phys. Soc. Jap. 6 (1951), 297.
 H.A. SCHERAGA — J. Chem. Phys. 23 (1955), 1526.
 Y. LAYEC et C. WOLFF — Rheol. Acta 13 (1974), 696.
 [10] J.G. KIRKWOOD et P. AUER — J. Chem. Phys. 54 (1971), 2342.
 [11] I. NODA, J.E. HEARST — J. Chem. Phys. 54 (1971), 2342.
 [12] M.N. LAYEC-RAPHALEN et C. WOLFF — J. non Newt. Fluid Mech. 1 (1976), 159.
 [13] M. MOAN et C. WOLFF — C.R. Acad. Sci. Paris, 274 C (1972), 1492.
 [14] P.G. de GENNES, P. PINCUS, R. VELASCO, F. BROCHARD — J. Phys. 37 (1976), 146.
 [15] J.P. COTTON et M. MOAN — J. Phys. Lettres, 37 (1976), 75.
 [16] M. MOAN, C. WOLFF et R. OBER — Polymer 16 (1976), 776 et 781.
 [17] M. MOAN, C. WOLFF — Makr. Chemie, 175 (1974), 2881.
 [18] F. AKKERMAN, D.T.F. PALS, J.J. HERMANS — Rec. Trav. Chim. Pays Bas 71 (1952), 56.
 [19] J.G. KIRKWOOD — Rec. Trav. Chim.; Pays-Bas 68 (1949), 649.
 [20] M. FIXMAN — J. Chem. Phys. 45 (1966), 793.
 [21] R. CERF — J. Chim. Phys. 66 (1969), 479.
 [22] Q. QUADRAT — Collect. Czech. Chem. Commun. 38 (1973), 1033.

Propriétés rhéologiques des solutions aqueuses de galactomannanes : rôle de la masse moléculaire moyenne et de la concentration

par J.L. DOUBLIER (1) et B. LAUNAY, Ecole nationale supérieure des Industries agricoles et alimentaires — CERDIA — 91305 Massy

RESUME

Les relations de Cross et de Ree-Eyring décrivent de façon très satisfaisante les courbes d'écoulement des solutions de deux types de galactomannanes (gomme guar et caroube) dans un large domaine de concentration. On démontre que les paramètres η_0 (viscosité extrapolée à $\dot{\gamma} = 0$) et β (temps de relaxation de l'unité non-newtonienne de la relation Ree-Eyring) dépendent essentiellement de la viscosité réduite $C(\eta)$. Il est donc possible de prévoir les propriétés d'écoulement, en fixant la concentration, d'une solution d'un échantillon de galactomannane dont on connaît la viscosité intrinsèque $[\eta]$. Au-delà d'une viscosité réduite de 1,3 les enchevêtrements de chaînes ont une influence prépondérante sur ces propriétés, c'est ce qui explique le comportement non-newtonien et les viscosités apparentes élevées que l'on peut observer même à très basse concentration. Si la concentration en poids est remplacée par la concentration en chaînes principales on obtient les mêmes courbes maîtresses $\eta_{sp0} - C(\eta)$ et $\beta - C(\eta)$ pour les deux types de galactomannanes. Cette observation s'applique également aux propriétés viscoélastiques. L'ensemble de ces résultats ne permet pas de mettre en évidence un rôle éventuel de l'indice de polymolécularité.

SUMMARY

The flow curves of two type of galactomannans aqueous solutions (guar and locust bean gums) are well described with the Cross and Ree-Eyring equations. The parameters η_0 (zero shear viscosity) and β (relaxation time of the non-newtonian unit in the Ree-Eyring equation) are related to the reduced viscosity $C(\eta)$. It means that the flow properties can be predicted knowing the intrinsic viscosity $[\eta]$. Beyond a critical reduced viscosity ($C(\eta) = 1,3$), the macromolecular entanglements dominate flow properties. This effect explains the deviation from a newtonian behaviour and the high viscosities observed even at very low concentrations. By expressing concentration in terms of density of main chains the same master curves $\eta_{sp0} - C(\eta)$ and $\beta - C(\eta)$ are obtained for both galactomannans. This remark applies also for viscoelastic properties. These results do not permit to know the role of polydispersity on the rheological properties.

Parmi les modifications profondes qui affectent le mode de vie des habitants des pays développés, l'évolution des habitudes alimentaires est un phénomène important. Cette évolution se traduit notamment par une prise en charge croissante de la préparation des aliments par l'industrie : le passage d'un stade ménager ou artisanal à un stade industriel implique une connaissance beaucoup plus approfondie qu'auparavant des caractéristiques physiques des denrées alimentaires et en particulier de leurs propriétés rhéologiques. Toute une catégorie d'additifs nommés « agents de texture » est d'ailleurs spécifiquement destinée à modifier le comportement rhéologique de certains aliments. Ces agents de texture, qui peuvent être épaississants et/ou gélifiants, sont des macromolécules naturelles ou modifiées. Le travail entrepris a consisté à établir des relations entre les caractéristiques

téristiques macromoléculaires d'une famille d'épaississants alimentaires, les galactomannanes, et leurs propriétés rhéologiques en solution.

I. MATERIEL

I.1. Généralités

Les galactomannanes sont des composés glucidiques macromoléculaires extraits de l'albumen de graines de légumineuses. Les graines de caroubier, arbuste du littoral méditerranéen, fournissent la caroube et celles du guar, plante herbacée cultivée aux U.S.A., en Inde et au Pakistan, la gomme guar. Les solutions aqueuses de galactomannanes ne gélifient pas mais donnent, même à faible concentration, 0,5 % par exemple, des solutions de très forte viscosité : on les emploie donc largement en industrie alimentaire pour leurs remarquables propriétés épaississantes.

(1) Adresse actuelle : Institut national de la Recherche agronomique, Centre de recherches agroalimentaires, 44072 Nantes Cedex.

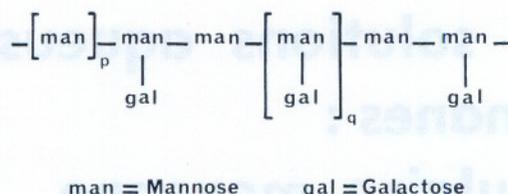


Fig. 1. — Structure chimique des galactomannanes
Représentation schématique d'une portion de chaîne

I.2. Caractéristiques macromoléculaires

Les galactomannanes sont constitués de chaînes linéaires de mannose liées en β (1 \rightarrow 4) et de groupes latéraux d'une seule unité galactose liée en α (1 \rightarrow 6) (fig. 1). La proportion de substituants galactose par unité mannose est, en moyenne, de 1/2 pour la gomme guar et de 1/4 pour la caroube. La répartition du galactose le long de la chaîne mannane est irrégulière : certaines portions de chaîne peuvent être « lisses », c'est-à-dire sans substituants galactose, tandis que d'autres peuvent être « touffues » car totalement branchées (Courtois et Le Dizet, 1970). Après purification par précipitation à l'alcool la teneur en galactomannanes des produits utilisés était supérieure à 99 %. S'agissant de macromolécules naturelles, on doit s'attendre à une très large répartition de masse moléculaire, c'est-à-dire à des valeurs élevées, et variables d'un échantillon à l'autre, du degré de polymolécularité. Le degré de polymérisation moyen en nombre (\overline{DP}_n) et en poids (\overline{DP}_w) de la chaîne principale, ainsi que la viscosité intrinsèque (η) de chaque échantillon, ont donc été déterminés (tableau I).

Le degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n est obtenu par dosage de la fonction réductrice pseudo-aldéhydrique de chaque chaîne par la méthode au chlorite mise au point par Launer et Tomimatsu

TABLEAU I
Caractéristiques des échantillons utilisés

Echantillon	(η) (ml/g)	\overline{DP}_w	\overline{DP}_n	$I = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n}$
G 1	230	1 560 (1)	150	10
G 2	290	2 140 (1)	200	11
G 3	360	2 840 (1)	220	13
G 4	380	2 800 (1)	190	15
G 5	675	4 940 (1)	350	14
G 6	1 000	7 000 (1)	470	15
L 1	770	5 400 (2)	200	27
L 2	930	6 600 (2)	100	65
L 3	1 010	7 160 (2)	140	52
L 4	1 120	7 900 (2)	260	30
L 5	1 000	6 815 (1)	1 480	5

Symboles : G gomme guar
L. caroube

Méthodes employées pour la détermination de \overline{DP}_w :

(1) diffusion de la lumière.
(2) viscosité (relation (1)).

(1959) et adaptée aux galactomannanes par Hui (Hui - 1962 et Hui et Neukom - 1964). Le degré de polymérisation moyen en poids \overline{DP}_w a été évalué directement pour quelques échantillons par diffusion de la lumière. A partir de ces résultats une relation de Mark-Houwink entre \overline{DP}_w et (η) a été établie (Doublie, 1975) :

$$(\eta) = 0,168 \overline{DP}_w^{0,98} \quad ((\eta) \text{ en ml/g}) \quad \text{Equation 1}$$

L'emploi dans cette relation du degré de polymérisation moyen de la chaîne principale, au lieu de la masse moléculaire moyenne se rapportant à l'ensemble de la macromolécule, permet d'utiliser la même relation aussi bien pour la caroube que pour la gomme guar. La valeur de l'exposant est voisine de 1, ce qui pourrait indiquer que les galactomannanes en solution possèdent une rigidité assez élevée en milieu aqueux et ont donc probablement une configuration étendue. Une interprétation analogue a été proposée pour des dérivés de la cellulose (Landel et al. 1957, Brown et al. 1963, Brown 1966) qui présentent certaines analogies de structure avec les galactomannanes.

II. PROPRIÉTÉS D'ÉCOULEMENT DES SOLUTIONS AQUEUSES DE GALACTOMANNANES

II.1. Description des courbes d'écoulement

La plupart des mesures ont été effectuées avec le viscosimètre cône-plan Ferranti-Shirley et quelques mesures complémentaires à faible vitesse de cisaillement avec le viscosimètre à cylindres coaxiaux Rotovisko RV 1, équipé du système à double cisaillement. Le domaine de vitesses généralement utilisé était compris entre 1 et 10^4 s^{-1} ; l'allure des courbes obtenues est nettement non-newtonienne même aux très faibles concentrations, par exemple dès 0,15 % (voir fig. 2). La relation empirique en puissance, qui est fréquemment employée, ne convient pas pour décrire les résultats à toutes les concentrations et, en outre, elle perd toute signification aux vitesses de cisaillement extrêmes. C'est pourquoi nous avons recherché, parmi les très nombreuses équations proposées pour décrire le type de courbes représenté sur la figure 2, celles qui ne présentaient pas les deux inconvénients précédemment cités, tout en étant suffisamment simples pour que le calcul de leurs paramètres par ajustement entre valeurs expérimentales et calculées soit possible. Ces critères, ainsi que l'étude publiée par Cramer et Marchello (1968 a, b) nous ont conduit à retenir deux modèles, celui de Ree-Eyring (1958) et celui de Cross (1965) :

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{\text{Argsh } \beta \dot{\gamma}}{\beta \dot{\gamma}}, \quad \text{équation de Ree-Eyring.} \quad \text{Equation 2}$$

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^m}, \quad \text{équation de Cross.} \quad \text{Equation 3}$$

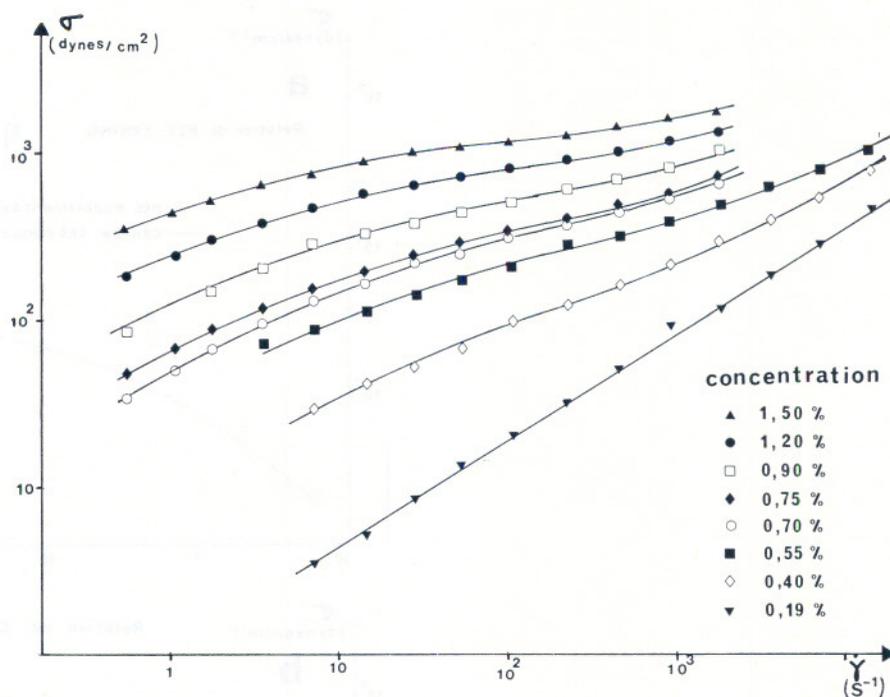


Fig. 2. — Courbes d'écoulement de solutions de gomme guar à différentes concentrations (échantillon G 6 — température 20 °C).

η_0, η_∞ : viscosités newtoniennes aux faibles et hautes vitesses de cisaillement, respectivement.

β : temps de relaxation de l'unité d'écoulement non-newtonienne du modèle de Ree-Eyring.

λ : temps de relaxation qui correspondrait à la formation de liaisons entre macromolécules (Cross - 1965).

m : nombre sans dimension qui serait fonction de l'indice de polymolécularité dans le cas des polymères fondus (Cross - 1969).

Afin de trouver les valeurs des paramètres des équations 2 et 3 qui donnent le meilleur ajustement des courbes calculées aux résultats expérimentaux, nous avons utilisé une méthode des moindres carrés. Une méthode analogue a été employée par Niebergall et al. (1971) dans le cas de l'équation de Shangraw (Shangraw et al. 1961). La fonction $f(\dot{\gamma}) = \eta$ est calculée afin que le carré moyen des écarts relatifs S , défini ci-dessous, soit minimum :

$$S = \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{\eta_i - \eta_i^*}{\eta_i} \right)^2 \quad \text{Equation 4}$$

N : nombre de points expérimentaux

η_i : viscosité apparente déterminée à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_i$

η_i^* : viscosité apparente calculée à l'aide de l'équation de Ree-Eyring ou de Cross.

Le détail de la méthode de calcul, qui se ramène à la résolution réitérée d'un système d'équations

linéaires, est donné en annexe. Les calculs sont réalisés jusqu'à ce que l'écart relatif entre les valeurs de S obtenues à la $n^{\text{ième}}$ et la $(n + 1)^{\text{ième}}$ itération soit inférieur à 1 ‰, ce qui est déjà au-delà de la précision expérimentale. Le degré d'ajustement est évalué par l'écart relatif moyen (ERM) défini ainsi :

$$\text{ERM} = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{\eta_i - \eta_i^*}{\eta_i} \right)^2}{N}} \quad \text{Equation 5}$$

La figure 3 permet de constater que le degré d'ajustement obtenu avec l'une ou l'autre équation est excellent. D'une manière générale, les valeurs de l'indice ERM sont de l'ordre de 4 % avec l'équation de Cross (4 paramètres), et de 6 % avec l'équation de Ree-Eyring (3 paramètres) ce qui, compte tenu d'une précision expérimentale d'environ 5 %, est tout à fait satisfaisant (Doublie et Launay, 1973, Doublie 1975).

Il n'a jamais été possible d'obtenir expérimentalement η_0 et η_∞ : ces viscosités sont donc des valeurs calculées par la méthode d'ajustement qui vient d'être décrite. Les viscosités spécifiques à vitesse nulle η_{spo} , déterminées à partir de η_0 dans le cas de l'équation de Ree-Eyring et dans le cas de l'équation de Cross sont comparées sur la figure 4 : on constate qu'il existe un écart systématique entre elles. Par contre, la comparaison des viscosités η_∞ n'a pas une grande signification car la précision de l'extrapolation est nécessairement mauvaise, la valeur de η_∞ ayant une faible influence sur la qualité de l'ajustement. L'ordre de grandeur de η_∞ est en général de

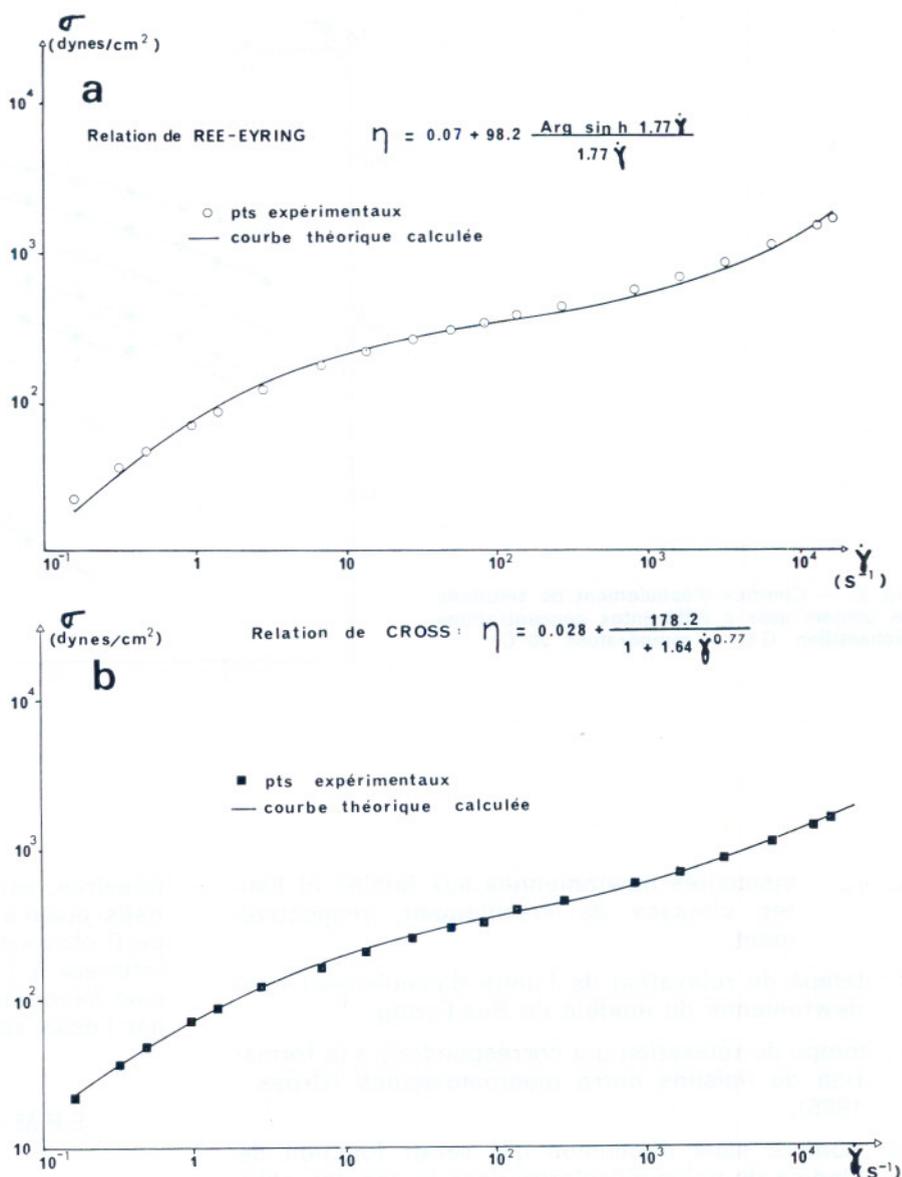


Fig. 3. — Exemple d'ajustement des équations de Cross et Ree-Eyring aux résultats expérimentaux (échantillon G 6 — concentration 0,75 %)

(a) Relation de Ree-Eyring (E.R.M. = 8 %)

(b) Relation de Cross (E.R.M. = 2,5 %)

l'ordre de la viscosité du solvant, ce qui est physiquement plausible ; cependant, l'équation de Cross fournit plus fréquemment que l'équation de Ree-Eyring des valeurs de η_{∞} qui ne sont pas admissibles. Cet élément, auquel il faut ajouter le fait qu'à résultat pratique équivalent il est préférable de recourir à l'équation la plus simple, nous a conduit à utiliser systématiquement l'équation de Ree-Eyring. En outre, les deux équations sont basées sur des considérations théoriques très différentes : influence de la vitesse de cisaillement sur l'équilibre enchevêtrement - désenchevêtrement de macromolécules pour celle de Cross, application aux phénomènes d'écoulement de la théorie des vitesses absolues de réaction de Eyring pour celle de Ree-Eyring. On peut estimer que la validité assez générale de cette théo-

rie est un élément supplémentaire en faveur de cette dernière équation.

II.2. Influence de la concentration et de la masse moléculaire

On peut voir sur les figures 2 et 4 que la concentration a une influence considérable sur la viscosité apparente des solutions de galactomannanes, et en particulier sur η_0 . Les différentes courbes η_{sp}/C - concentration peuvent être superposées sur une même courbe maîtresse si l'on utilise la concentration réduite $C(\eta)$; cette réduction s'applique aussi bien aux échantillons de gomme guar que de caroube, indépendamment de la valeur de l'indice de polymé-

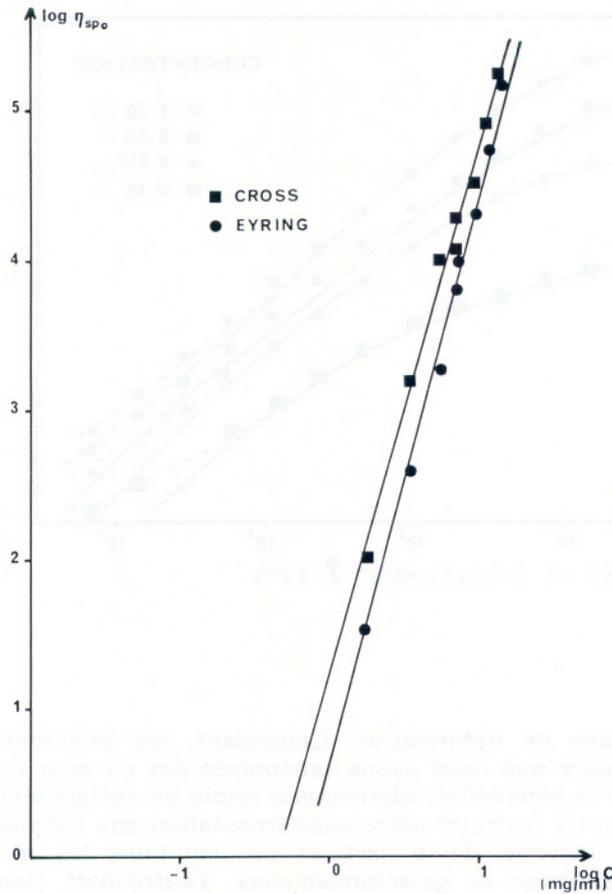


Fig. 4. — Comparaison à différentes concentrations des valeurs extrapolées à vitesse nulle η_{spo} obtenues avec les équations 2 et 3.

(échantillon G 6 — température : 20 °C)

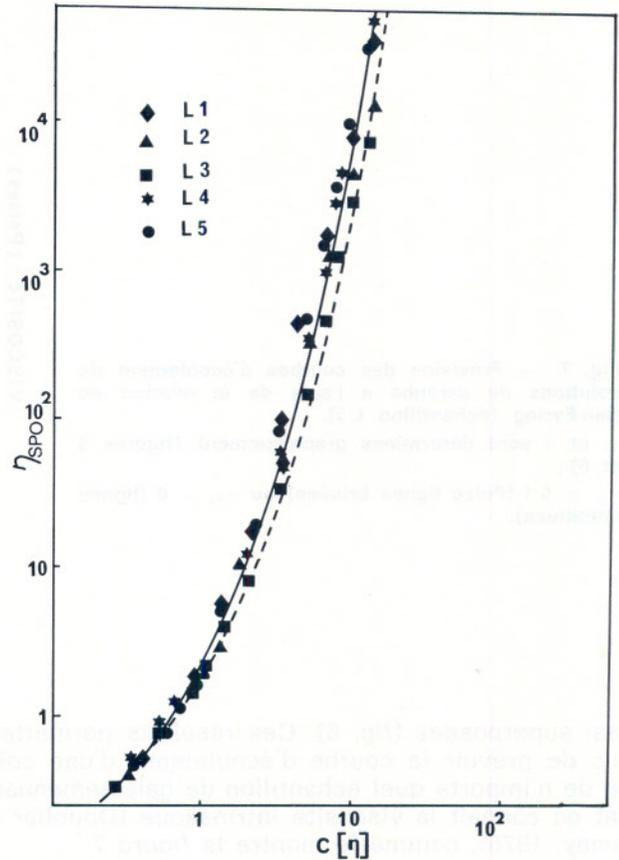


Fig. 5. — Variation de la viscosité spécifique η_{spo} en fonction de la concentration réduite $C(\eta)$. (Points expérimentaux et trait plein : caroube ; trait pointillé : gomme guar).

lécularité (figure 5). Ce type de réduction est assez fréquemment employé pour les solutions de polymères synthétiques (Dreval et al. 1973, Simha et Utracki 1973, Klein et Kulicke 1976). La courbe de la figure 5 se décompose, en première approximation, en deux zones linéaires et l'on peut écrire :

$$\eta_{spo} = K (C(\eta))^a \quad \text{Equation 6}$$

avec $a \approx 1,2$ pour $C(\eta) < 1,3$

et $a \approx 3,5$ pour $C(\eta) > 1,3$

On est donc conduit à admettre qu'à partir de $C(\eta) = 1,3$ il y a formation d'enchevêtrements entre macromolécules (Porter et Johnson - 1965) et que concentration et degré de polymérisation ont un rôle équivalent sur la densité d'enchevêtrements. Compte-tenu des valeurs relativement élevées de la viscosité intrinsèque, cette transition se produit pour de très faibles concentrations, généralement inférieures à 0,15 % ; ceci explique que des solutions diluées de galactomannanes aient un comportement nettement non newtonien.

Les courbes de variation du temps de relaxation β en fonction de la concentration réduite sont elles

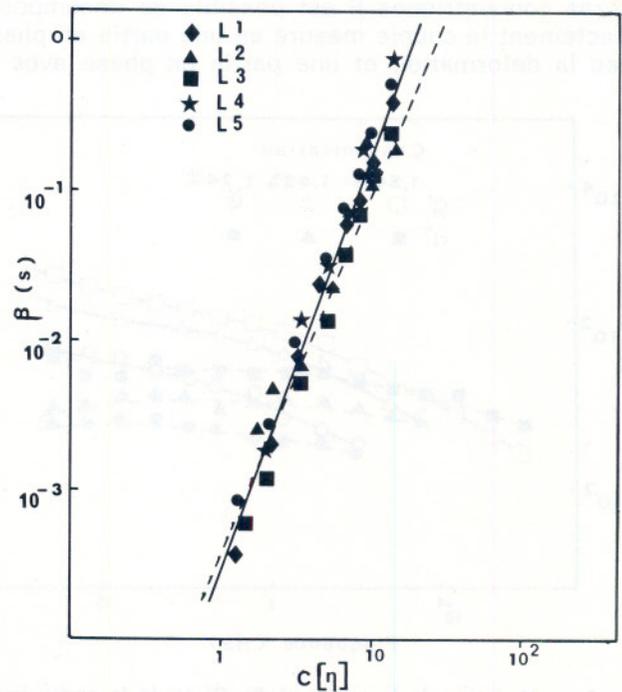
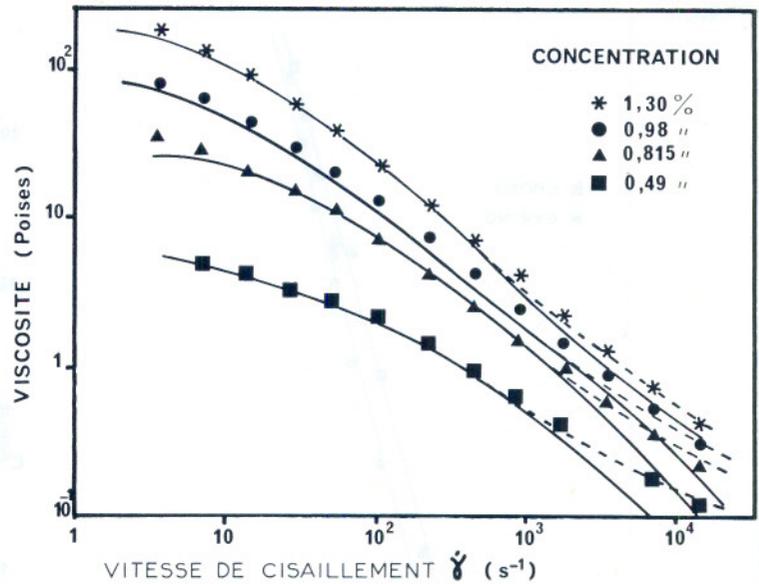


Fig. 6. — Variation du temps de relaxation β en fonction de la concentration réduite $C(\eta)$ (légende identique à celle de la figure 5).

Fig. 7. — Prédiction des courbes d'écoulement de solutions de caroube à l'aide de la relation de Ree-Eyring (échantillon L5).

η_0 et β sont déterminés graphiquement (figures 5 et 6);

$\eta_\infty = 0,1$ (Poise lignes brisées) ou $\eta_\infty = 0$ (lignes continues).



aussi superposées (fig. 6). Ces résultats permettent donc de prévoir la courbe d'écoulement d'une solution de n'importe quel échantillon de galactomannane dont on connaît la viscosité intrinsèque (Doublier et Launay, 1976), comme le montre la figure 7.

III. COMPORTEMENT EN REGIME HARMONIQUE

L'appareil utilisé est la balance-rhéomètre Contraves (système Kepes). Grâce au dispositif à hémisphères concentriques il est possible de décomposer directement le couple mesuré en une partie en phase avec la déformation et une partie en phase avec la

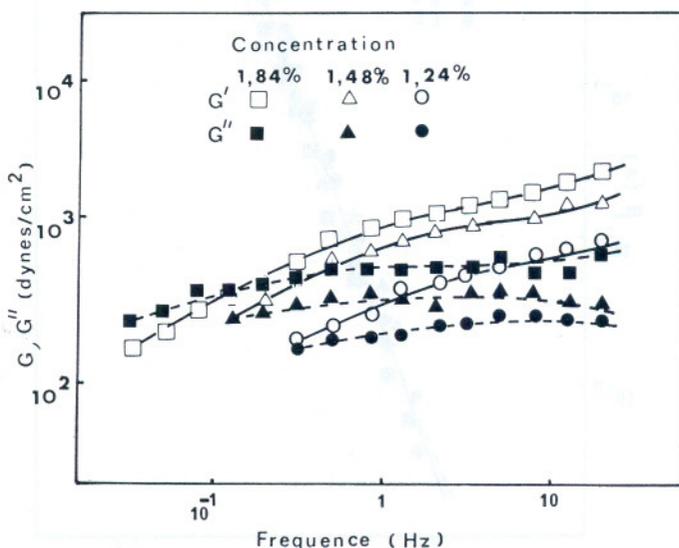


Fig. 8. — Variation de la partie réelle G' et de la partie imaginaire G'' du module complexe en fonction de la fréquence à différentes concentrations (échantillons G6 — température: 5°C).

vitesse de déformation. Cependant, les problèmes majeurs que nous avons rencontrés ont eu pour origine la sensibilité relativement faible de cet appareil, ce qui a restreint notre expérimentation aux fréquences élevées, d'une part, et aux solutions les plus concentrées en galactomannanes, d'autre part. Dans le domaine étudié les propriétés sont viscoélastiques linéaires. Un exemple de variation du module complexe en fonction de la fréquence est représenté figure 8: on constate toujours l'existence d'un point d'intersection $G' = G''$, point qui correspondrait selon Ferry (1970) à l'apparition du plateau élastique. Un deuxième point d'intersection à des fréquences plus élevées définit la largeur de ce plateau qui serait fonction de la densité d'enchevêtrements. Cependant, comme les mesures sont limitées à 20 Hz, il ne nous a pas été possible de déterminer cette largeur. Cette observation confirme toutefois le rôle important joué par les enchevêtrements de chaînes macromoléculaires dans le cas des solutions peu concentrées de galactomannanes.

IV. INTERPRETATIONS ET CONCLUSION

Les figures 5 et 6 montrent que l'on obtient des courbes maîtresses légèrement différentes pour les solutions de gomme guar et de caroube. Cet écart disparaît si la concentration en poids est remplacée par la concentration en chaînes principales de mannanes; en effet la caroube possède, en moyenne, moins de groupements latéraux galactose que la gomme guar. Cette conclusion s'applique également au comportement viscoélastique qui est quasiment identique pour les deux types de macromolécules si, là encore, on considère la concentration en chaînes principales mannanes (fig. 9). Le degré de substitution

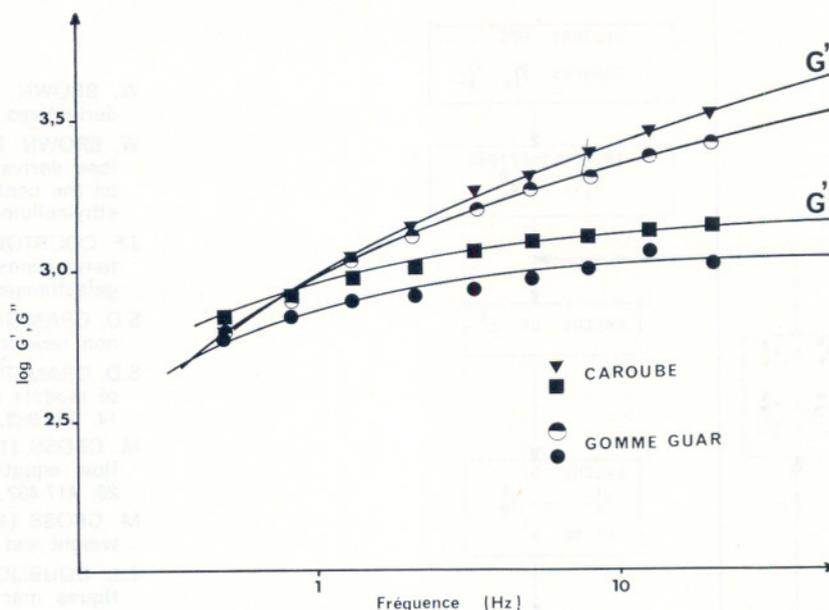


Fig. 9. — Comparaison des propriétés visco-élastiques de solution de caroube (L5) et de gomme guar (G6). La densité en chaînes mannanes de la solution de caroube est supérieure de 10 % à celle de la solution de gomme guar. On démontre que la différence constatée sur cette figure correspond à cet écart (Doublier, 1975).

de la chaîne mannane par la galactose ne semble donc pas intervenir au niveau des propriétés rhéologiques de ces macromolécules en solution dans l'eau.

Propriétés d'écoulement et comportement visco-élastique sont entièrement déterminés, au moins en première approximation, par la densité d'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires. Ces enchevêtrements jouent un rôle important même aux faibles concentrations, ce qui est en faveur de l'hypothèse d'une configuration très étendue des chaînes en solution. Les interactions entre chaînes restent cependant faibles, puisque les galactomananes ne donnent pas de gels à eux seuls. D'un point de vue pratique il est intéressant de noter que l'emploi des courbes maîtresses représentées sur les figures 5 et 6 permet de prévoir ce que sera la courbe d'écoulement d'une solution d'un galactomannane à partir de la valeur de (η), quelle que soit la concentration.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence une influence, sur les propriétés rhéologiques, de l'indice de polymolécularité I des échantillons étudiés. Il faut cependant remarquer que les valeurs de I sont extrêmement élevées (cf tableau 1), ce qui est normal pour un polymère naturel. Seuls des travaux portant sur des échantillons fractionnés de degré de branchement connu pourront peut-être éclaircir ce point.

ANNEXE

CALCUL DES PARAMETRES DES EQUATIONS 2 ET 3

La viscosité calculée η_i^* est écrite sous la forme :

$$\eta_i^* = f(a_1, a_2, \dots, a_m, \dot{\gamma}_i)$$

a_1, a_2, \dots, a_m étant les paramètres ajustables du modèle choisi.

Trouver les valeurs de a_1, a_2, \dots, a_m qui minimisent S revient à écrire :

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = \frac{\partial S}{\partial a_2} = \dots = \frac{\partial S}{\partial a_j} = \dots = \frac{\partial S}{\partial a_m} = 0 \quad \text{Equation 7}$$

Le système des m équations précédentes est linéarisé en employant des développements limités de Taylor :

$$\eta_i^* = \eta_i^0 + \sum_{k=1}^{k=m} \frac{\partial \eta_i}{\partial a_k} \Delta a_k \quad \text{Equation 8}$$

avec $\Delta a_k = a_k - a_k^0$

l'indice « 0 » correspond à des valeurs numériques approchées des paramètres ajustables.

comme :

$$\frac{\partial S}{\partial a_j} = \sum_{i=1}^N 2 \omega (\eta_i - \eta_i^*) \frac{\partial \eta_i^0}{\partial a_j}, \quad \text{avec } \omega = \frac{1}{\eta_i^2}$$

on obtient :

$$\frac{\partial S}{\partial a_j} = \sum_{i=1}^N 2 \omega \left[\eta_i - \sum_{k=1}^m \frac{\partial \eta_i}{\partial a_k} \Delta a_k - \eta_i^0 \right] \frac{\partial \eta_i^0}{\partial a_j} = 0 \quad \text{Equation 9}$$

Il s'agit d'un système de m équations linéaires à m inconnues que l'on peut écrire sous forme matricielle :

$$B \times \Delta A = V \quad \text{Equation 10}$$

avec

$$b_{jk} = \sum_{i=1}^N 2 \omega \frac{\partial \eta_i^0}{\partial a_j} \frac{\partial \eta_i}{\partial a_k}$$

$$\Delta a_k = a_k - a_k^0$$

$$v_j = \sum_{i=1}^N 2 \omega (\eta_i - \eta_i^0) \frac{\partial \eta_i^0}{\partial a_j}$$

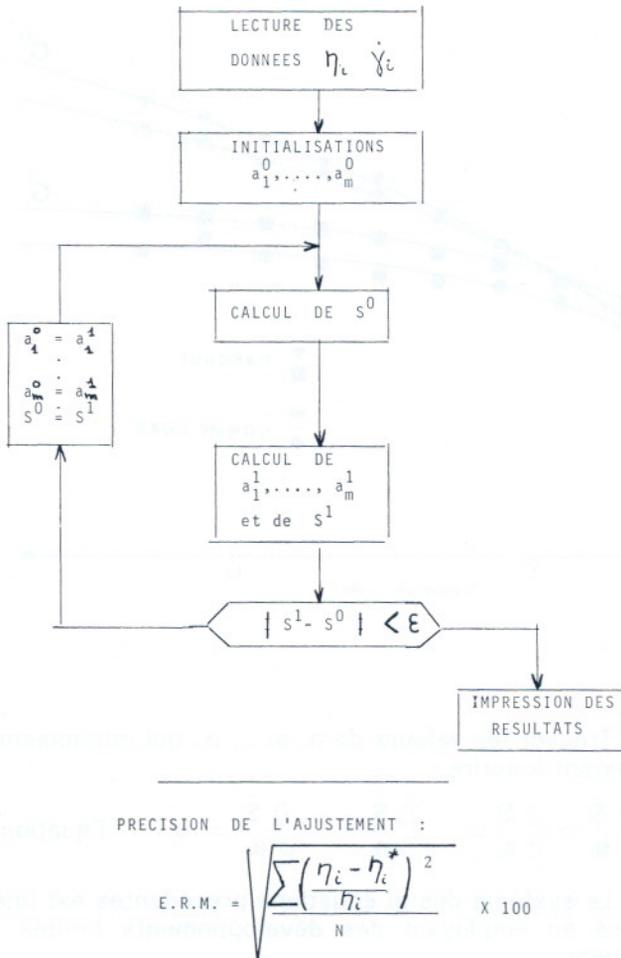


Fig. 10. — Organigramme du programme de calcul des paramètres des relations de Cross et Ree-Eyring

La résolution de ce système fournit une deuxième approximation de la valeur des paramètres ajustables :

$$a_k^1 = a_k^0 + \Delta a_k$$

On peut ainsi calculer une nouvelle valeur de la somme des carrés des écarts relatifs S_1 :

$$S_1 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\eta_i - \eta_i^1}{\eta_i} \right)^2$$

La procédure est réitérée jusqu'à ce que le critère de convergence choisi soit satisfait. Il est indispensable de disposer d'un ordinateur pour mener à bien ce calcul et l'organigramme du programme est schématisé sur la figure 10.

BIBLIOGRAPHIE

- W. BROWN (1966) — The configuration of cellulose and its derivatives in solution — Tappi (London), 49, 366-373.
- W. BROWN, D. HENLEY, T. OHMAN (1963) — Studies on cellulose derivatives. II The influence of solvent and temperature on the configuration and hydrodynamic behaviour on hydroxyethylcellulose in dilute solution. Makromol. Chem., 64, 49-67.
- J.F. COURTOIS, P. LE DIZET (1970) — Recherches sur les galactomannanes. VI. Action de quelques mannanases sur divers galactomannanes — Bull. Soc. Chim. Biol., 52, 15-22.
- S.D. CRAMER, J.M. MARCHELLO (1968a) — Procedure for fitting non newtonian viscosity data — A.I.C.H.E. j., 14, 814-815.
- S.D. CRAMER, J.M. MARCHELLO (1968b) — Numerical evaluation of models describing non newtonian behavior — A.I.C.H.E. j., 14, 980-983.
- M. CROSS (1965) — Rheology of non newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems — J. Colloid. Sci., 20, 417-437.
- M. CROSS (1969) — Polymer rheology: influence of molecular weight and polydispersity — J. Appl. polymer Sci., 13, 765-774.
- J.L. DOUBLIER (1975) — Propriétés rhéologiques et caractéristiques macromoléculaires de solutions aqueuses de galactomannanes — Thèse de Docteur-Ingénieur, n° CNRS AO 10.919, Université Paris VI.
- J.L. DOUBLIER, B. LAUNAY (1973) — Propriétés rhéologiques de solutions de gomme guar — Dechema Monographien, 77, 197-210.
- J.L. DOUBLIER, B. LAUNAY (1976) — Rheological properties of galactomannans in aqueous solution, effect of concentration and molecular weight. Proceedings of the VIth International Congress of Rheology, Gothenburg, p. 532-533.
- V.E. DREVAL, Y. Ya MALKIN, G.O. BOTVINNIK (1973) — Approach to generalization of concentration dependence of zero-shear viscosity in polymer solutions — J. Polymer Sci — Polymer Physics Ed. 11, 1055-1076.
- J.D. FERRY (1970) — Viscoelastic properties of polymers — 2^e édition — John Wiley and Sons, Inc. N.Y.
- P.A. HUI (1962) — Untersuchungen an galaktomannanen — Thesis, Swiss Federal Institute of Technology — Zürich.
- P.A. HUI, H. NEUKOM (1964) — Some properties of galactomannans - Tappi 47, 39-42.
- J. KLEIN et W.M. KULICKE (1976) — Rheologische untersuchungen zur struktur hochmolekularer Polyacrylamide in wässrigen und nichwässrigen lösungen — teil 1: Fließkurven mässig konzentrierter lösungen — Rheol. Acta, 15, 558-567.
- R.F. LANDEL, J.W. BERGE, J.D. FERRY (1957) — Viscosities of concentrated solutions. VI. Cellulose tributyrate — J. Colloid Sci., 3, 457-471.
- H.F. LAUNER, Y. TOMIMATSU (1959) — Stoichiometry of chlorite aldehyde reactions. Anal. Chem., 31, 1385-1390.
- P.J. NIEBERGALL, R.L. SCHNAARE, E.T. SUGITA (1971) — Non linear regression applied to non newtonian flow — J. Pharmac. Sci., 60, 1393-1402.
- R.S. PORTER, J.F. JOHNSON (1965) — The entanglement concept in polymer systems — Chem. Rev., 66, 1-27.
- T. REE, H. EYRING (1958) — The relaxation theory of transport phenomena — in « Rheology - theory and applications ». EIRICH F.R. Ed. Academic Press — N.Y. — Volume 2, p. 83-144.
- R. SHANGRAW, W. GRIM, A.M. MATTOCKS (1961) — An equation for non newtonian flow — Trans. Soc. Rheol., 5, 247-260.
- R. SIMHA, L.A. UTRACKI (1973) — The viscosity of concentrated polymer solutions: corresponding states principle — Rheol. Acta, 12, 455-464.

Rhéologie des systèmes dispersés concentrés et principe d'énergie dissipée minimum* :

Application à la caractérisation de ces systèmes

par D. QUEMADA, (Laboratoire de Biorhéologie, T. 33/34, Université Paris 7)

RESUME

Dans une première partie, limitée au comportement newtonien des milieux dispersés concentrés, une relation viscosité-concentration $\eta(c)$ est déduite d'un principe d'énergie minimum, puis confrontée à différents résultats théoriques et expérimentaux, et montre un accord satisfaisant jusqu'à la concentration (maximum) de transition type liquide-solide. Dans une deuxième partie, l'extension de cette relation au domaine non-newtonien et son application à la caractérisation des matériaux est abordée.

SUMMARY

In the first part, which is limited to Newtonian behaviour in concentrated disperse media, a relationship between viscosity and concentration $\eta(c)$ is developed from a principle of minimal energy. This relationship is then compared to several theoretical and experimental results and satisfactory agreement is shown up to packing concentration, similar to a liquid-solid transition. In the second part, this relationship is extended to the non-Newtonian range and its application to the characterization of materials.

1. INTRODUCTION

Une grande partie des études des écoulements de milieux dispersés concentrés repose sur l'hypothèse d'une distribution uniforme de la concentration volumique c . Partant d'une relation viscosité-concentration, $\eta(c)$ — et plus généralement de $\eta(c, \dot{\gamma})$ (où

$\dot{\gamma}$ est le cisaillement de la vitesse, $\left| \frac{dv}{dr} \right|$) — plus ou

moins empiriques, le profil de vitesse $v(r)$ — nous limiterons ici, pour simplifier, aux écoulements dans les tubes cylindriques de rayon R , mais ce qui suit s'applique aux écoulements viscosimétriques simples [12]¹ — est alors obtenu à l'aide de l'équation de Navier-Stokes. Dans le cas présent, on obtient évidemment un profil parabolique.

Néanmoins, dans le cas des milieux concentrés, de telles solutions $c = C^c$ et $v(r)$ parabolique (i) sont critiquables puisque l'équation $\eta = \eta(c)$ (et a fortiori $\eta(c, \dot{\gamma})$) ne sont pas connues et (ii) ne sont pas vérifiées par l'expérience qui montre un profil $c(r)$

non-uniforme, et un profil de vitesse aplati. On observe [1], en effet, des écoulements diphasiques, avec, par ex., une région riche en particules, au voisinage de l'axe (« noyau » central) et une région pauvre en particules, au voisinage des parois (zone marginale ou couche périphérique), associées à un profil $v(r)$ aplati au centre (noyau central plus visqueux); d'autres structures diphasiques sont possibles (comme le « pincement tubulaire » [2], lorsque les effets d'inertie associés aux particules deviennent importants).

Finalement, il semble naturel de rechercher une solution simultanée pour $c(r)$ et $v(r)$. Cette solution doit résulter du couplage existant entre le fluide suspendant et les « particules » suspendues : une modification de l'écoulement entraîne des déplacements des particules, donc des changements dans $c(r)$ et, finalement, à travers la variation correspondante de $\eta(c)$, une nouvelle modification de l'écoulement. En régime stationnaire, on doit donc s'attendre à une interdépendance étroite entre la forme de $\eta(c)$ et les conditions d'écoulement.

Une approche d'une telle solution auto-cohérente — « self-consistent » — va être développée ici, qui permet de préciser pour les milieux newtoniens la forme de la relation $\eta(c)$ et de la généraliser au cas non-newtonien.

* Communication présentée au Colloque du Groupe Français de Rhéologie, le 9 décembre 1976.

1. Les chiffres entre crochets [] renvoient à la bibliographie en fin d'article.

2. FORMULATION GENERALE

a/ **Nature de l'écoulement** : On se limite ici aux écoulements dans les tubes cylindriques définis par les composantes de vitesses

$$v_r = v_\theta = 0, v_z = v(r), 0 \leq r \leq R$$

b/ **Principe d'énergie dissipée minimum** : Des principes d'extremum pour le taux d'énergie dissipée

$\mathcal{D} = \int_0^R \eta v'^2 2\pi r dr$ — où $v' = dv/dr$, $\eta = \eta(c) = \eta[c(r)]$ — sont bien établis, à la fois pour les fluides homogènes [3] et pour les suspensions ou les émulsions [4]. Une formulation plus générale, s'appuyant sur la minimisation de la production d'entropie a été proposée [12].

c/ **Contraintes imposées aux fonctions $v(r)$ et $c(r)$** : Les prescriptions concernant l'écoulement se traduisent ici par différentes contraintes imposées aux fonctions inconnues $v(r)$ et $c(r)$: (i) débits de fluide et de particules $Q_f = \int_0^R (1-c) v 2\pi r dr$ et

$Q_p = \int_0^R c v 2\pi r dr$; (ii) concentration moyenne des

particules dans le conduit $c_t = (\pi R^2)^{-1} \int_0^R c 2\pi r dr$;

(iii) limites inférieure c_w et supérieure c_s de la concentration, $c_w \leq c(r) \leq c_s$, dans l'intervalle $0 \leq r \leq R$. A l'aide d'une fonction inconnue additionnelle, $\psi(r)$, cette dernière contrainte peut être écrite sous la forme $\psi^2 = (c_s - c)(c - c_w)$, couramment utilisée en théorie du contrôle optimal [5].

d/ **Optimisation de l'énergie dissipée** : En supposant l'existence d'une relation $\eta = \eta(c, v')$, la minimisation de \mathcal{D} est effectuée en utilisant la méthode variationnelle. Elle conduit à des équations d'Euler-Lagrange gouvernant les solutions extrémales recherchées $v(r)$ et $c(r)$. Cependant, dans de nombreux cas, ces extrémales peuvent pénétrer dans les domaines interdits (Δ), définis par les contraintes. La solution du problème est donc une « trajectoire optimale » composée de morceaux d'extrémales et de morceaux de la limite de (Δ). En utilisant les multiplicateurs de Lagrange $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ et $\Lambda(r)$, on doit avoir $\delta \int \mathcal{L} dr = 0$, pour la fonctionnelle

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[r; f_i, f'_i] &\equiv \mathcal{L}[r; v, v'; c, c'; \psi, \psi'] \\ &= r(\eta v'^2 + \Gamma(c, v) + \Lambda(r)[\psi^2 - (c_s - c)(c - c_w)]) \end{aligned}$$

$$\text{où } f'_i = \frac{df_i}{dr} \quad \text{et } \Gamma(c, v) = \lambda_1(1-c)v + \lambda_2 cv + \lambda_3 c$$

e/ **Equations d'Euler-Lagrange** : En supposant, dans une première étape, un comportement newtonien, les équations d'Euler s'écrivent :

$$(1) \begin{cases} (2r\eta v')' = r \frac{d\Gamma}{dv} \\ 0 = r \left(v'^3 \frac{\partial \eta}{\partial c} + \frac{\partial \Gamma}{\partial c} + \Lambda(r)[2c - (c_s + c_w)] \right) \\ 0 = 2\Lambda\psi. \end{cases}$$

(1c) donne un morceau d'extrémale quand $\Lambda \equiv 0$, ψ arbitraire, et un morceau de la limite de (Δ) quand $\Lambda \neq 0$, $\psi = 0$ (c'est-à-dire $c = c_s$ ou $c = c_w$). On peut montrer [12] que (1a) et (1b) sont des généralisations des équations de Navier-Stokes et de Fick.

La résolution du système (1) pour $v(r)$ et $c(r)$ exige la donnée de la relation $\eta(c)$ [ou $\eta(c, \dot{\gamma})^*$]. Quelques travaux antérieurs [6, 7, 8], basés sur le même principe variationnel, ont utilisé les relations d'Einstein pour $\eta(c)$ ou de Casson pour $\eta(c, \dot{\gamma})$; mais il n'ont pas conduit à des résultats en bon accord avec les données expérimentales, notamment pour le profil $c(r)$.

f/ **Description approchée du système** : On se limitera, dans une première étape, aux milieux newtoniens : $\eta = \eta(c)$. A forte concentration, la relation

$\eta(c)$ est inconnue mais on observe un profil $c(r)$, quasi-rectangulaire [9] : le choix d'un tel profil semble alors contenir moins d'arbitraire que le choix de la relation $\eta(c)$.

Prenant comme modèle, un profil rectangulaire $c = c_s$ pour $0 \leq r \leq \beta R$ et $c = c_w$ pour $\beta R \leq r \leq R$, les équations d'Euler contiennent alors les inconnues $v(r)$ d'une part, et d'autre part la fonctionnelle $\eta(c)$. L'équation (1a) redonne l'écoulement diphasique classique, dépendant de deux viscosités η_s et η_w (qu'on peut identifier à $\eta(c_s)$ et $\eta(c_w)$, respectivement). L'équation (1b), contient $\eta(c)$ et sa dérivée $\frac{d\eta}{dc}$ et, par conséquent, constitue une équation fonctionnelle pour $\eta(c)$.

Cependant, l'existence de la discontinuité en $r = \beta R$ entraîne, en plus de la condition de continuité des vitesses $\{v\} = 0$, les conditions de

* Lorsque les termes en $\frac{d\eta}{dv'}$ sont pris en compte.

Weierstrass-Erdman [5] au point de discontinuité ; ces conditions s'écrivent ici :

$$\{v\} = 0 ; \{\eta v'\} = 0 ; \{\eta v'^2 - \Gamma(c,v)\} = 0 \quad (2)$$

le symbole $\{ \}$ signifiant la différence des valeurs de part et d'autre de la discontinuité.

3. RELATION VISCOSITE-CONCENTRATION (comportement newtonien)

L'équation (1 b) peut être écrite en $r = \beta R$, pour chaque région $c = c_s$ et $c = c_w$. On peut alors éliminer $\Delta(\beta R)$ par addition, ce qui donne

$$\sum_i v_i'^2 \left(\frac{d\eta}{dc} \right)_i + A = 0 \quad (i = s \text{ ou } w) \quad (3)$$

$$\text{où } A = \sum_i \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c_i} \right)_{r=\beta R} = 2 [(\lambda_2 - \lambda_1) v_\beta + \lambda_3]$$

$$\text{avec } v_\beta = v_s(\beta R) = v_w(\beta R)$$

D'autre part, l'équation (2 c) s'écrit :

$$\{\eta v'^2\} = \frac{1}{2} A \{c\} \quad (4)$$

$$\text{puisque } \{\Gamma\} = [(\lambda_2 - \lambda_1) v_\beta + \lambda_3] \{c\} = \frac{1}{2} A \{c\}$$

En introduisant les fluidités relatives $\varphi_i = \frac{\eta_F}{\eta_i} = \varphi(c_i)$, η_F étant la viscosité du fluide suspendant, et en posant, d'après (2 b) $\tau_\beta = \eta_s v'_s = \eta_w v'_w$, on peut éliminer $\eta_F A / \tau_\beta$ entre les équations (3) et (4) :

$$\left(\frac{d\varphi}{dc} \right)_s + \left(\frac{d\varphi}{dc} \right)_w = \frac{2}{c_s - c_w} (\varphi_s - \varphi_w) \quad (5)$$

Dans la limite $c_w \rightarrow 0$, (5) devient (en omettant l'indice s) :

$$\frac{d\varphi}{dc} - k_0 + \frac{2}{c} (1 - \varphi) = 0 \quad (5 a)$$

où le paramètre $k_0 = - \left(\frac{d\varphi}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}$ peut être obtenu à partir des déterminations théoriques dans le cas de très grande dilution. (Par ex., $k_0 = k_E = 2,5$, le coefficient d'Einstein pour les sphères rigides non chargées. A plus forte concentration, il semble que ce coefficient prenne des valeurs comprises entre 2.7 et 3.0 environ). L'intégration de (5 a) est immédiate :

$$\varphi = 1 - k_0 c + K c^2 \quad (6)$$

La constante d'intégration K , peut, avec k_0 éventuellement, être déterminée empiriquement. Il semble néanmoins préférable de relier K et k_0 par une relation à caractère général. Une telle relation peut être trouvée dans la limite de φ lorsque $c \rightarrow c_m$, c_m étant la concentration d'entassement maximum (qui rend le milieu rigide) $\varphi(c_m) = 0$. Si en plus on impose la

condition $\left(\frac{d\varphi}{dc} \right) \rightarrow 0$ quand $c \rightarrow c_m$ (condition satisfaite dans toutes les approches phénoménologiques), (6) prend la forme très simple :

$$\varphi = \left(1 - \frac{1}{2} k_0 c \right)^2 \quad (7)$$

$$\varphi = \left(1 - \frac{c}{c_m} \right)^2 \quad (7 a)$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_F} = \left(1 - \frac{1}{2} k_0 c \right)^{-2} \quad (8)$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{c}{c_m} \right)^{-2} \quad (8 a)$$

Remarquons que cette même relation (7) est obtenue directement pour $\varphi(c_w)$ dans la limite inverse, où $c_s \rightarrow c_m$ (avec $\varphi_s \rightarrow 0$ et $(d\varphi/dc)_s \rightarrow 0$), qui donne à la place de (5 a) (et en omettant l'indice w) :

$$\frac{d\varphi}{dc} = - \frac{2\varphi}{c_m - c}$$

d'où $\varphi = K'(c_m - c)^2$ qui, avec $\varphi(0) = 1$, redonne (7 a).

Plus généralement, pour c_s et c_w arbitraires, la relation (7) vérifie l'équation complète (5).

Les formes (7 a) et (8 a), pour $c \rightarrow c_m$, ont la forme classique des relations de transition de phase, avec un exposant critique égal à 2. Sans doute de manière préférable, cette limite $c \rightarrow c_m$ peut aussi être considérée comme une transition de percolation, et montre des concentrations critiques très voisines [10] [11].

La présente dérivation possède les caractéristiques principales suivantes :

(i) elle s'applique aux fortes concentrations, jusqu'à la concentration d'entassement maximum (et ce, en raison de l'approximation du profil $c(r)$, rectangulaire, d'autant mieux que la concentration est élevée) ;

(ii) elle relie, à travers $k_0 = \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0}$, la viscosité intrinsèque effective k_0 et la concentration maximum effective

$$c_m = \frac{2}{k_0} \quad (9)$$

4. COMPARAISON AVEC QUELQUES RESULTATS THEORIQUES OU EXPERIMENTAUX

Un assez bon accord aussi bien théorique qu'expérimental est obtenu pour les milieux dilués [13], [14]. Cet accord est montré par ailleurs [12]. On se limite ici au cas des milieux concentrés, pour lesquels on dispose de plusieurs relations $\eta(c)$ phénoménologiques ou empiriques, notamment les relations :

de Brinkman-Roscoe [21], [22]

$$\eta_r = (1 - c)^{-[\eta]}, ([\eta] = 2,5) \quad (10)$$

de Mooney [23]

$$\eta_r = \exp\left(\frac{k_m c}{1 - \lambda c}\right), ([\eta] = k_m) \quad (11)$$

de Krieger-Dougherty [24]

$$\eta_r = \left(1 - \frac{c}{p}\right)^{-p[\eta]} \quad (12)$$

et d'Eilers [25]

$$\eta_r = \left[1 - \frac{[\eta] c}{2(1 - bc)}\right]^2 \quad (13)$$

qui toutes trois comportent 2 paramètres indépendants, viscosité intrinsèque $[\eta]$ et concentration maximum. On peut remarquer que (8) est un cas particulier de (12), avec $p[\eta] = 2$, de même que de (13), avec $b = \frac{[\eta]}{2}$. La concentration maximum

$c_m = \lambda^{-1}$ dans (11) dépend du degré de polydispersité de la suspension. La limite de polydispersité totale (qui donne $c_m \rightarrow 1$) est implicitement contenue dans (10). En prenant en compte la formation des agrégats, Vand [17] et Roscoe [22] ont défini une *concentration effective* $c_{\text{eff}} = c(1 + a_1 c + a_2 c^2 + \dots)$ où les coefficients a_i dépendent du volume de fluide piégé dans les doublets, les triplets... [17, 27]. On peut alternativement définir une *viscosité intrinsèque effective* $k = k_0 c_{\text{eff}}/c$.

$$k \equiv k(c) = k_0(1 + a_1 c + a_2 c^2 + \dots) \quad (14)$$

Cette dépendance $k(c)$ a lieu principalement dans les milieux monodispersés ; les milieux polydispersés qui présentent une distribution de la taille des particules dans les agrégats, très voisine de la distribution globale, (et ce d'autant plus que la polydispersité est élevée), donnent $c_{\text{eff}} \neq c$.

La figure 1 compare les données expérimentales d'Eilers [25] [suspension polydispersée ($0,8 \leq a \leq 2,35 \mu$) de particules de bitume] et de Vand [17] [suspension monodispersée ($50 \leq a \leq 80 \mu$) de billes de verre] aux lois théoriques (11) et (8). Dans le premier cas, la loi (8), avec $k_0 = 2,545$, s'ajuste mieux que la loi (11) [avec $k_m = 2,5$ et $\lambda = 0,75$], et la concentration maximum (9) $c_m = 2/k_0 = 0,786$ est très proche de la valeur « expérimentale » $b^{-1} = 0,78$, obtenue avec la relation empirique (13) ; au contraire la concentration maximum $c_m = \lambda^{-1}$ dans (11) prend la valeur 1,33, inacceptable. Dans le second cas au contraire, on ne trouve pas de valeur de k_0 qui ajuste bien les données expérimentales et (abstraction faite des différences, observées à $c \geq 0,4$, pour les suspensions préalablement agitées au non) la loi (11), avec $k_m = 2,5$ et $\lambda = 1,43$ ($c_m = 0,699$), semble meilleure que la loi (8). Cependant, l'ajustement point par point de (8) sur ces données conduit à des valeurs $k(c)$ qui sont représentées sur la figure 2 : on observe une loi du type (14) : linéaire jusqu'à $c \sim 0,4$, avec $k_0 = k_E = 2,5$ et $0,8 \leq a_1 \leq 1$, proche de la valeur de Vand ($a_1 = 1,08$) pour la contribution des

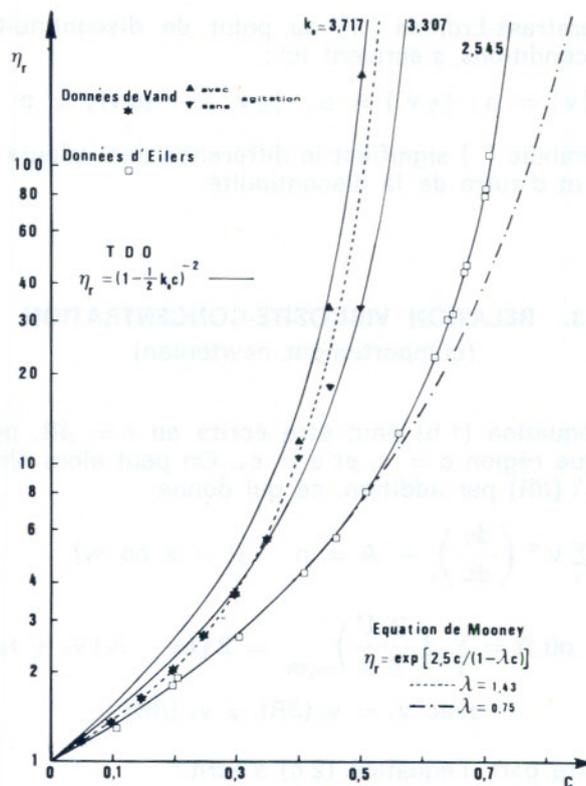


Fig. 1. — Données expérimentales de Vand (1949) et de Eilers (1941) et confrontations aux équations (11) de Mooney et (8) de la Théorie à Dissipation Optimale (TDO).

interactions, type doublet. De plus, au-dessus de $c \sim 0,4$, les résultats pour les suspensions « agitées » ou « non agitées » diffèrent. Pour les premières, k continue de croître avec c , jusqu'à des valeurs très proches de la concentration $c_m = 0,525$ ($k_0 = 3,81$) de l'entassement cubique (qui permet encore le glis-

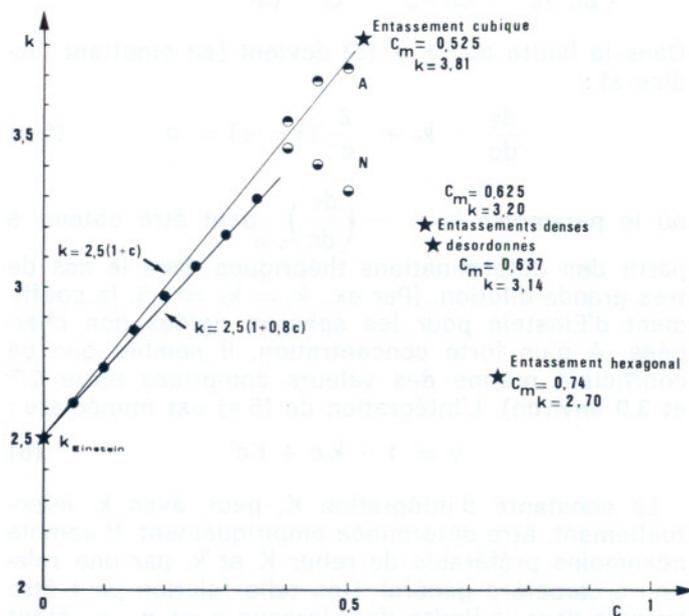
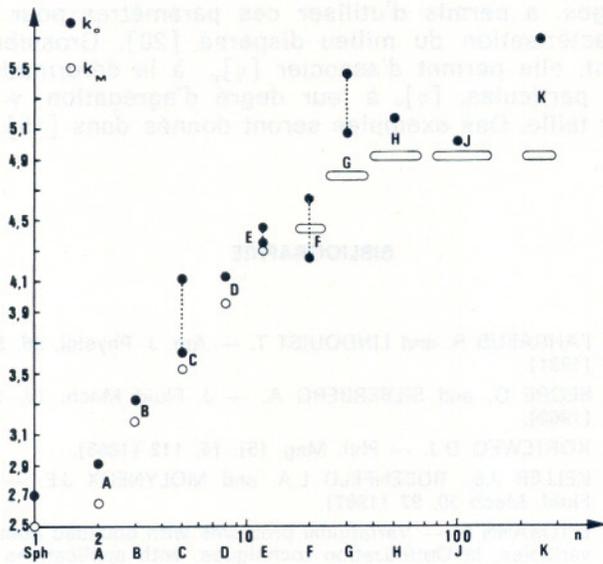
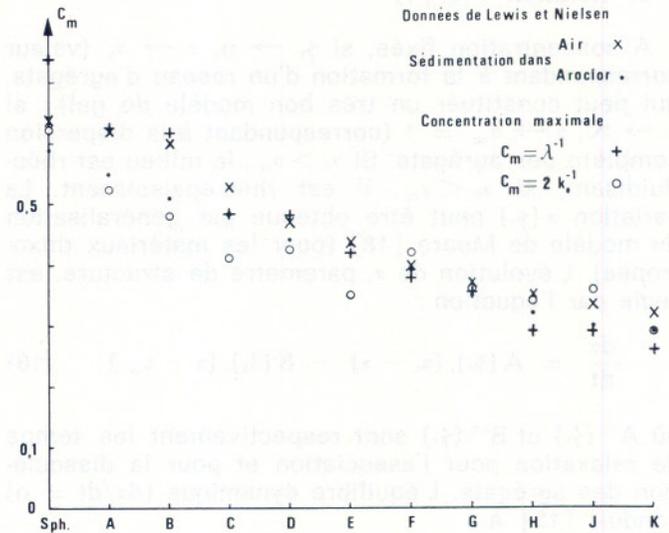


Fig. 2. — Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la concentration, pour les données de Vand



3 a. Comparaison de k_m et k_0 (pour c la plus faible) : n = nombre moyen de particules dans chaque agrégat.



3 b. Comparaison de $c_m = \lambda^{-1}$ et de $c_m = \frac{2}{k_0}$ (pour c la plus forte) aux valeurs obtenues par mesures directes (sédimentation dans l'air et dans l'aroclör).

Fig. 3. — Valeurs des paramètres de Mooney (éq. 11) et de la TDO (8)

sement des couches adjacentes). Tandis que pour les secondes, k décroît vers la valeur $c_m \sim 0,625 - 0,637$ ($3,14 < k < 3,20$) de l'entassement dense désordonné [« random close packing »] ou vers celle $c_m = 0,740$ ($k = 2,70$) de l'entassement hexagonal. D'autres mesures de viscosité et de sédimentation, sur des suspensions d'agrégats calibrés de sphères dures [28] ont permis de comparer

- (i) les valeurs de k_m et k_0 , dans (11) et (8), figure 3 a ;
- (ii) les valeurs $c_m = \lambda^{-1}$ et $c_m = 2/k_0$, entre elles et aux valeurs de concentrations maximum déduites des expériences de sédimentation (figure 3 b). L'accord est satisfaisant. Une plus large confrontation d'un grand nombre de données expérimentales (billes de verre, particules de latex, globules sanguins) à la loi (8), confirme le caractère satisfaisant de cette loi [Cf. 12].

5. GENERALISATION AU COMPORTEMENT NON-NEWTONIEN

a/ Concentration effective

On peut généraliser la notion de concentration effective c_{eff} , dépendant de c , à travers le fluide piégé dans les agrégats et qui a conduit à écrire $c_{eff} = \alpha(c) \cdot c$. Cette généralisation repose sur l'action du cisaillement de vitesse $\dot{\gamma}$ sur la formation (à faible $\dot{\gamma}$) et/ou la destruction (à fort $\dot{\gamma}$) des agrégats, processus invo-

qués pour expliquer, par une viscosité « structurale », les comportements rhéofluidifiant (le cas le plus fréquent) ou rhéo-épaississant. A ces processus viendront éventuellement s'ajouter la déformation et l'orientation des particules sous l'effet de $\dot{\gamma}$, la déformation par entassement. On aura donc un équilibre dynamique conduisant à une viscosité stationnaire, dépendant de la concentration effective

$$\tilde{c} = \alpha(c, \dot{\gamma}_r) c = \tilde{c}(c, \dot{\gamma}_r)$$

$\dot{\gamma}_r$ étant un cisaillement réduit (qui sera précisé plus loin).

b/ Relation $\eta_r(c, \dot{\gamma}_r)$

Puisque dans la limite $\dot{\gamma}_r \rightarrow \infty$, tous les agrégats étant dispersés, on retrouve le cas newtonien, et qu'alors $\tilde{c} = c$, il est donc naturel de généraliser (8) sous la forme $\eta_r = \eta_r(\tilde{c}) = \left(1 - \frac{1}{2} k_0 \tilde{c}\right)^{-2}$ c'est-à-dire

$$\eta_r = \left(1 - \frac{1}{2} k_0 \alpha(c, \dot{\gamma}_r) c\right)^{-2} \quad (15)$$

à l'aide de la viscosité intrinsèque

$$k(c, \dot{\gamma}_r) = k_0 \alpha(c, \dot{\gamma}_r)$$

C'est à travers cette dernière que η_r dépend de $\dot{\gamma}_r$, et non pas d'une manière directe, comme cela est supposé dans la plupart des lois phénoménologiques proposées [Cf. par exemple les modèles de Ree-Eyring [16], de Krieger-Dougherty [17]]. Une revue plus complète sera donnée dans [15].

c/ **Relation** $\alpha(c, \dot{\gamma}_r)$

A concentration fixée, si $\dot{\gamma}_r \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow \alpha_0$ (valeur correspondant à la formation d'un réseau d'agrégats, qui peut constituer un très bon modèle de gel) : si $\dot{\gamma}_r \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow \alpha_\infty = 1$ (correspondant à la dispersion complète des agrégats. Si $\alpha_0 > \alpha_\infty$, le milieu est rhéofluidisant, si $\alpha_0 < \alpha_\infty$, il est rhéo-épaississant. La variation $\alpha(\dot{\gamma}_r)$ peut être obtenue par généralisation du modèle de Moore [18] (pour les matériaux thixotropes). L'évolution de α , paramètre de structure, est régie par l'équation :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\dot{\gamma}_r, (\alpha_0 - \alpha)) - B(\dot{\gamma}_r, (\alpha - \alpha_\infty)) \quad (16)$$

où $A^{-1}(\dot{\gamma}_r)$ et $B^{-1}(\dot{\gamma}_r)$ sont respectivement les temps de relaxation pour l'association et pour la dissociation des agrégats. L'équilibre dynamique ($d\alpha/dt = 0$) conduit [15] à

$$\alpha = \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty \dot{\gamma}_r^q}{1 + \dot{\gamma}_r^q} \quad (17)$$

Des confrontations expérimentales conduisent au choix $q = \frac{1}{2}$ [15]. D'où :

$$\eta_r(c, \dot{\gamma}_r) = \left(1 - \frac{1}{2} [\eta] c\right)^{-2} \quad (18 a)$$

où

$$[\eta] = k(\dot{\gamma}) = \frac{[\eta]_0 + [\eta]_\infty \dot{\gamma}_r^{1/2}}{1 + [\eta]_\infty \dot{\gamma}_r^{1/2}} \quad (18 b)$$

avec [15]

$$\dot{\gamma}_r = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \quad \dot{\gamma}_c = \frac{KT}{\eta_F a^3} \quad (19)$$

où $\left\{ \begin{array}{l} K = \text{Constante de Boltzmann} \\ T = \text{Température absolue} \\ a = \text{« Fanon » de la particule} \end{array} \right.$

Dans la limite $\dot{\gamma}_r \gg 1$, (18) redonne la loi de Casson, bien connue, où viscosité et contrainte seuil sont explicitées, notamment en fonction de c [19]. Mais cette contrainte seuil disparaît dans la limite des $\dot{\gamma}_r \ll 1$, pour donner un comportement rhéofluidifiant caractéristique (pour $[\eta]_0 > [\eta]_\infty$).

L'ajustement de la loi (18) aux données expérimentales (η_F, c , et trois couples $\eta_r, \dot{\gamma}_r$) permet de déterminer les paramètres $[\eta]_0, [\eta]_\infty$ et $\dot{\gamma}_c$. Une analyse préliminaire de différents groupes de données concernant le sang et les suspensions de globules

rouges, a permis d'utiliser ces paramètres pour la caractérisation du milieu dispersé [20]. Grossièrement, elle permet d'associer $[\eta]_\infty$ à la déformation des particules, $[\eta]_0$ à leur degré d'agrégation, $\dot{\gamma}_c$ à leur taille. Des exemples seront donnés dans [15].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FAHRAEUS R. and LINDQUIST T. — Am. J. Physiol. 96, 562 (1931).
- [2] SEGRE G. and SILBERBERG A. — J. Fluid Mech. 14, 136 (1962).
- [3] KORTEWEG D.J. — Phil. Mag. (5), 16, 112 (1883).
- [4] KELLER J.B., RUBENFELD L.A. and MOLYNEUX J.E. — J. Fluid. Mech 30, 97 (1967).
- [5] LEITMANN G. — Variational problems with bounded control variables, in Optimization techniques, with applications to aerospace systems, p. 171 — G. Leitmann ed. (Acad. Press N.Y. 1962).
- [6] DEAKIN M.A.B. — Bull. Math. Biophys. 29, 565 (1967).
- [7] TEFAGABER A. and LIH M.M. — Bul. Math. Biology 35, 577 (1973).
- [8] DELGOVE J.J. — Thèse 3^e cycle, Paris (1974). Unpublished.
- [9] WATANABE T., OKA S., YAMAMOTO M. — Biorheology 1, 193 (1963).
- [10] KIRKPATRICK S. — Rev. Mod. Phys. 45, 574 (1973).
- [11] CLERC J., GIRAUD G. et ROUSSENO J. — C.R. Acad. Sci. 281 B, 227 (1975).
- [12] QUEMADA D. — Rheol. Acta 16, 82 (1977).
- [13] OLIVER D.R. and WARD S.G. — Nature (Lond.), 171, 396 (1953).
- [14] MAUDE A.D. and WHITMORE R.L. — J. Appl. Physiol. 12, 105 (1958).
- [15] QUEMADA D. — Rheologica Acta (en préparation).
- [16] REE T., EYRING H. — in Rheology, vol. II, 83, Eirich ed. Acad. Press (1958).
- [17] KRIEGER I.M., DOUGHERTY T.J. — Trans. Soc. Rheol. 3, 137 (1959).
- [18] MOORE F. — Trans. Br. Ceram. Soc., 58, 470 (1959).
- [19] QUEMADA D. — J. de Physique — C 1 — 37, C 1-9 (1976).
- [20] QUEMADA D. — C.R. Acad. Sci. — 282 D, 1905 (1976).
- [21] BRINKMAN H.C. — J. Chem. Phys. 20, (1952), p. 571.
- [22] ROSCOE R. — Brit. J. Appl. Phys. 3, 267 (1952).
- [23] MOONEY M. — J. Colloid. Sci., 6 (1951), p. 162.
- [24] DOUGHERTY T.J. [Ph. D. Thesis, Case Inst. Techn. (1959)] and KRIEGER I.M. [in Surface and Coatings Related to Paper and Wood — R. Marchessault and C. Skaar ed. Syracuse Univ. Press. (1967)].
- [25] EILERS H. — Kolloid Z, 97 (1941), p. 313.
- [26] BAKER F. — J. Chem. Soc., London, 103, (1913), p. 1653.
- [27] LEE D.I. — Trans. Soc. Rheology 13, 273 (1969).
- [28] LEWIS T.B. and NIELSEN L.E. — Trans. Soc. Rheology 12, 421 (1968).

Modèles rhéologiques du globule rouge humain

Etude critique

par J.F. STOLTZ, B. GUERLET, M. LUCIUS

RESUME

Le globule rouge est certainement une des cellules les plus étudiées. Cependant, malgré le grand nombre de travaux publiés, de nombreuses inconnues subsistent, en particulier quant à sa forme à l'état normal (disque biconcave), ses propriétés rhéologiques et sa grande déformabilité.

Afin de préciser ces différents points, les auteurs ont envisagé une analyse concernant les différents modèles rhéologiques proposés.

Ceux-ci peuvent être divisés en deux grandes catégories : les modèles liquides et les modèles solides.

Les modèles liquides sont généralement plus restrictifs et ne permettent qu'une explication pour un phénomène expérimental donné.

En ce qui concerne les modèles élastiques, seul le modèle de Hooke, non linéaire, et celui plus théorique selon la théorie des grandes déformations proposée par Skalak et Chien, semblent suffisamment généraux pour retenir l'attention des recherches ultérieures.

SUMMARY

The erythrocyte is undoubtedly one of the cells on which attention has been most focussed. However, in spite of the great number of works published, there remains many unknown factors, particularly as concerns its shape (biconcave disk), its rheological properties and its great deformability.

In order to specify these different points, a synthesis concerning the rheological models is attempted.

The mechanical models proposed to represent the erythrocyte membrane can be divided into two main categories: liquid and solid models.

The liquid models retained are in fact more restrictive because each of them generally explains only one experimental model.

As concerns elastic models, only non linear Hooke's model and the model proposed by Skalak and Chien, according to the theory of great deformation, are sufficiently general to retain attention in further studies.

INTRODUCTION

L'hématie est certainement une des cellules les plus étudiées. Sa forme et ses propriétés de déformabilité bien particulières ont laissé supposer que cette cellule devait posséder des propriétés mécaniques spéciales. C'est pourquoi, de nombreux chercheurs ont tenté de proposer un modèle rhéologique du globule rouge. On peut les classer en deux grandes catégories : les modèles liquides formulés d'après une hypothèse de film liquide entourant un volume liquide d'hémoglobine, les modèles

solides qui, pour leur part, ont pour base théorique l'hypothèse d'une membrane élastique (solide).

Pour aboutir à de tels modèles, les chercheurs se sont penchés d'une part sur la forme de disque biconcave que l'on rencontre chez le globule rouge sain, et d'autre part sur des résultats expérimentaux issus de techniques qui tendraient à mettre en évidence des relations contraintes-déformations.

Dans ce travail, nous attacherons aux modèles rhéologiques issus de l'expérience, en comparant les différentes hypothèses et la validité des modèles relativement aux différents types d'expériences effectuées. Au préalable, nous résumerons ci-dessous les recherches concernant la « forme » de l'hématie qui apportent des renseignements ou des hypothèses concernant la structure rhéologique de la membrane.

I. RESUME DES ETUDES CONCERNANT LA FORME DE L'HEMATIE ET DEDUCTIONS RHEOLOGIQUES

Canham utilisant l'hypothèse d'un matériau élastique, répondant aux caractéristiques de l'élasticité linéaire, cherche à trouver la forme qui minimisera l'énergie de flexion simple d'un disque en calotte. Ainsi pour lui, un élément plat est considéré comme n'ayant emmagasiné aucune énergie de flexion.

La minimisation de cette énergie conduit également à la minimisation de l'intégrale

$$\iint_s \left(\frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} \right) dA$$

puisque l'intégrale $\iint_s \frac{1}{R_1 R_2} dA$ qui représente l'inté-

grale de la courbure gaussienne est constante pour toute surface formée.

Des études plus qualitatives sont celles de Bull qui remarque que la membrane érythrocytaire a les mêmes propriétés en tout point de sa surface. En effet, lorsqu'il effectue un « marquage » de la membrane et soumet l'hématie, attachée par une large partie à une surface, à un champ de cisaillement faible, il s'aperçoit que la membrane se déplace en tournant si bien que chaque élément a la faculté de devenir concave.

Il entreprend également une étude à l'aide d'un macromodèle pouvant expliquer la forme biconcave. Ce modèle est réalisé à l'aide d'hexagones articulés grâce à des pivots de PVC.

Cette configuration lui permet d'obtenir une sphère présentant une grande mobilité de surface, et possédant une bonne résistance de flexion. Après avoir étanchéifié cette sphère, il crée une dépression qui permet à la sphère de se mettre sous une forme biconcave. L'intérêt d'un tel travail réside dans le fait que des essais identiques effectués avec des balles de caoutchouc ne donnent pas des résultats identiques. En effet, la balle de caoutchouc reste, après dépression, inscriptible dans la sphère initiale, alors que le globule rouge et le modèle de Bull ne sont pas inscriptibles dans la sphère correspondant à la même surface.

En conclusion des études concernant la forme globulaire, on peut retenir deux conceptions des propriétés rhéologiques de la cellule.

Selon la première utilisée par Canham, la membrane serait une surface élastique. Dans ceci, malgré des hypothèses qui ne correspondent pas dans leur totalité au modèle employé, on aboutit à des résultats satisfaisants quant à la forme de disque biconcave de l'hématie. Le modèle est alors une structure solide fine, n'emmagasinant pas d'énergie de tension dans une déformation. Ceci peut expliquer l'utilisation de l'expression de l'énergie de flexion faible pour une plaque mince. Il faut cependant signaler l'approximation faite par Canham, lorsqu'il assimile les différentes expressions contenant les dérivées secondes du déplacement selon la normale à la plaque, aux expressions des somme et produit des courbures principales.

La seconde interprétation possible est celle d'Adams qui considère une membrane liquide comprise entre deux couches de charges, ce qui permet à la cellule de prendre des formes quelconques et notamment biconcaves. Là également on cherche la forme qui aboutira à la minimisation d'une énergie, mais cette fois électrostatique. Dans ce cas, on trouve une intégrale semblable à celle utilisée par Canham et donc une forme biconcave minimisant cette énergie.

Cependant, la « structure » liquide de la membrane impose un certain nombre de conditions. La tension est ici une force de tension superficielle qui doit rester constante lors d'une déformation, puisqu'elle est liée à la nature des phases en présence. On peut remarquer également que dans le modèle d'Adams, il est nécessaire que la tension superficielle soit égale à l'expression $\frac{|\Delta\phi|^2 \epsilon}{h}$, ce qui interdit tout équilibre lors du changement de suspendant, sauf s'il y a également changement de pressions électrostatiques.

Il faut également citer le travail récent de Helfrich et coll qui proposent un modèle théorique représentant les propriétés mécaniques de la membrane érythrocytaire, en recherchant les différentes énergies mises en jeu au cours des déformations mécaniques que peut subir une membrane répondant aux propriétés des bicouches lipidiques.

Il analyse successivement l'extension et la flexion d'une telle structure en donnant dans chaque cas, la forme de l'énergie.

Les formes théoriques obtenues sont alors très proches des formes observées au microscope et l'écart entre la forme théorique et la forme biconcave est inférieur à celui que l'on observe avec la théorie de Canham.

De plus les auteurs remarquent que s'ils augmentent le volume, ils obtiennent des formes de moins en moins symétriques par rapport au plan équatorial. A partir d'un volume critique, la forme devient mononcave et peut être assimilée à celle d'un stomatocyte. Lorsque le volume augmente, la partie concave se rétrécit, tandis que l'autre partie devient de plus en plus sphérique. Cependant, dans ce cas, l'écart entre la forme stomatocytaire expérimentale et la forme théorique est plus important que pour la forme biconcave.

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus nous permettra de préciser les hypothèses de la structure mécanique de la membrane, et de modifier les modèles liquides et élastiques de sorte qu'ils puissent s'approcher des phénomènes observés.

II. MODELES RHEOLOGIQUES DE L'HEMATIE ET DONNEES EXPERIMENTALES

Plusieurs types de techniques ont été mises au point, afin de mieux cerner les propriétés rhéologiques de la membrane de l'hématie. C'est ainsi que

nous pouvons noter la technique de la micropipette qui consiste en la succion de l'hématie dans un tube capillaire de diamètre variable. Pour ce type de manipulation, les équations proposées dérivent la plupart de l'équation de Laplace. Certains travaux admettent l'hypothèse d'une structure liquide de la membrane, d'autres celle d'une structure élastique.

L'étirement d'une hématie dans un champ hydrodynamique permet à Mohandas et coll de déterminer un module de Young.

Enfin, des études de gonflement osmotique permettent également des études rhéologiques lorsque l'on est à la forme sphérique.

Des interprétations rhéologiques concernant la membrane ont été données à partir de toutes ces techniques.

Canham considère que si la contrainte de cisaillement ainsi que la contrainte normale sont nulles, alors l'énergie se réduit à l'intégrale sur la surface

$$W_E = \iint_s \frac{1}{2} D \left[\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right)^2 + 2(1-\nu) \left[\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right] \right] d\mathcal{A} \quad \text{avec :}$$

$$\left[\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right] \sim \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 \quad \text{et} \quad \left[\frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial y} \right]^2 - \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \sim \frac{1}{R_1 R_2} \quad \text{pour de petits déplacements } \xi.$$

Le travail d'Adams est dirigé également vers la recherche de la forme minimisant une énergie, mais cette fois électrostatique. Il considère en effet deux couches de charges électriques opposées de part et d'autre d'une membrane isolante. Utilisant les valeurs des éléments d'aire interne et externe et la neutralité électrique, les équations d'équilibre mécanique entre les forces de tension, la pression hydrostatique et électrostatique, il aboutit dans un premier temps à

$$W_e = \iint_s \left[\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} \frac{\epsilon}{2} E^2 dy \right] d\mathcal{A} \simeq \frac{1}{2} \iint_s \frac{|\Delta \phi|^2}{2h} \epsilon \left[1 + \frac{h^2}{12} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 \right] d\mathcal{A}$$

où $|\Delta \phi|$ potentiel électrostatique
 h épaisseur de la membrane
 R_1 et R_2 rayons de courbure principale

Nous analyserons ci-dessous les résultats obtenus à partir des principales techniques, mais sans entrer dans le détail des méthodes qui n'apportent généralement que peu d'informations.

1. Succion de l'hématie dans une micropipette

Cette technique a fait l'objet de nombreuses applications tant sur l'hématie (Rand et coll, Lacell et coll, Alfred et coll, Richardson) que sur d'autres structures (Michitson et coll).

totale de la somme de deux courbures principales élevées au carré.

$$u = \frac{D}{2} \iint_s \left(\frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} \right) d\mathcal{A}; \quad D \text{ coefficient de rigidité}$$

Il propose une section dérivée d'un ovale de Cassini pour générer une famille de surface. Connaissant l'aire et le volume de la cellule, il utilise la méthode Simpson pour minimiser son énergie et calculer les différents coefficients de l'équation de l'ovale de Cassini.

Il effectue également le même travail pour des hématies subissant un gonflement osmotique (le volume est alors modifié, mais l'aire constante) et décrit point par point la section déduite du calcul, qui coïncide assez bien avec la section réelle.

Il faut cependant noter que la forme de l'énergie utilisée n'est valable que pour de très faibles déplacements suivant la normale au disque de départ (Landau et Lifchitz).

l'égalité des pressions hydrostatiques interne et externe pour une forme biconcave.

Cette conclusion l'amène à penser que la membrane doit être liquide et obtient ainsi une relation entre la tension superficielle et le potentiel électrostatique.

Il calcule ensuite le champ électrique résultant de ces charges et aboutit à une énergie électrostatique emmagasinée de la forme :

a) Membrane liquide et viscoélastique Hypothèses de Rand et coll

Rand reprend le même type d'expérience qui avait été mis au point par Michitson et Schwann pour les œufs d'oursin et qui consiste à étudier la résistance à la déformation résultant de la rigidité et des tensions de la membrane.

Rand remarque en préambule que lorsqu'une partie de l'hématie se présente sous forme sphérique, il devient très difficile de la déformer.

L'expérience consiste en l'introduction d'une partie de l'hématie dans la micropipette jusqu'à la parfaite sphéricité de la partie restant à l'extérieur. Une

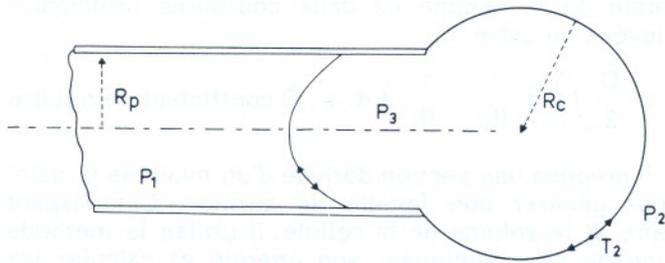


Fig. 1. — Hématie aspirée dans une micropipette (définition des paramètres)

dépression est alors produite à l'intérieur de la micropipette et l'hématie entre dans celle-ci lors de l'hémolyse.

D'un point de vue expérimental, on peut remarquer, si la cellule n'est pas assez gonflée, qu'elle entre complètement dans la pipette sans qu'aucune partie n'atteigne jamais une forme sphérique. Par contre, lorsque la cellule est trop gonflée, la partie restante prend très rapidement une forme sphérique qui donne une très grande rigidité.

Rand mesure le temps nécessaire à l'hémolyse et la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur, qu'il relie grâce à l'équation de Laplace à la contrainte interne de la membrane (fig. 1). Il trace alors la courbe $\frac{1}{T}$ (t).

On a alors : $P_3 - P_2 = \frac{2T}{R_c}$ $P_3 - P_1 = \frac{2T}{R_p}$

Soit : $T = \frac{P_2 - P_1}{2 \left(\frac{1}{R_p} - \frac{1}{R_c} \right)}$

La courbe expérimentale de $\frac{1}{T}$ (t) est donnée sur la figure 2.

Il propose, pour expliquer ce résultat, un modèle rhéologique de Kelvin avec en série un élément visqueux, soit l'équation de comportement

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{S_c \cdot d} \left(\frac{1}{y_1} + \frac{1}{y_2} \left[1 - \exp \left(- \frac{y_1}{\eta_1} t \right) \right] \right) + \frac{1}{\eta_2} t$$

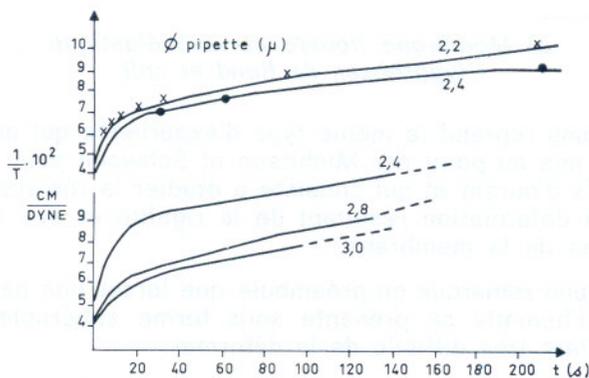


Fig. 2. — Inverse de la tension de membrane en fonction du temps moyen nécessaire à l'hémolyse et pour des diamètres de pipette différents (d'après Rand).

où S_c est la déformation critique qui aboutit à l'hémolyse de la cellule.

Rand remarque que la courbe correspondant à l'équation rhéologique proposée approche très bien la courbe expérimentale. Il est alors possible de calculer les différents paramètres si l'on connaît S_c et d .

Cependant, il est difficile de déterminer la déformation S_c . Rand remarque que l'aire de la membrane augmente de $25 \pm 10 \mu^2$ jusqu'à l'hémolyse ce qui produit un accroissement de rayon de $0,28 \cdot 10^4$ cm.

Ne sachant comment déterminer le rapport de déformation, Rand la considère comprise entre la racine carrée de la variation relative d'aire et la variation relative de rayon ($0,08 < S_c < 0,42$).

D'autre part, l'épaisseur d est prise entre 100 \AA et 1000 \AA .

On a alors :

$$\begin{aligned} y_1 \sim y_2 &= 7,310^6 \text{ à } 310^8 \text{ dyn/cm}^2 \\ \eta_1 &= 5,8 \cdot 10^7 \text{ à } 2,4 \cdot 10^9 \text{ poises} \\ \eta_2 &= 1,6 \cdot 10^9 \text{ à } 9 \cdot 10^{10} \text{ poises} \end{aligned}$$

Cette étude l'amène donc à considérer la membrane comme liquide et viscoélastique. Une telle hypothèse semble cependant difficilement admissible. En effet, cela signifierait que la forme est sphérique à l'état de repos.

De plus, on peut remarquer que la tension sur la sphère extérieure et sur la sphère intérieure à la pipette sont égales. Ceci est vrai pour des tensions superficielles, mais ne peut être appliqué à une tension interne à la membrane qui dépend d'un module élastique. La tension T calculée est en effet celle qui est produite par les ressorts présents dans son modèle. Il n'y a alors aucune raison d'écrire que T extérieure = T intérieure. Théoriquement, on ne peut qu'écrire :

$$\frac{2T_2}{R_c} = P_3 - P_2 \quad , \quad \frac{2T_1}{R_p} = P_3 - P_1$$

Il est alors impossible de calculer T_1 et T_2 sans les relier aux déformations. Enfin, on ne sait pas non plus quel est le comportement de la cellule au voisinage de l'orifice de la pipette (existence d'un glissement).

b) Etudes rhéologiques avec des pipettes de diamètres variables

Alfred et Jay reprennent une étude de la micropipette, mais pour des micropipettes de diamètres variables. Ils s'intéressent plus à l'importance du diamètre de la micropipette qu'au temps nécessaire à l'hémolyse de l'hématie. La pression est appliquée pendant 2 s et la cellule rejetée.

Ainsi, pour des pipettes de diamètre supérieur à $2,9 \mu$, ils remarquent que l'on peut, sous une dépression très faible, aspirer complètement une hématie qui se déforme dans le tube.

Ils cherchent à expliquer ce phénomène en calculant le diamètre que doit avoir une pipette pour que le globule puisse entièrement y pénétrer sans changement d'aire ou de volume.

On aboutit à :

$$V = A \frac{D_p}{4} - \frac{\pi}{12} D_p^3$$

Cette équation a pour solution $D_p = 2,9 \mu$ pour le volume et l'aire d'une cellule moyenne.

Pour une pipette dont le diamètre est compris entre $2,5$ et $2,9 \mu$, la cellule montre d'abord une partie extérieure de forme sphérique et si on augmente la différence de pression, la cellule entre dans la pipette. Les auteurs considèrent que l'aire n'est pas modifiée pendant l'introduction de la cellule, mais que le volume décroît. La cellule rejetée de la pipette ne reprend sa forme normale qu'après 1 à 2 s.

Pour des pipettes comprises entre $1,9$ et $2,5 \mu$, la perte de volume est très importante et les cellules éjectées mettent plusieurs minutes pour retrouver leur forme normale.

Pour des pipettes de diamètre plus faible, allant jusqu'à $0,9 \mu$, la cellule est hémolysée. Elle doit en effet, pour rentrer, perdre 32 % de son volume initial, ce qui produit une rupture de la membrane.

Alfred et Jay tracent la courbe correspondant aux pressions en $\text{cm H}_2\text{O}$ nécessaires pour que la cellule entre dans la pipette, en fonction du diamètre de celle-ci et la courbe de tension au moment de l'hémolyse pour différentes pipettes.

Les résultats expérimentaux montrent que l'on peut faire entrer le globule rouge dans un tube plus petit que le cylindre minimal contenant le volume de l'hématie, sans qu'elle soit hémolysée. La membrane montre alors une très grande résistance à l'extension et seul, le volume est diminué pour permettre l'introduction.

Richardson a repris ces expériences et s'est penché sur les différentes interprétations théoriques que l'on peut en faire.

c) Les différents modèles déductibles des techniques de succion

Richardson tente de définir, grâce aux résultats de succion, les différents modèles que l'on peut proposer ainsi que les résultats expérimentaux pour différents corps (gouttes de liquide, balle élastique, œuf d'oursin, microcapsule de nylon semi-perméable...).

Les résultats sont analysés pour des allongements inférieurs au rayon de la pipette.

Richardson indique que, pour les modèles de nylon ou de caoutchouc, les graphes pressions-déplacements révèlent une concavité vers l'axe des abscisses, ou peuvent être considérés comme des droites, alors que les courbes tracées pour le globule rouge indiquent une pente qui augmente avec les pressions

(concavité vers l'axe de pression). Ceci laisse supposer que les modèles généralement utilisés sont inadaptés pour la représentation de la membrane du globule rouge.

De plus, on peut penser que le glissement à l'orifice de la micropipette lors de la succion des hématies est difficile à contrôler.

Elle entreprend une analyse avec des modèles théoriques simples : tension superficielle, corps de Hooke, corps de Mooney.

En ce qui concerne le premier modèle, celui-ci semble à considérer avec prudence car les résultats de Rand et Burton donnent une concavité inverse de la concavité théorique pour les courbes pression-déplacement.

Pour la théorie d'un corps de Hooke, Richardson propose l'utilisation de la formulation prise par Galimov et Mushtari, qui inclue mieux que la théorie classique, les grands déplacements. Bien que les elongations et les contraintes soient petits par rapport à l'unité, les déplacements et les changements de courbures peuvent être importants (théorie non linéaire des coques minces).

Richardson conclut que le modèle semble représenter plus correctement la membrane du globule rouge et que la courbe pression-déplacement est concave vers l'axe des ordonnées. De plus, si l'on tient compte d'un glissement progressif avec la pression, on peut obtenir une droite.

Pour $x < R_p$, on peut trouver la valeur du module d'Young.

Le modèle de Mooney est isotrope, élastique, incompressible. La fonction énergie est égale à

$$W = C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3)$$

I_1 et I_2 étant les deux premiers invariants du tenseur de déformation, C_1 et C_2 des constantes ($\Gamma = C_2/C_1$).

L'absence de glissement à l'orifice est donnée par $\lambda_2 = \frac{r}{R} = 1$ pour $R = R_p$, où r est la distance de l'axe en un point de la surface moyenne après déformation et R la même distance avant déformation.

Richardson utilise alors la résolution numérique d'une calotte sphérique fixée à sa base par un cercle proposée par Green et coll, et montre que les courbes sont concaves vers l'axe des pressions mais uniquement pour les faibles valeurs de surpression.

En conclusion, on peut donc penser que la comparaison entre les modèles théoriques envisagés et les résultats expérimentaux sur le globule rouge semble montrer que le modèle non linéaire de Hooke donne une bonne approximation. Il vérifie en outre la concavité vers l'axe des pressions, ainsi que le modèle de Mooney pour les basses pressions.

De plus, à partir des valeurs de la pression critique pour $x = R_p$ en fonction de $1/R_p$, on peut en déduire le module d'Young correspondant pour le matériau de Hooke. En prenant une épaisseur de membrane de 3.10^{-6} cm on a $1,7210^{-3}$ dyn/cm² $< E < 2,7.10^3$ dyn/cm².

De même, pour le modèle de Mooney, le produit $C_1 h$ variera de 0,081 dyn/cm à 0,0039 dyn/cm lorsque Γ variera de 0 à 0,5. Dans ce cas, les courbes expérimentales seraient mieux approchées lorsque $\Gamma \approx 0,5$ pour les faibles pressions.

En conclusion, on constate donc que, dans les cas envisagés par Richardson, les structures liquides ou élastiques peuvent expliquer les phénomènes observés. Il faut cependant noter qu'une structure liquide devra posséder à la fois une répartition de charge conforme au modèle d'Adams, et des propriétés élastiques conformes au modèle de Rand. Seule, la réunion de toutes ces propriétés pourra permettre d'expliquer à la fois la forme normale biconcave et l'expérience de la micropipette. Aucune résolution théorique n'est alors possible, sans une relation entre les déformations et les contraintes : surfaces externe et interne non soumises à une même tension lors de la succion.

Il reste cependant des points discutables, en particulier l'hypothèse de non glissement à l'orifice de la pipette.

Richardson remarque également que la courbe $\frac{\Delta P}{T} R_p(x)$ expérimentale est concave vers l'axe des pressions alors qu'un modèle liquide contredit ce résultat.

2. Expérience d'étirement unidirectionnel

Cette technique utilisée par Hochmuth et Mohandas consiste à faire adhérer une cellule par une partie de sa surface à une plaque, et à la soumettre à des contraintes tangentielles produites par un écoulement laminaire unidirectionnel.

En mesurant le débit, on obtient la valeur de la contrainte visqueuse. Si l'on considère que la perturbation fluide au voisinage de la cellule peut être négligée, on a :

$$\tau_s = 6 \mu Q / H.e^2$$

où μ viscosité du fluide

e épaisseur du canal

H largeur du canal

Q débit à travers le canal.

Pour obtenir l'adhésion de la cellule à la plaque, on dépose sur le verre une couche d'albumine bovine. Différents types de déformations sont alors enregistrés.

Ainsi, pour une cellule attachée par une grande partie de sa surface, le changement de forme est lié aux variations des contraintes de cisaillement et lorsque le champ hydrodynamique est supprimé, la cellule reprend sa position initiale.

Par contre, certaines cellules, attachées seulement par un point, présentent une évagination qui croît lorsque le débit est augmenté.

Enfin, dans certains cas, il est observé également la formation d'un filament par lequel la cellule et le

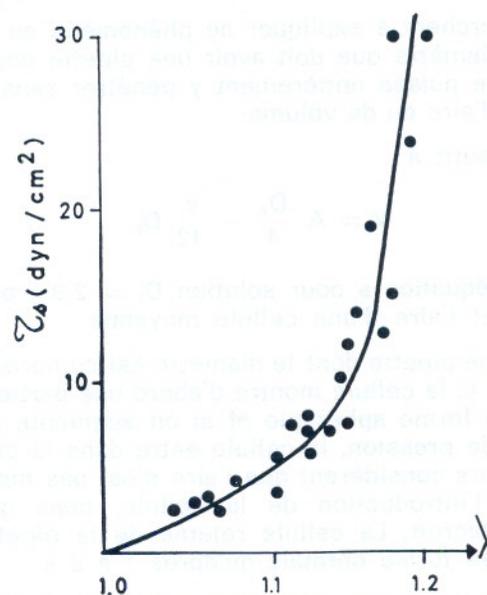


Fig. 3. — Variation du rapport d'extension en fonction de la contrainte visqueuse appliquée à l'hématie (d'après Hochmuth)

point d'attachement sont reliés entre eux. Le nom de « longe » a été donné à ce filament. Ce phénomène apparaît lorsque la contrainte de cisaillement est supérieure à 1,5 dyn/cm² et, dans ce cas, la longueur l de la longe comparée à la longueur initiale est déterminée aux temps 30, 60 et 90 s après l'arrêt de la circulation.

La représentation de τ_s en fonction du rapport d'extension $\lambda = l/l_0$ (fig. 3) montre une partie linéaire lorsque l'élongation totale n'excède pas 15 % environ (soit une augmentation de 1,1 μ pour une cellule normale).

En reliant la contrainte visqueuse à la contrainte dans la membrane $\tau(x)$ et en supposant que la contrainte $\tau(x)$ est linéaire en fonction de la déformation $\varepsilon(x)$ en tout point x de la membrane, on aura :

$$\tau(x) = E \varepsilon(x)$$

$$\text{Ce qui permettra de calculer } E : E = \frac{\tau_s l_0}{2h} \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda - 1}$$

Or, en considérant la courbe expérimentale dans sa partie linéaire, on a :

$$\tau_s = 50 (\lambda - 1)$$

$$\text{On aura alors : } E = 50 \frac{\lambda^2 l_0}{2h}$$

En prenant $\lambda = 1,1$, $h = 0,01$ et $l_0 = 10$, Hochmuth et coll trouvent un module d'élasticité $E = 2,5 \cdot 10^4$ dyn/cm².

Un calcul analogue réalisé à partir des trois configurations de déformations expérimentales observées permet de confirmer une valeur d'un module d'élasticité de l'ordre de 10^4 dyn/cm².

De cette étude, nous pouvons tirer de nouveaux renseignements quant aux propriétés rhéologiques de la membrane. Le modèle proposé est élastique. Seule, une contrainte unidirectionnelle est utilisée, ce qui supprime certaines difficultés d'interprétation et d'analyse rencontrées dans le cas des expériences de la micropipette (présence ou non de glissement à l'orifice).

Dans cette étude, on peut remarquer que le modèle ne répond pas à une théorie linéaire. Il paraît ainsi difficile de donner une valeur du module de Young et la valeur que calcule Mohandas et coll est une valeur à l'origine et non pas la valeur d'un coefficient lié au corps.

L'étude du phénomène de la longe est aussi délicate car il semble difficile de relier l'extension de cette dernière avec la contrainte visqueuse, puisqu'il semble, selon les auteurs, qu'il y a transfert de matière de la cellule à longe pour des valeurs de $\tau_s > 1,5 \text{ dyn/cm}^2$.

3. Expériences de gonflement osmotique

De nombreuses expériences ont été faites en utilisant cette technique qui consiste à diminuer la concentration en sel du milieu suspendant, afin qu'il y ait gonflement de la cellule. Ces expériences ont permis ainsi de préciser l'accroissement d'aire et de volume durant le phénomène de lyse osmotique (Rand et coll, Canham et coll). C'est ainsi que des déterminations réalisées par des méthodes photographiques ont montré que l'aire ne subit pas de variations notables pendant l'osmose, jusqu'à ce que la cellule atteigne une forme sphérique. A partir de ce moment, l'accroissement d'aire est important et la cellule est hémolysée.

A partir de ces résultats, Katchalsky et coll et plus récemment Stoltz et coll ont tenté de proposer un modèle viscoélastique solide qui explique le comportement rhéologique de l'hématie lors du passage à la forme sphérique.

En effet, on peut remarquer que, selon la rapidité de l'osmose, les courbes d'hémolyse sont différentes.

Ainsi, dans la technique d'hémolyse graduelle, le processus est suffisamment lent pour permettre un équilibre entre les deux côtés de la membrane.

Dans le cas d'une hémolyse « rapide », on obtient la même forme de courbe d'hémolyse en fonction de la concentration saline, mais décalée vers les fortes concentrations.

Le modèle rhéologique proposé est un modèle de Kelvin dont l'équation de comportement est la suivante :

$$\tau = E \cdot e + \eta \frac{de}{dt}$$

pour une sphère, on aura $e = \frac{r - r_s}{r_s}$ avec $r_s =$ rayon initial.

L'équation de comportement prend alors la forme :

$$\tau = E \cdot \frac{r - r_s}{r_s} + \frac{\eta}{A \cdot r_s} \frac{dV}{dt}$$

où A est la surface et V le volume.

Le calcul de E et η est établi par approximation de l'équation générale. Dans le cas de l'hémolyse lente, on néglige le terme $\frac{dV}{dt}$ en considérant un équilibre entre l'intérieur et l'extérieur de la membrane.

Si h est l'épaisseur de la membrane et Δ_p la différence de pression, on peut calculer le module de Young au moment de l'hémolyse.

$$E = \frac{r_c \cdot r_s}{r_c - r_s} \cdot \frac{\Delta P}{4 r_c}$$

On peut également procéder à une estimation de l'élément visqueux du modèle dans le cas de l'hémolyse rapide. Dans ce cas, le rayon de l'hématie reste voisin de r_s à l'hémolyse.

$$r = \frac{\eta}{A \cdot r_s} \cdot \frac{dV}{dt}$$

$\frac{dV}{dt}$ est déterminé par utilisation de l'équation de Jacob (1952) à partir d'études sur la perméabilité membranaire.

$$\frac{dV}{dt} = \alpha A (C_i - C_m)$$

où $\alpha =$ coefficient de perméabilité de l'eau
 $C_i =$ concentration osmolaire de la cellule
 $C_m =$ concentration osmolaire du milieu.

$$\text{On a donc } \eta = \frac{\tau_s \cdot r_s}{\alpha (C_i - C_m)}$$

Il est impossible d'atteindre η car la contrainte critique n'est pas connue. Cependant, en accord avec Reiner et Weissenberg, on peut estimer que la contrainte dans un corps de Kelvin augmente avec la vitesse de déformation, on peut donc penser que $\tau_s > \tau_c$.

A partir de ces considérations et en prenant

$$r_c = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ cm}, r_s = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \\ h = 60 \text{ \AA}$$

On aura :

$$E = 2,4 \cdot 10^7 \text{ dyn/cm}^2 \\ \eta = 2,7 \cdot 10^7 \text{ à } 2,7 \cdot 10^8 \text{ poises}$$

La valeur élevée de η justifie l'omission du terme $\frac{dV}{dt}$ dans le processus d'hémolyse lente.

Une telle approche montre donc que l'utilisation d'un modèle solide, élastique présentant des propriétés visqueuses permet d'expliquer la différence observée entre les courbes d'hémolyse.

4. Discussion concernant les modèles rhéologiques issus de l'expérience

Cette seconde partie nous montre plusieurs types d'expériences qui peuvent être réalisées afin d'atteindre les propriétés rhéologiques de la membrane.

Il faut alors remarquer la grande diversité des modèles présentés qui diffèrent souvent de façon profonde. Cependant, on retrouve généralement plusieurs points communs tant sur le plan expérimental qu'au niveau des interprétations.

Ainsi, la micropipette et l'hémolyse conduisent Rand et Katchalsky à introduire les notions de visco-élasticité, l'un dans un modèle liquide, l'autre dans un modèle solide.

En ce qui concerne les différents modèles, on peut dire que le modèle présenté par Rand est difficilement acceptable. En effet, même en ajoutant les forces électrostatiques proposées par Adams (équilibre pour la forme biconcave), il apparaît qu'une force de tension superficielle ne peut expliquer les courbes tracées dans le cas du globule rouge (effet statique). Il faut également rappeler que ce modèle n'est pas calculable comme le fait Rand puisque celui-ci assimile les contraintes qui s'exercent dans deux parties sphériques différentes à une même valeur.

Le modèle solide non linéaire proposé par Richardson semble fournir une bonne interprétation des propriétés de la membrane érythrocytaire, d'un point de vue qualitatif et quant au profil général des courbes pression-déplacement. Il faut cependant rappeler que ce modèle est calculé en l'absence de tout glissement à l'orifice de la pipette. Cette difficulté est inhérente au mode opératoire utilisé. Il n'en est rien pour celui de Mohandas et Hochmuth qui préconisent, quant à eux, un modèle linéaire qui n'en est pas un en fait puisqu'il dépend d'un module d'Young, fonction de la contrainte.

De telles études ont été reprises par Skalak et Chien dans le cadre d'un modèle beaucoup plus complexe que nous examinerons plus loin.

III. AUTRES APPROCHES DES PROPRIÉTÉS RHEOLOGIQUES DE L'HEMATIE

Ces approches sont généralement réalisées avec des techniques qui font appel à la mécanique des fluides. Il s'agit ici de déformer des cellules suspendues dans un milieu visqueux en les soumettant à un champ hydrodynamique (Goldsmith et coll, Schmid-Schönbein et coll, Bessis et Mohandas, etc.). Il s'agit de recherches expérimentales concernant la déformation et l'orientation dans un champ de vitesse à profil parabolique, ou de considérations théoriques permettant le calcul de la rotation et de la déformation des particules. Ces travaux, qui partent généra-

lement de l'hypothèse selon laquelle l'hématie se présente comme un disque solide, comparent les périodes de rotation calculées avec les mesures expérimentales. Pour les déformations, le modèle utilisé est celui de gouttes liquides dont la viscosité est différente de celle du milieu (Taylor).

Ces études faisant état de la notion de viscosité interne des hématies sont séduisantes et permettent une approche semi-quantitative commode. Il est certain cependant qu'elles ne permettent pas l'approche des propriétés rhéologiques du globule rouge.

De plus, ces techniques aboutissent généralement à un couplage entre l'orientation des particules et leur déformation. Ce couplage n'est que difficilement dissociable lors d'une étude expérimentale et il est nécessaire de proposer un modèle rhéologique de la membrane pour cerner plus précisément les déformations propres à la particule.

Parmi les modèles proposés pouvant expliquer les phénomènes observés dans le comportement de l'hématie, il faut donner une place à part à celui de Skalak et Chien qui utilisent la théorie des grandes déformations et retrouvent la forme de la courbe à laquelle avaient abouti expérimentalement Hochmuth et coll, ainsi qu'à celui de Evans qui a effectué un travail similaire.

1. Modèle élastique d'Evans

Evans élabore un modèle élastique incompressible à deux dimensions et aboutit aux relations contraintes-déformations pour des déformations finies, et il illustre le tout par un processus de gonflement osmotique.

Soit le rapport de déformation

$$\lambda_1 = \frac{d y_1}{d x_1}, \quad \lambda_2 = \frac{d y_2}{d x_2},$$

ainsi que le tenseur de Green $e_{11} = \frac{1}{2}(\lambda_1^2 - 1)$,

$e_{22} = \frac{1}{2}(\lambda_2^2 - 1)$, Evans introduit le tenseur de déformation de Finger qui fait apparaître le changement d'aire

$$\beta_{ij} = \delta_{ij} + 2 e_{ij}$$

Ce tenseur a pour invariant

$$B_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2, \quad B_2 = -(\lambda_1 \lambda_2)^2 = -\left(\frac{dA}{dA_0}\right)^2$$

Les relations contraintes-déformations sont alors obtenues à partir d'une fonction énergie potentielle élastique E par :

$$T_{ij} = 2 \left(\frac{\bar{\rho}}{\rho}\right) \left[B_2 \left(\frac{\partial E}{\partial B_2}\right) \delta_{ij} + \left(\frac{\partial E}{\partial B_1}\right) \beta_{ij} \right]$$

$\bar{\rho}$ et ρ étant respectivement les densités du matériau après et avant déformation.

Dans le cas d'un matériau incompressible, on a : $\lambda_2 \lambda_3 = 1$, soit $B_2 = -1$ et $T_{ij} = -P_m \delta_{ij} + 2 \left(\frac{\partial E}{\partial B_1} \right) \beta_{ij}$, P_m est équivalent à une pression hydrostatique.

Le potentiel élastique est une fonction du seul invariant B_1 et il est donné par une série de puissances de B_1 : $(E - E_0) = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (B_1 - 2)^n$ avec $B_1 = 2(1 - 2\varepsilon_1\varepsilon_2)$.

Pour les faibles déformations, seul le premier terme est important.

D'où :

$$E - E_0 \simeq E_1 (B_1 - 2)$$

Evans entreprend alors de résoudre le problème du gonflement osmotique de l'hématie. Il utilise les équations d'équilibre des coques (fig. 4).

$$\left\{ \begin{aligned} K_1 T_s + K_2 T_\theta &= P \\ \left(\frac{\partial}{\partial s} \right) (r T_\theta) + \left(\frac{\partial T_{\theta s}}{\partial \theta} \right) - T_\theta \left(\frac{\partial r}{\partial s} \right) &= 0 \\ \left(\frac{\partial}{\partial s} \right) (r T_{\theta s}) + \left(\frac{\partial T_\theta}{\partial \theta} \right) + T_{\theta s} \left(\frac{\partial r}{\partial s} \right) &= 0 \end{aligned} \right.$$

Une solution simple est envisageable dans le cas d'une courbure gaussienne positive. On a alors :

$$T_s = P/2 K_2, T_\theta = \frac{2 K_2 - K_1}{2 K_2^2} P$$

Compte tenu des relations contraintes-déformations,

$$(\varepsilon_s - \varepsilon_\theta) = \frac{P}{F(B_1)} \cdot \frac{K_1 - K_2}{2 K_2^2} \text{ avec } F(B_1) = 4 \left(\frac{\partial E}{\partial B_1} \right)$$

Dans le cas général, les courbures sont plus complexes et il est alors nécessaire de passer par une théorie des perturbations linéaire autour de

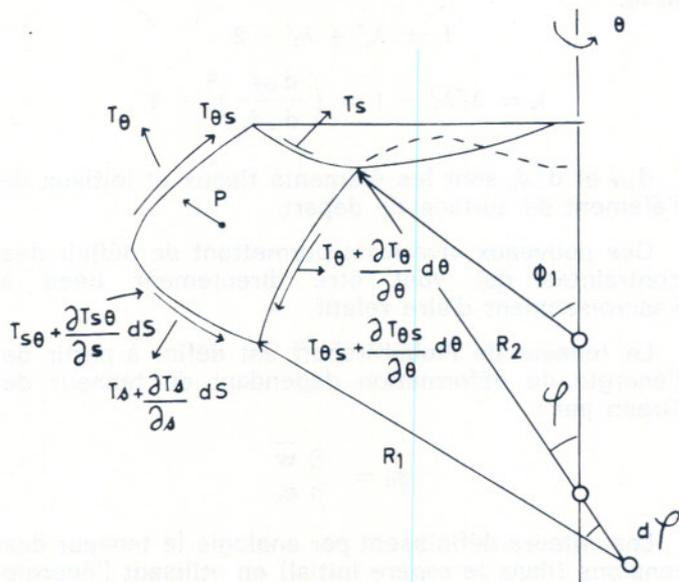


Fig. 4. — Coordonnées curvilignes et contraintes sur un élément de surface (d'après Evans)

l'état sphérique. Le rayon est alors défini par $R(\varphi) = R_0 + \xi(\varphi)$ où ξ est exprimé par la série des puissances de $X = \sin^2 \varphi$. $\xi = R_0 \sum_{m=1}^{\infty} b_m X^m$.

Le potentiel élastique étant identifié à son premier terme, la différence $(\varepsilon_s - \varepsilon_\theta)$ s'exprime également par la série des puissances de X . $(\varepsilon_s - \varepsilon_\theta) = \sum_1^{\infty} a_n X^n$.

On obtient alors :

$$a_l = \left(\frac{P R_0}{\mu} \right) l [l b_l - (l + 1) b_{l+1}]$$

en utilisant l'équation obtenue précédemment :

$$(\varepsilon_s - \varepsilon_\theta) = \frac{P}{F(B_1)} \frac{K_1 - K_2}{2 K_2^2} \text{ et } \mu = 4 E_1$$

A partir de plusieurs formes observées au microscope durant un processus d'osmose, Evans trace les courbes $|\varepsilon_s - \varepsilon_\theta|$ fonction de $\sin^2 \varphi$. Il en déduit alors les différents coefficients a_l , et donc les coefficients b_l .

Seuls a_1 et a_N ne sont pas nuls, d'où

$$b_N = \mu / P R_0 (a_N / N^2), b_1 = \frac{\mu}{R_0 P} (a_1 + a_N / N)$$

$$b_l = \left(\frac{1}{Nl} \right) (\mu / R_0 P) a_N$$

Ne pouvant, à cause de la résolution du microscope, atteindre expérimentalement les termes b_l , liés aux variations de courbure, il utilise les valeurs du grand axe et du petit axe pour obtenir le rapport $\frac{P R_0}{\mu}$

$$\text{Soit : } A_R = \frac{R(1)}{R(0)} - 1 = \sum_0^N b_l$$

$$\text{D'où : } \frac{P R_0}{\mu} = \frac{a_1 + 3/4 a_2}{A_R}$$

Il obtient ainsi pour une membrane d'une épaisseur de 100 Å et un module d'élasticité de 10⁴ à 10⁵ dyn/cm², une différence de pression de l'ordre de 10² à 10⁴ dyn/cm², ce qui indique qu'il est raisonnable de prendre $\mu/h \simeq 10^5$ à 10⁶ dyn/cm².

Dans un autre article, Evans reprend les expériences de Hochmuth et Mohandas lorsque la cellule n'est fixée qu'en un seul point. Il utilise ici également son modèle avec un potentiel élastique ne contenant que le premier terme de la série.

La cellule est ici considérée comme un disque de rayon initial R_0 (fig. 5). En égalisant la force extérieure produite par tranche unité à la force due à la contrainte T_x , et en utilisant l'incompressibilité, il obtient la relation :

$$(\lambda_x - \lambda_x^{-3}) = r_0 R_0 / \mu \cdot \frac{\bar{A}(X_0)}{\bar{Y}(X_0)}$$

où μ est la contrainte élastique

r_0 est la contrainte de cisaillement

\bar{A} et \bar{Y} sont les grandeurs adimensionnelles correspondant à A et Y .

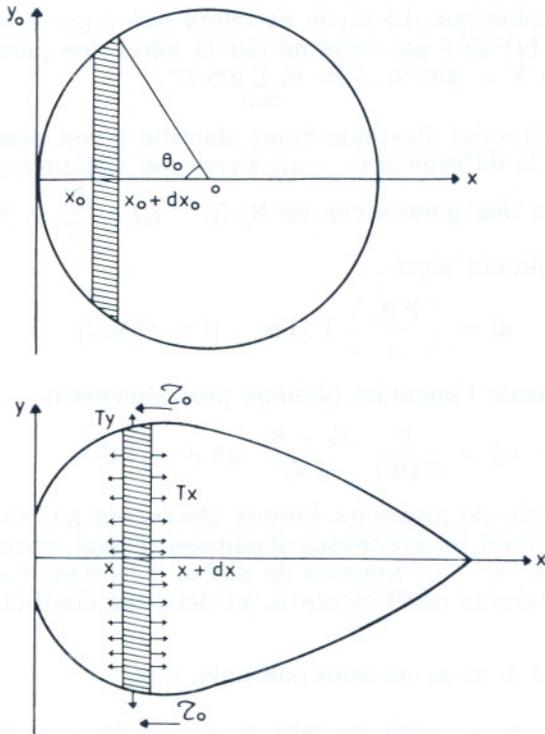


Fig. 5. — Déformation d'un élément circulaire sous l'action d'une contrainte visqueuse uniforme (d'après Evans)

Soit avec :

$$\bar{Y}_0 = \sin \theta_0, \bar{X}_0 = 1 - \cos \theta_0, \bar{A}(\theta_0) = \left[\theta_0 - \frac{\sin 2\theta_0}{2} \right]$$

$$\lambda_x - \lambda_x^{-3} = \frac{\tau_0 R_0}{\mu} \left(\theta_0 - \frac{\sin 2\theta_0}{2} \right) / \sin \theta_0$$

Il trace ainsi la courbe λ_x en fonction de $\frac{X}{R_0}$ (fig. 6).

A partir des valeurs expérimentales, il obtient un module élastique de 10^4 dyn/cm².

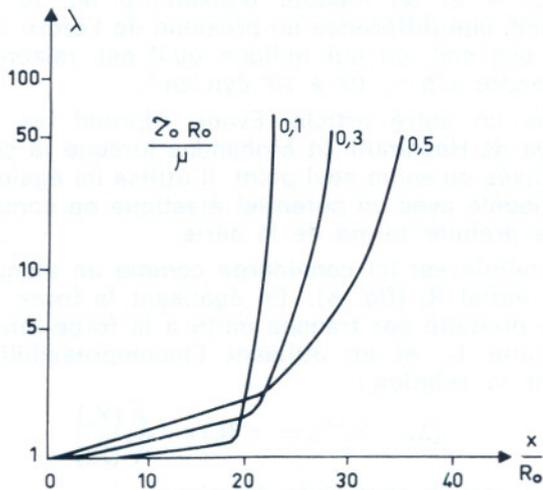


Fig. 6. — Rapport principal d'extension λ en fonction de la coordonnée adimensionnelle \bar{X} du disque déformé pour 3 valeurs du rapport $\frac{\tau_0 R_0}{\mu}$.

2. Modèle de Skalak et Chien

Partant des valeurs des modules de Young déterminées dans différentes expériences (hémolyse, étirement, etc.), Skalak et coll pensent que les contraintes nécessaires à la déformation sans accroissement d'aire sont bien plus faibles que celles qui seraient nécessaires aux déformations avec accroissement d'aire ($3,1 \cdot 10^7$ dyn/cm² dans les expériences de Katchalsky et coll, et 10^4 dyn/cm² dans les études de Hochmuth et coll).

En négligeant la résistance à la flexion, la fonction d'énergie de déformation est atteinte en considérant un élément de membrane $dx_1 dx_2$. L'application de contraintes T_1 et T_2 dans les directions x_1 et x_2 va conduire à un nouvel élément $dy_1 dy_2$. On définit alors les rapports de déformation $\lambda_1 = \frac{dy_1}{dx_1}$ et $\lambda_2 = \frac{dy_2}{dx_2}$

Puis, on utilise le tenseur de déformation de Green. Ses composantes sont :

$$e_{11} = \frac{1}{2} (\lambda_1^2 - 1) \quad \text{et} \quad e_{22} = \frac{1}{2} (\lambda_2^2 - 1)$$

Les premiers invariants du tenseur de déformation sont :

$$\bar{I}_1 = e_{11} + e_{22} \quad \bar{I}_2 = e_{11} e_{22}$$

On peut alors remarquer que l'on peut former, à partir des invariants précédents, un nouvel invariant qui ne dépend que de la variation d'aire. C'est ainsi que, pour décrire les propriétés du globule rouge, Skalak et Chien définissent, à partir des invariants précédents, les nouveaux invariants

$$I_1 = 2 \bar{I}_1 = 2 (e_{11} + e_{22})$$

$$\text{et} \quad I_2 = 4 \bar{I}_2 + 2 \bar{I}_1 = 4 e_{11} e_{22} + 2 (e_{11} + e_{22})$$

Soit, en utilisant les rapports de déformation λ_1 et λ_2 .

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 - 2$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 - 1 = \left(\frac{dA}{dA_0} \right)^2 - 1$$

dA et dA_0 sont les éléments finaux et initiaux de l'élément de surface de départ.

Ces nouveaux invariants permettent de définir des contraintes qui vont être directement liées à l'accroissement d'aire relatif.

Le tenseur de Piola-Kirchoff est défini à partir de l'énergie de déformation dépendant du tenseur de Green par :

$$S_{ij} = \frac{\partial \bar{W}}{\partial e_{ij}}$$

Les auteurs définissent par analogie le tenseur des tensions (dans le repère initial) en utilisant l'énergie de déformation

$$S_{rj} = \partial W / \partial e_{ij}$$

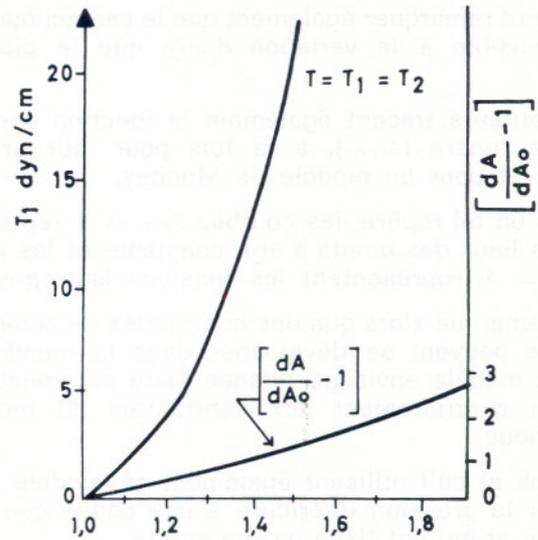
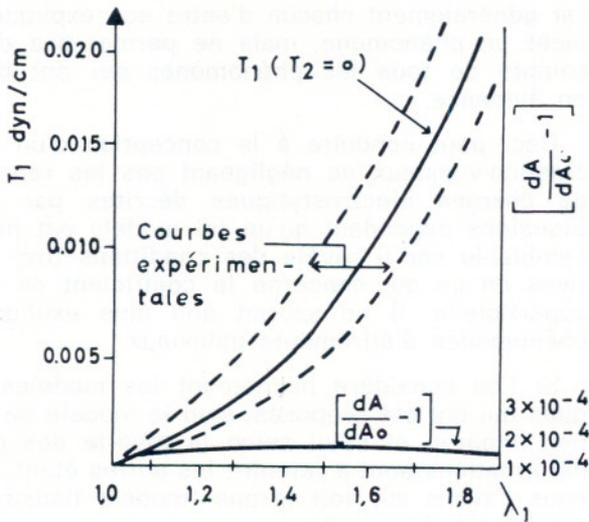


Fig. 7. — Courbes tension - rapport d'extension (d'après Skalak)

La fonction énergie est donnée par :

$$W = \frac{B}{4} \left(\frac{l_1^2}{2} + l_1 - l_2 \right) + \frac{C}{8} l_2^2$$

B et C sont des constantes de la membrane.

On a alors

$$S_{11} = B e_{11} + \frac{C}{2} (1 + 2 e_{22}) l_2$$

$$S_{22} = B e_{22} + \frac{C}{2} (1 + 2 e_{11}) l_2$$

On remarque que, pour les faibles déformations,

$$S_{11} = B e_{11} + c (e_{11} + e_{22})$$

$$S_{22} = B e_{22} + c (e_{11} + e_{22})$$

ce qui correspond à une théorie linéaire de l'élasticité (utilisation des coefficients de Lamé).

Du tenseur de Piola-Kirchoff sont normalement dérivées les valeurs du tenseur des contraintes eulériennes par

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{J} \frac{\partial y_k}{\partial x_j} \frac{\partial y_k}{\partial x_i} S_{ij}$$

J : jacobien de la transformation.

Ici également les auteurs définissent T_{ij} par analogie avec σ_{ij} d'où

$$T_{11} = T_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \left[\frac{B}{2} (\lambda_1^2 - 1) + \frac{C}{2} (\lambda_2^2 l_2) \right]$$

$$T_{22} = T_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \left[\frac{B}{2} (\lambda_2^2 - 1) + \frac{C}{2} (\lambda_1^2 l_2) \right]$$

Les auteurs entreprennent de calculer les constantes C et B en utilisant les résultats expérimentaux de Katchalsky et de Mohandas.

Soit $k = \lim_{e_{11} \rightarrow 0} \frac{T_1}{e_{11} h}$, ($T_1 = T_2$) est égal à 10^7 dyn/cm² pour $h = 100 \text{ \AA}$

On obtient alors $C = 5$ dyn/cm

Et $E = \lim_{e_{11} \rightarrow 0} \frac{T_1}{e_{11} h}$, ($T_2 = 0$), = 10^4 dyn/cm² (E est ici estimé au module d'Young défini par Mohandas).

Ce résultat conduit à $B = 0,5 \cdot 10^{-2}$ dyn/cm.

Grâce à ces valeurs, Skalak peut tracer les différentes courbes, T_1 fonction de λ pour $T_2 = 0$ correspondant ici à l'expérience de Mohandas et Hochmuth, et $T = T_1 = T_2$ fonction de λ .

Il trace également la courbe $\left(\frac{dA}{dA_0} - 1 \right)$ représentant la variation d'aire relative durant les deux déformations (fig. 7).

Ces courbes sont comparées à celles qui ont été données pour un corps en caoutchouc répondant à un modèle de Mooney. Les courbes tracées montrent alors que le caoutchouc est une mauvaise représentation de la membrane érythrocytaire (fig. 8).

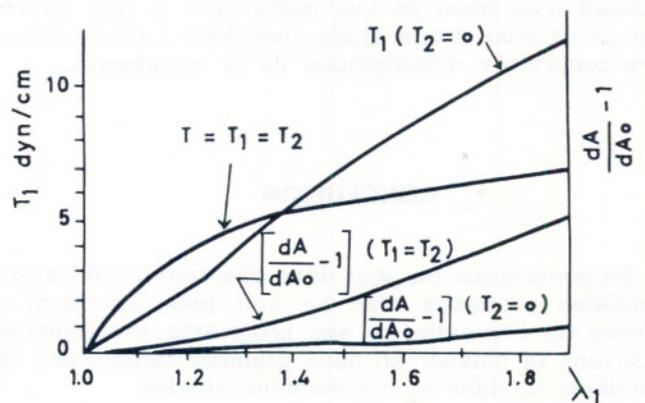


Fig. 8. — Courbes tension - rapport d'extension pour un modèle caoutchouc de type Mooney (d'après Skalak)

On peut remarquer également que le caoutchouc est plus sensible à la variation d'aire que le globule rouge.

Les auteurs tracent également la fonction énergie dans le repère (λ_1, λ_2) , à la fois pour leur propre modèle et pour un modèle de Mooney.

Dans un tel repère, les courbes $\lambda_2 \lambda_1 = 1$ représentent les lieux des points à aire constante et les courbes $\lambda_2 = \lambda_1$ représentent les tensions isotropes.

On remarque alors que des contraintes de compression ne peuvent se développer dans la membrane avec le modèle envisagé lorsque l'aire est constante et ceci contrairement aux contraintes du modèle caoutchouc.

Skalak et coll utilisent également ce modèle pour calculer la pression intérieure à une coque que l'on déforme et qui est fixée par un cercle.

Dans l'hypothèse où $B = 0$, $C = \text{constante}$, la partie déformée est une portion de sphère et la contrainte devient :

$$T = \frac{C}{2} \alpha (x^2 - 1)$$

$$\text{où } \alpha = \frac{A}{A_0} = \frac{b^2 - a^2}{b^2} + \frac{2p^2}{b^2} \left[1 \pm \left(1 - \frac{a^2}{\rho^2} \right)^{1/2} \right]$$

et la surpression $P = \frac{C}{\rho} \alpha (x^2 - 1)$.

Ce calcul peut expliquer les résultats expérimentaux observés lors de la succion de l'hématie. En effet, B est très petit devant C et il est possible d'assimiler B à zéro.

A partir de ces hypothèses, il serait alors intéressant de chercher si il est possible d'expliquer la formation de « longues » observées par Mohandas et coll.

Un point cependant n'est pas expliqué : c'est le phénomène de relaxation qui a été parfois mis en évidence. Il faudrait coupler à ce modèle une composante visqueuse qui permettrait de tenir compte des propriétés viscoélastiques de l'hématie.

Il est certain cependant que ce travail est, parmi les modèles, un des plus élaboré et un des plus satisfaisant d'un point de vue mécanique. Il doit pouvoir servir de base à une étude cherchant à mieux cerner les propriétés rhéologiques de la membrane.

CONCLUSION

En conclusion, on peut donc dire que les différents modèles proposés, que ce soit pour expliquer la forme de l'hématie ou ses propriétés rhéologiques, peuvent se classer en deux grandes catégories : les modèles liquides et les modèles solides.

Pour les modèles liquides, il serait nécessaire de faire la synthèse de tous ceux qui ont été proposés,

car généralement chacun d'entre eux explique isolément un phénomène, mais ne permet pas de tenir compte de tous les phénomènes qui ont été mis en évidence.

Ceci peut conduire à la conception d'un modèle élastico-visqueux ne négligeant pas les répartitions de charges électrostatiques décrites par Adams. Signalons cependant qu'un tel modèle est peu vraisemblable car il révèle des conditions trop restrictives en ce qui concerne le coefficient de tension superficielle. Il ne saurait non plus expliquer les phénomènes d'étirements uniaxiaux.

Si l'on considère maintenant les modèles élastiques qui ont été proposés, seul le modèle de Hooke, non linéaire, et celui selon la théorie des grandes déformations sont à retenir ; les autres étant, comme nous l'avons vu, soit erroné (modèle linéaire), soit insuffisant (Mooney).

Il serait également intéressant de calculer, à partir d'un modèle déterminé, la forme finale d'une sphère ayant subi la perte d'un certain volume. Rappelons en effet que, d'après Bull, les seuls matériaux pouvant expliquer la forme de l'hématie seraient des matériaux en vertu desquels une coque sphérique mince ayant subi une dépression ne reste pas inscriptible dans la sphère initiale. Or, l'hématie est une cellule qui a perdu son noyau.

Des précisions peuvent être obtenues en utilisant des techniques de déformation plus fines, telles que la création d'un champ hydrodynamique autour d'une cellule libre. Il faut cependant lors d'une telle démarche tenir compte d'un modèle qui explique correctement d'autres phénomènes, afin de découpler les parties orientation et déformation pure de l'hématie. Il est probable que ces techniques, accompagnées d'une étude théorique, permettront de parfaire les équations de comportement rhéologique de la membrane érythrocytaire.

Travail du groupe de recherche d'Hémorhéologie
Centre de Transfusion sanguine et d'Hématologie
Brabois

54500 Vandœuvre-lès-Nancy (France)

REFERENCES PRINCIPALES

- K.H. ADAMS — Mechanical equilibrium of biological membranes. *Biophysical Journal*, 1972, 12, 123-130.
- K.H. ADAMS — Mechanical deformability of biological membranes and the sphering of the erythrocyte. *Biophys. J.*, 1973, 13, 209-217.
- K.H. ADAMS — A theory for the shape of the red blood cell. *Biophysical Journal*, 1973, 13, 1049-1053.
- M. BESSIS — Cellules du sang normal et pathologique, 815 pages. Masson et Cie. Ed. Paris, 1972.
- M. BESSIS, N. MOHANDAS — Deformability of normal, shape-altered and pathological red cells. *Blood cells* 1975, 1, 315-322.
- B.S. BULL, J.D. BRAILSFORD — The biconcavity of the red cell: an analysis of several hypotheses *Blood*, 1973, 41, 833-844.

- P.B. CANHAM — The Minimum Energy of Bending as a Possible Explanation of the Biconcave Shape of the Human red Blood Cell. *J. Theoret. Biol.*, 1970, 26, 61-81.
- P.B. CANHAM, D.R. PARKINSON — The area and volume of single human erythrocytes during gradual osmotic swelling to hemolysis. *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, 1970, 48, 369-376.
- D.A. DANIELSON — Stability of the thin elastic shell model of the red blood cell. *J. Biomechanics*, 1971, 4, 611-617.
- E.A. EVANS — New membrane concept applied to the analysis of fluid shear and micropipette deformed red blood cells. *Biophysical journal*, 1973, 13, 941-954.
- E.A. EVANS — A new material concept for the red cell membrane. *Biophysical journal*, 1973, 13, 926-940.
- E.A. EVANS, P.L. LA CELLE — Intrinsic material properties of the erythrocyte membrane indicated by mechanical analysis of deformation. *Blood*, 1975, 45, 29.
- R.F. FURCHGOTT, E. PONDER — Disk-sphere transformation in mammalian red cells II. The nature of the anti-sphering factor. *J. Exp. Biol.*, 1940, 17, 117-127.
- H.L. GOLDSMITH — Deformation of human red cells in tube flow. *Biorheology*, 1971, 7, 235-242.
- H.L. GOLDSMITH, J. MARLOW — Flow behaviour of erythrocytes. I. Rotation and deformation in dilute suspensions. *Proc. R. Soc. Lond.*, 1972, 182, 351-384.
- R.M. HOCHMUTH, N. MOHANDAS, P.L. BLACKSHEAR — Measurement of the elastic modulus for red cell membrane using a fluid mechanical technique. *Biophysical Journal*, 1973, 13, 747-762.
- A.W.L. JAY — Viscoelastic properties of the human red blood cell membrane I. Deformation, volume loss, and rupture of red cells in micropipettes. *Biophys. Journal*, 1973, 13, 1166-1182.
- A. KATCHALSKY, O. KEDEM, C. KLINANSKY, A. DEVRIES — Rheological considerations of the hemolysing red blood cell in: Flow properties of blood and other biological systems. Ed. by A.L. Copley, G. Stainsby, Pergamon Press, New-York, 1960, 155.
- A. LARCAN, J.F. STOLTZ — Microcirculation et hémorhéologie. Masson, 1970, 274 p. (1 vol.).
- P.F. LEBLOND, P.L. LACELLE, R.I. WEED — Rhéologie des érythroblastes et des érythrocytes. *Nouv. Rev. Fr. Haematol.*, 1971, 11, 536-546.
- J.G. LENARD — A note on the shape erythrocyte. *Bul. Mathem. Biol.*, 1974, 36, 55-58.
- J.M. MITCHISON, M.M. SWANN — The mechanical properties of the cell surface. I. The cell elastimeter. *J. Exp. Biol.*, 1954, 31, 443-461.
- V.V. NOVOZHILOV — Thin shell theory. Wolters-Noordhoff publ. Groningen, 1970, 422 pages.
- R.P. RAND — Mechanical properties of the red cell membrane II. Viscoelastic Breakdown of the Membrane. *Biophys. Journal*, 1964, 4, 303-316.
- E. RICHARDSON — Analysis of suction experiments on red blood cells. *Biorheology*, 1975, 12, 39-55.
- R. SKALAK, A. TOZEREN, R.P. ZARDA, S. CHIEN — Strain energy function of red blood cell membranes. *Biophys. J.*, 1973, 13, 245-264.
- J.F. STOLTZ, C. VIGNERON, F. STREIFF, A. LARCAN — Données actuelles sur la rhéologie de l'hématie. *Biorhéologie*, 1971, 8, 11-22.
- J.F. STOLTZ, C. VIGNERON — Viscosité sanguine et déformabilité des hématies. Monographie P.I.L. ed. 1976 (Paris).
- G.I. TAYLOR — The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1934, 146 A, 501-523.

Comportement du béton frais

Études sur modèle réduit*

par Ph. BAUDEAU, Institut Universitaire de Technologie, département Génie civil, Strasbourg
J.D. WEBER, Faculté des Sciences, Metz

RESUME

Le bétonnage d'une fondation profonde à parois moulées dans le sol a été étudié sur un modèle réduit au 1/6^e, afin d'améliorer l'écoulement du béton frais lors de sa mise en place dans l'ouvrage, en modifiant convenablement sa composition granulométrique.

L'étude théorique de la loi de similitude conduit à réaliser les essais de la façon suivante: le béton réel est remplacé dans le modèle réduit par un microbéton dont les agrégats ont des dimensions réduites au 1/6^e; son dosage en ciment et en eau est réalisé de façon telle que dans une expérience effectuée à l'aide du microbéton avec un cône géométriquement semblable au cône d'Abrams et ayant 10 cm de haut, le rapport entre l'affaissement de l'échantillon et sa hauteur initiale soit le même que pour le béton réel soumis à l'expérience avec un cône géométriquement semblable au cône d'Abrams et ayant 60 cm de haut.

On présente également des résultats d'essais viscosimétriques effectués sur les coulis de ciment utilisés dans le béton réel et dans le microbéton.

SUMMARY

Concreting deep foundations by means of trenches moulded in the soil has been studied with the use of a model scaled down to a sixth of the original, so as to improve the flow of fresh concrete as it is being introduced into the trench, by suitably modifying its aggregate composition.

The theoretical study of the similarity principle implies carrying out experiments in the following manner: real concrete is replaced in the model by microconcrete whose aggregates are also scaled down to a sixth; its cement-water ratio is calculated such that in an experiment which is carried out using microconcrete with a cone which is geometrically similar to an Abrams' cone and which is 10 cm high, the ratio between the slump of the sample and its initial height is the same as that apparent in real concrete after it has undergone the experiment with a cone which is geometrically similar to an Abrams' cone and which is 60 cm high.

We will also show the results of the viscosity experiments which were carried out on the grouts used in real concrete and in microconcrete.

1. INTRODUCTION

La réalisation de fondations profondes par la technique des parois moulées dans le sol nécessite l'emploi de bétons ayant des qualités spéciales: ils doivent s'écouler facilement dans le tube plongeur par lequel s'effectue le bétonnage en fond de fouille; cette fouille est au préalable remplie d'eau chargée de bentonite; le béton est donc soumis au délavage, et il ne peut être vibré.

L'un des auteurs [1] a montré comment, partant d'une composition de béton de chantier, il avait été conduit, à partir d'essais au cône d'Abrams et au

fluidimètre, à diminuer la proportion de sable au profit de granulats de plus grandes dimensions.

La technique d'essais sur modèles réduits que nous allons décrire lui a permis de comparer les comportements correspondants lors du bétonnage, mettant en évidence l'avantage que présente l'une des compositions granulométriques par rapport à l'autre.

Pour simplifier, nous ne décrirons ici que les essais effectués avec le béton dont la composition granulométrique s'est avérée la meilleure; nous renvoyons à la référence [1] pour un exposé complet des expériences effectuées.

Nous voulons par contre étudier ici avec plus de détails le problème que pose la similitude, dans l'étude sur modèle réduit du comportement du béton frais lors de sa mise en place dans l'ouvrage.

* Conférence prononcée devant le Groupe Français de Rhéologie le 9 décembre 1976.

2. LOI DE SIMILITUDE

Considérons un empilement de granulats A supposés parfaitement rigides, enrobés dans un milieu déformable B (fig. 1) ; le milieu B est homogène et matériellement simple.

Rappelons que si a_i sont les coordonnées d'un point matériel à l'instant 0, et x_i les coordonnées de ce point à l'instant θ par rapport à un même repère orthonormé, le milieu est dit matériellement simple [8] lorsque le tenseur des contraintes σ_{ij} à l'instant t ne dépend que des fonctions $\frac{\partial x_i}{\partial a_j}(\theta)$ pour $0 \leq \theta \leq t$; en d'autres termes, le tenseur des contraintes est déterminé par l'histoire des déformations, définie par la matrice gradient (ou jacobienne) de l'application $x_i(a_j, \theta)$ pour $0 \leq \theta \leq t$.

Nous exprimons cette hypothèse en écrivant la loi de comportement sous la forme

$$\sigma_{ij}(t) = F_{ij} \left(\frac{\partial x_k}{\partial a_l} \left(\begin{matrix} t \\ \theta \end{matrix} \right) \right) \quad (1)$$

F_{ij} désignant une fonctionnelle caractéristique du matériau.

Sous l'effet de la pesanteur, le milieu hétérogène A B se déforme progressivement ; on suppose cependant que cette déformation est assez lente pour que les forces d'inertie soient négligeables : c'est ce qu'on appelle une déformation quasi-statique.

Au cours d'une telle déformation existe à tout instant dans le milieu B un champ de tenseurs des contraintes qui vérifie les équations d'équilibre de la mécanique des milieux déformables

$$\sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i = 0 \quad (2)$$

dans lesquelles ρ désigne la masse volumique du milieu B et g_i les composantes de l'accélération \vec{g} de la pesanteur.

L'évolution quasi-statique du milieu A B est déterminée par les équations (1) et (2), par les conditions initiales définissant la configuration du milieu A B pour $t = 0$, ainsi que par les conditions aux limites qui expriment

- l'adhésion du milieu B aux grains A
- l'équilibre de chaque grain A, soumis à son poids et au système des vecteurs contrainte que B exerce sur lui

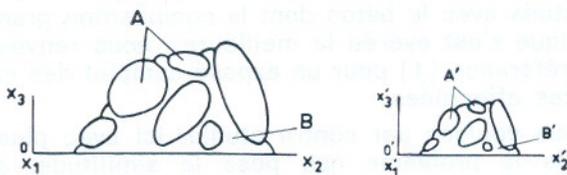


Fig. 1. — Milieu hétérogène : échelle 1 et modèle réduit

— la nullité des vecteurs contrainte sur les portions de la surface extérieure du milieu A B qui ne sont pas en contact avec le support horizontal représenté sur la figure 1 ; on suppose, pour simplifier l'exposé, que les pressions p et contraintes σ_{ij} dont il sera question dans cet article sont celles qui correspondraient à une pression atmosphérique nulle ; pour obtenir les pressions et contraintes réelles, il suffirait de remplacer p par $p + p_a$ et σ_{ij} par $\sigma_{ij} - p_a \delta_{ij}$, où p_a est la pression atmosphérique.

La figure 1 représente d'autre part un empilement de grains indéformables A', enrobés dans un milieu déformable B'. L'empilement de grains A' est un modèle réduit géométriquement semblable à l'empilement A, le rapport de similitude étant $\frac{1}{\lambda}$ avec $\lambda > 1$. Les grains A' ont même masse volumique que les grains A ; le milieu B', tout comme le milieu B, est supposé homogène, matériellement simple et de même masse volumique que B.

Nous admettrons que sa loi de comportement s'écrit

$$\sigma'_{ij}(t') = \frac{1}{\lambda} F_{ij} \left(\frac{\partial x'_k}{\partial a'_l} \left(\begin{matrix} t' \\ \theta' \end{matrix} \right) \right) \quad (3)$$

la fonctionnelle F_{ij} étant la même que celle de la formule (1).

t' et θ' ne représentent pas nécessairement le temps physique réel ; il suffit pour la validité de notre argumentation que ce soient des fonctions croissantes du temps physique réel, définies par exemple par

$$t' = \frac{1}{\mu} t \quad \theta' = \frac{1}{\mu} \theta$$

où μ est une constante positive.

(3) montre que le milieu B', lorsqu'il est soumis aux mêmes déformations que le milieu B, y est le siège de contraintes λ fois plus faibles. Cette condition peut toujours être réalisée, si B et B' sont des fluides visqueux newtoniens incompressibles, dont les viscosités η et η' peuvent être différentes ; pour λ fixé, la valeur de μ est alors imposée par le rapport des viscosités de B et B' : $\mu = \frac{1}{\lambda} \frac{\eta}{\eta'}$.

Par contre si B et B' sont des fluides de Bingham, le seuil critique de cisssion τ'_c dans B' doit être réduit dans le rapport λ par rapport au seuil critique de cisssion τ_c dans B.

Les forces d'inertie étant supposées négligeables lors de la déformation du milieu A' B', le champ de tenseurs des contraintes dans B' doit vérifier à tout instant l'équation

$$\frac{\partial \sigma'_{ij}}{\partial x'_j} + \rho g_i = 0 \quad (4)$$

L'évolution du modèle réduit est régie par les équations (3) (4), et par des conditions initiales et aux limites analogues à celles qui ont été explicitées précédemment pour l'empilement A et le milieu B.

La solution du système (3) et (4) se déduit alors immédiatement de celle du système (1) (2) : les déformations, sous l'effet de la pesanteur, de l'assemblage AB d'une part, du modèle réduit A'B' d'autre part, ont lieu de façon telle que leurs configurations soient géométriquement semblables si on les observe respectivement aux instants homologues t et $t' = \frac{1}{\mu} t$; on a en deux points homologues quelconques considérés aux instants homologues

$$a'_i = \frac{1}{\lambda} a_i \quad x'_i = \frac{1}{\lambda} x_i \quad \frac{\partial x'_i}{\partial a'_j} = \frac{\partial x_i}{\partial a_j}$$

$$\sigma'_{ij} = \frac{1}{\lambda} \sigma_{ij} \quad \frac{\partial \sigma'_{ij}}{\partial x'_j} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}$$

La justification de la similitude des comportements des milieux AB et A'B' demeure valable si le milieu AB, au lieu de reposer sur un support horizontal comme l'indique la figure 1, est en contact avec un obstacle rigide de forme quelconque (analogue par exemple au tube de bétonnage ou à la paroi de la fouille de la fondation à réaliser); il faut alors, bien entendu, que le milieu A'B' soit en contact avec un obstacle rigide géométriquement semblable.

Il en est de même si certaines parties de la surface du milieu AB sont soumises aux pressions exercées par un fluide pesant F, pourvu qu'un volume géométriquement semblable d'un fluide F' de même masse volumique agisse sur les portions homologues de la surface du milieu A'B'; les répartitions de pressions dans F et F' doivent être hydrostatiques, de sorte qu'on ait en deux points homologues $p' = \frac{1}{\lambda} p$.

La loi de similitude qui vient d'être présentée sera appliquée ici au béton frais lors du bétonnage de l'ouvrage réel, et au microbéton lors du bétonnage du modèle réduit.

A représente les granulats (gravier et sable) du béton réel.

B représente le coulis (mélange de ciment et d'eau) du béton réel.

A' représente les granulats du microbéton.

B' représente le coulis du microbéton.

L'eau chargée de bentonite qui remplit la fouille joue le rôle du fluide pesant F dont il vient d'être question.

Remarquons enfin que nous n'avons pu justifier la loi de similitude précédente qu'en faisant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices; la similitude n'est en réalité applicable que de manière approchée, notamment pour les raisons suivantes :

— On a admis que le milieu B enrobe complètement chacun des grains A; on pourrait s'affranchir de cette restriction, mais il faudrait alors admettre que le frottement intergranulaire obéisse à la loi de Coulomb, le coefficient de frottement ayant même valeur pour les grains A et A'; les granulats réels ne peuvent obéir à cette condition que de manière approchée.

— S'il est dans la pratique assez aisé de réduire à l'échelle $\frac{1}{\lambda}$ les dimensions des plus gros granulats, il est par contre fort difficile de réduire dans ce rapport les dimensions des grains de sable.

— On a négligé les phénomènes de tension superficielle dans les milieux B et B'.

— Il est souvent difficile de prouver que les forces d'inertie sont effectivement négligeables dans la déformation d'un milieu tel que AB ou A'B'.

— Lorsque les pressions p sur certaines portions de la surface de AB sont exercées par un fluide pesant F, des pressions $p' = \frac{1}{\lambda} p$ doivent être exercées par un fluide F' sur les portions homologues de la surface de A'B'.

On peut s'assurer de la validité approchée de la relation $p' = \frac{1}{\lambda} p$ en vérifiant que les termes de

Bernoulli $\rho_0 \frac{V^2}{2}$ et $\rho_0 \frac{V'^2}{2}$ sont négligeables respectivement devant p et p' (ρ_0 est la masse volumique commune à F et F' tandis que V et V' sont les vitesses maximales observées dans F et F' au cours des essais). Mais il convient de remarquer que les nombres de Reynolds dans F et F' peuvent fort bien n'être pas petits; les déformations de F et F' ne sont pas quasi-statiques et la similitude de leurs mouvements n'est pas respectée dans les essais décrits ci-dessous; cette similitude ne s'applique qu'aux déformations quasi-statiques de AB et A'B'.

3. BETON REEL ET MICROBETON ASSOCIE

La composition adoptée pour le béton réel est la suivante :

granulats	}	sable 0,125/3 mm	560 kg
		gravillon 3/7	383 —
		gravier 7/15	468 —
		gravier 15/30	410 —
coulis	}	ciment CHF 325	400 kg
		eau	210 l

Précisons que la dimension maximale des grains de ciment CHF est de 0,07 mm.

Le rapport des masses d'eau et de ciment est $\frac{E}{C} = 0,525$.

Etablie conformément à la méthode de Faury, cette composition correspond à 1 m³ de béton [3]. Sa masse volumique est égale à 2 430 kg/m³.

La composition adoptée pour le microbéton utilisé dans le modèle réduit est la suivante :

granulats	}	sable 0,125/0,5 mm	560 kg
		sable 0,5/1,25 mm	383 —
		sable 1,25/2,5 mm	468 —
		gravillon 2,5/5 mm	410 —
coulis	}	ciment CHF 325	455 kg
		eau	340 l

Les dimensions des granulats ont donc été réduites au 1/6.

Le rapport $\frac{E}{C}$ est égal à 0,75.

Le volume de microbéton correspondant à cette composition est égal à 1,13 m³.

Rapportée, selon l'usage, à 1 m³, la composition du microbéton est donc la suivante :

granulats	}	sable 0,125/0,5 mm	496 kg
		sable 0,5/1,25 mm	339 —
		sable 1,25/2,5 mm	415 —
		gravillon 2,5/5 mm	363 —
coulis	}	ciment CHF 325	400 kg
		eau	300 l

La masse volumique du microbéton est égale à 2 150 kg/m³.

On a été conduit à adopter dans le microbéton une proportion pondérale de coulis plus élevée que dans le béton réel, afin d'obtenir le même affaissement relatif $\frac{a}{h}$ (voir fig. 2),

— d'une part avec le béton réel dans un essai de cône d'Abrams effectué à l'échelle 2, c'est-à-dire sur un échantillon dont la hauteur initiale est h = 60 cm ; l'affaissement relatif mesuré est $\frac{a}{h} = 0,66$

— d'autre part avec le microbéton dans un essai au cône d'Abrams effectué à l'échelle 1/3, c'est-à-dire sur un échantillon dont la hauteur initiale est h' = 10 cm ; l'affaissement relatif $\frac{a'}{h'}$ était en effet égal à 0,67.

Notons que l'essai au cône d'Abrams à l'échelle 1 (la hauteur initiale de l'échantillon étant donc égale à 30 cm) donnait, sur le béton réel, un affaissement relatif égal à 0,53.

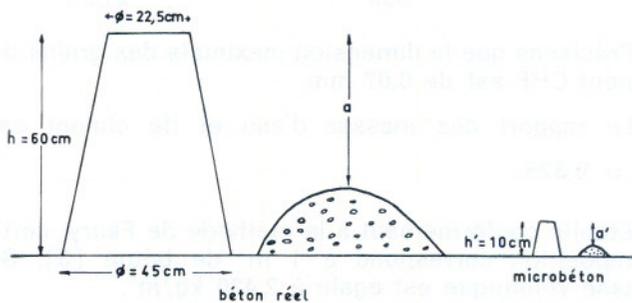


Fig. 2. — Expériences géométriquement semblables à l'essai d'affaissement au cône d'Abrams

Des essais effectués sur le microbéton, à l'aide d'un cône d'Abrams à l'échelle 1/6 (hauteur initiale de l'échantillon : 5 cm) ont présenté une forte dispersion ; ils ne nous semblent pas significatifs pour cette raison.

4. ETUDE VISCOSIMETRIQUE DU COULIS

Les essais ont été effectués avec un viscosimètre Haake à cylindres coaxiaux.

L'espace annulaire entre les parois des cylindres est choisi égal à d = 2,6 mm.

Le rayon du cylindre intérieur (tournant à la vitesse angulaire ω) est égal à R₁ = 18,4 mm. Le rayon du cylindre extérieur est R₂ = 21 mm.

Le cylindre extérieur étant fixe, la stabilité de l'écoulement de Couette d'un fluide newtonien n'est assurée [5] [10] qu'à condition que

$$\frac{R_1 \omega d}{\nu} \sqrt{\frac{d}{R_1}} < 40,8 \tag{5}$$

où ν est la viscosité cinématique $\frac{\eta}{\rho}$.

Il convient donc, avec un fluide newtonien viscosité 0,01 poises tel que l'eau, de ne pas dépasser ω = 2,27 rad/s soit $\dot{\gamma} = 19,5 \text{ s}^{-1}$.

Les coulis de ciment ne sont pas des fluides newtoniens mais des fluides de Bingham.

Appliquons-leurs néanmoins la condition (5) pour obtenir tout au moins un ordre de grandeur des vitesses de cisaillement à ne pas dépasser.

Avec η = 0,76 poises et $\nu = \frac{0,76}{1,63} = 0,46$ stokes (coulis du béton réel) nous obtenons $\dot{\gamma} < 897 \text{ s}^{-1}$.

Avec η' = 0,18 poises et $\nu' = \frac{0,18}{1,51} = 0,12$ stokes (coulis du microbéton) nous obtenons $\dot{\gamma} < 234 \text{ s}^{-1}$.

Les essais viscosimétriques de ces deux coulis ont été effectués comme suit :

Le coulis est au préalable soumis à un malaxage, dans le viscosimètre tournant à 1 000 tr/mn pendant 1 mn (cela correspond à une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 900 \text{ s}^{-1}$). Ce malaxage rend les essais ultérieurs reproductibles.

Le comportement du coulis du béton réel (fig. 3) est assez bien représenté par le modèle de Bingham $\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$, avec τ₀ = 8,5 dynes/cm² et η = 0,76 poises.

De même, le coulis du microbéton est représenté par $\tau' = \tau'_0 + \eta' \dot{\gamma}$ avec τ'₀ = 8 dynes/cm² et η' = 0,18 poises

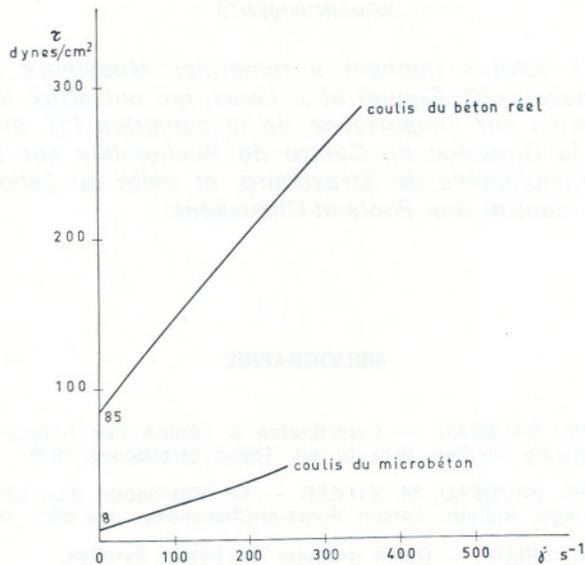


Fig. 3. — Essais viscosimétriques

6. REMARQUES SUR L'APPLICATION DE LA LOI DE SIMILITUDE

Les conditions idéales exposées au paragraphe 2 n'ont donc pu être parfaitement respectées. Le béton réel et le microbéton n'ont pas rigoureusement la même masse volumique. Le rapport $\frac{\tau'_c}{\tau_c}$ des seuils de cisaillement des coulis est égal à $\frac{1}{10,5}$ et non à $\frac{1}{6}$; par contre le rapport des cisaillements critiques des mélanges du coulis et de sable, décrits à la fin du paragraphe 4, est égal à $\frac{130}{350} = \frac{1}{2,7}$.

C'est la similitude des comportements du béton dans le cône d'Abrams de 60 cm de hauteur initiale, et du microbéton dans le cône d'Abrams de 10 cm de hauteur, qui est le meilleur garant de la validité de la similitude.

Le rapport des contraintes en deux points homologues du béton réel et du microbéton est en fait

D'autres essais ont été effectués sur des mélanges de coulis et de sable fin :

Avec la composition

ciment CHF 325	400 kg
eau	210 l
sable 0,125/0,5 mm	560 kg

on trouve une cission critique de 350 dynes/cm² et une viscosité de 16 poises.

Avec la composition

ciment CHF 325	455 kg
eau	340 l
sable 0,125/0,5 mm	560 kg

on trouve une cission critique de 130 dynes/cm² et une viscosité de 2,7 poises.

5. DESCRIPTION DES ESSAIS SUR MODELE

Le modèle réduit (fig. 4) est constitué par une cuve de 125 cm × 160 cm × 20 cm, limitée par des parois vitrées qui permettent d'observer la mise en place du béton.

Le tube de bétonnage a un diamètre de 5 cm ; son extrémité inférieure est située à 2,5 cm du fond lors du coulage de la première gachée, à 5 cm du fond lors du coulage de la deuxième gachée, à 5 cm du fond lors du coulage de la troisième gachée.

Les différentes gachées sont rendues visibles grâce à des colorations diverses.

Leur disposition dans la cuve après coulage de la troisième gachée est indiquée sur la figure 4.

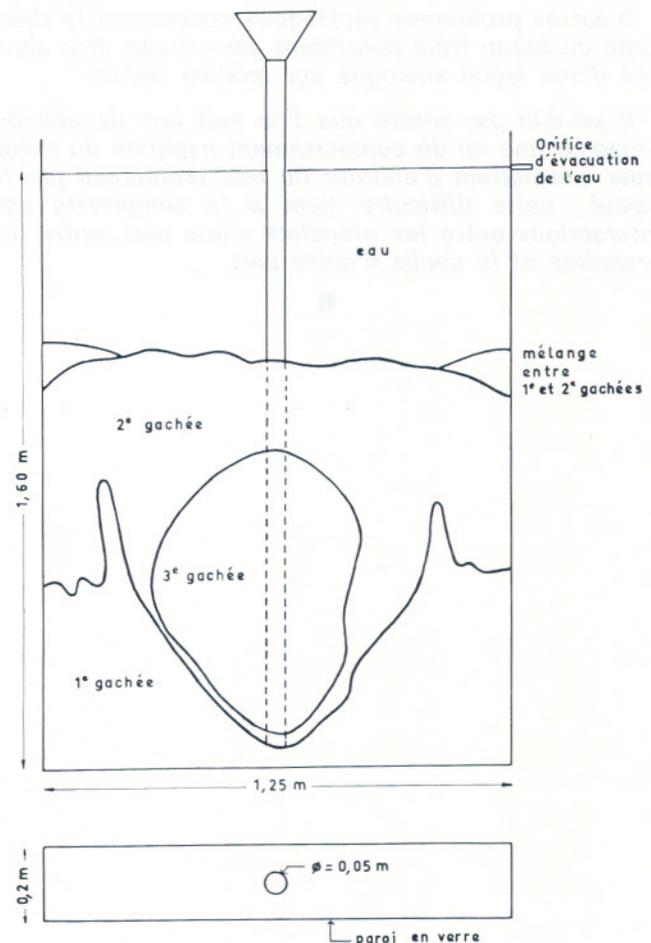


Fig. 4. — Bétonnage d'une fondation à parois moulées dans le sol. Modèle réduit à l'échelle 1/6

égal à $\frac{1}{6 \times 1,13} = \frac{1}{6,8}$. Ce rapport est d'ailleurs très sensiblement égal à celui des pressions qu'exercent l'eau chargée de bentonite (densité 1,1) sur le béton réel, et l'eau pure sur le microbéton du modèle, en deux points homologues.

7. CONCLUSION

Avec la composition du béton donnée ci-dessus, la mise en place du microbéton dans le modèle réduit se fait avec facilité ; une autre composition contenant une plus forte proportion de sable, s'est par contre avérée beaucoup moins satisfaisante à ce point de vue : des blocages se produisent dans le tube de bétonnage, auxquels on doit remédier en imprimant à celui-ci des mouvements alternatifs de bas en haut.

L'essai sur modèle a donc permis d'améliorer la composition du béton, mais a également permis de mieux comprendre comment les différentes gachées se mettent en place dans l'ouvrage.

D'autres problèmes techniques concernant la rhéologie du béton frais pourraient sans doute être abordés d'une façon analogue sur modèle réduit.

Il semble par contre que l'on soit loin de pouvoir proposer une loi de comportement explicite du béton frais, permettant d'aborder de tels problèmes par le calcul ; cette difficulté tient à la complexité des interactions entre les granulats d'une part, entre les granulats et le coulis d'autre part.

■



REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Messieurs les professeurs D. Cognet et J. Leray, qui ont attiré leur attention sur l'importance de la condition (5), ainsi que la Direction du Centre de Recherches sur les macromolécules de Strasbourg, et celle du Laboratoire central des Ponts-et-Chaussées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ph. BAUDEAU — Contribution à l'étude des bétons de parois moulées dans le sol. Thèse Strasbourg, 1976.
- [2] Ph. BAUDEAU, M. ZYGLER — Miniaturisation d'un bétonnage. Bulletin liaison Ponts-et-Chaussées, nov.-déc. 1976.
- [3] C. DREUX — Guide pratique du béton. Eyrolles.
- [4] H. FLATTEN, W. VON BERG — Considérations sur le comportement rhéologique du mortier fin et du béton frais. Betonwerk Fertigteil Technik n° 7, 1974.
- [5] G. COGNET — Utilisation de la polarographie pour l'étude de l'écoulement de Couette. Journal de Mécanique, vol. 10, n° 1, mars 1971, p. 65-90.
- [6] R. L'HERMITE — La rhéologie du béton frais et la vibration. C.E.R.I.L.H., n° 14, 1949.
- [7] C. LEGRAND — Contribution à la rhéologie du béton frais. Thèse Toulouse, 1971.
- [8] J. MANDEL — Mécanique des milieux continus. Gauthier Villars, 1966.
- [9] OZONDU J. UZOMAKA — A concrete rheometer and its application to rheological study of concrete mixes. Rheol. Acta 13, 12-21, 1974.
- [10] G.I. TAYLOR — Stability of a viscons liquid contained between two rotating cylinders. Phil. Trans. Roy. Soc. London, A, vol. 223, 1923, p. 289-343.
- [11] J.D. WEBER — Les applications de la similitude physique aux problèmes de la mécanique des sols. Eyrolles, 1971.

Rhéologie des propergols en cours de polymérisation

par B. SCHAEFFER, (SNPE — Centre de Recherches du Bouchet)

RESUME

La théorie de Mandel du comportement des corps dont les propriétés dépendent de l'âge a été appliquée aux blocs de propergol moulé-collés où la polymérisation a lieu en partie sous contrainte.

Le calcul à la rupture est également possible par intégration d'une loi de propagation des fissures fonction de l'âge du propergol.

SUMMARY

Crosslinking of a case-bonded propellant grain continues during and after cooling. Prediction of the thermal stresses uses a theory of the mechanical behaviour of aging materials.

Fracture is predicted by integration of an age dependent crack-propagation law.

1. INTRODUCTION

La rhéologie a pour but principal l'étude de la déformation des liquides, des pâtes et des solides en insistant particulièrement sur le facteur temps [1] qui intervient à la fois dans les phénomènes d'écoulement et de vieillissement.

L'évolution des matériaux dans le temps se traduit généralement par un durcissement. L'évolution des propriétés mécaniques du propergol avait été négligée jusqu'à une date récente dans le calcul des contraintes apparaissant au refroidissement du propulseur après cuisson. Or la polymérisation n'est pas toujours achevée en fin de cuisson nominale et les contraintes réelles sont plus faibles que prévu en utilisant dans les calculs le module du propergol mesuré sur du matériau âgé de plus de six mois.

Une théorie des corps viscoélastiques linéaires dont les propriétés dépendent de l'âge a été développée par Mandel [2]. Pratiquement, on remplace généralement, dans les calculs par éléments finis le module d'élasticité par un module de relaxation fonction de la durée de la sollicitation et de l'âge du propergol au moment de la sollicitation.

La connaissance des contraintes dans le chargement de propergol doit être complétée par celle de la rupture, elle-même compliquée par la variation de la résistance mécanique avec l'âge.

2. RAPPEL DU PRINCIPE DES PROPULSEURS A POUDRE

Les propulseurs à propergol solide moulé-collés [3] sont constitués d'une enveloppe et d'une tuyère par où s'échappent les gaz de combustion assurant la propulsion de l'engin. L'enveloppe contient le propergol, coulé, puis polymérisé à chaud. L'adhérence du propergol à l'enveloppe est la caractéristique fondamentale des blocs moulé-collés. La chambre de combustion est moulée grâce à un noyau central téfloné. Après polymérisation on retire le noyau et le propergol subit un usinage de finition. Lors du refroidissement un retrait thermique apparaît et le propergol se met sous tension car le retrait est empêché par le collage du propergol à l'enveloppe.

Les méthodes de calcul habituelles des propulseurs à poudre donnent des coefficients de sécurité moitié de ceux qui sont observés sur propulseurs réels. C'est pourquoi des études approfondies ont été entreprises pour trouver l'origine de ce désaccord. Il provient en partie de l'inertie thermique du propulseur, mais aussi du phénomène de polymérisation sous contrainte qui provoque une déformation permanente [4] à ne pas confondre avec la plasticité.

3. PROPRIETES MECANQUES DU PROPERGOL POLYMERISE

Les propergols solides composites sont caractérisés par une viscoélasticité marquée du comportement et par une rupture différée [5].

3.1. Comportement viscoélastique

Le module de relaxation $E(t)$ a été déterminé en mesurant l'évolution de la contrainte au cours du temps à des allongements de l'ordre de 5 % et pour différentes températures s'échelonnant entre -60°C et $+60^\circ\text{C}$. L'équivalence temps-température permet l'établissement d'une courbe maîtresse. Elle peut être représentée mathématiquement par la formule de Schapery [6] dite loi puissance modifiée

$$E(t) = E_0 + \frac{E_g - E_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau_0 a_T}\right)^n} \quad (1)$$

E_g est le module vitreux

E_0 est le module à l'équilibre

τ_0 est une constante de temps de relaxation
 n est un exposant caractéristique de la cinétique de relaxation

a_T rend compte de l'équivalence temps-température selon une équation du type WLF [6, 7]

$$\log a_T = - \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (2)$$

t est le temps écoulé depuis l'application de la sollicitation. Pour $T_0 = 20^\circ\text{C}$, on trouve les valeurs suivantes pour les compositions étudiées ici [8]

liant	C_1	C_2	E_g	E_0	τ_0	n
	/	$^\circ\text{C}$	MPa	MPa	s	/
polyuréthane	10,5	184,5	4 365	1,15	6.10^{-12}	0,24
polybutadiène	9,0	209	1 260	1,18	7.10^{-11}	0,25

3.2. Rupture différée

On peut appliquer aux propergols solides le critère du taux d'énergie de fissuration proposé par Lemaître [9] : la vitesse de propagation des fissures ne dépend que de la densité d'énergie élastique

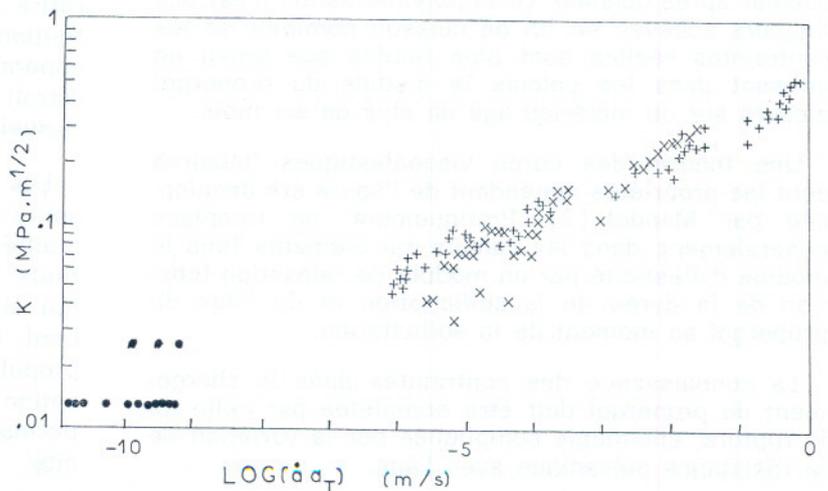
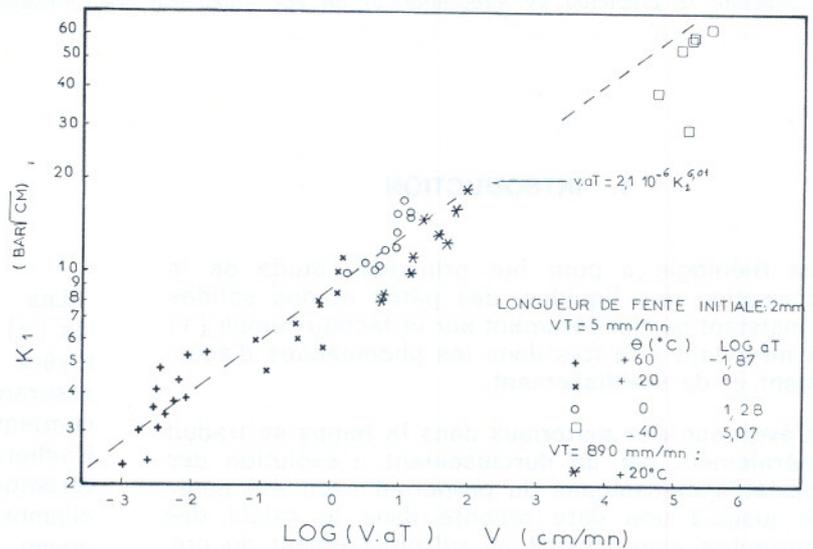


Fig. 1 et 2. — Courbes maîtresses de la loi de propagation des fissures pour un polyuréthane (fig. 1) et un polybutadiène (fig. 2).

libérée par unité de surface créée. La nature visco-élastique du matériau pose un problème car l'énergie emmagasinée est absorbée à la fois par la rupture et par frottement interne. Nous avons adopté une solution simplifiée basée sur l'hypothèse, justifiée théoriquement [10] d'une relation biunivoque entre la vitesse de propagation v des fissures et le facteur d'intensité de contraintes K_I tel qu'il est donné par la mécanique linéaire de la rupture à partir de la force appliquée.

La relation $v(K_I)$ a été déterminée par des mesures de vitesses de propagation de fissures dans des conditions diverses. On trouve une relation linéaire en échelles logarithmiques (fig. 1). Elle s'écrit donc :

$$v a_T = A K_I^m \quad (3)$$

Dans les propergols composites, m est voisin de 6. C'est une équation différentielle qui peut s'intégrer et conduire à la prévision de la rupture à condition de connaître la taille $2 a_0$ des fissures initiales.

Dans un milieu infini, on trouve

$$\int_{a_0}^{\infty} (\pi a)^{-\frac{m}{2}} da = \int_0^{t_R} A [\sigma(t)]^m dt \quad (4)$$

car K_I y est égal à $\sigma \sqrt{\pi a}$

t_R est le temps à rupture et $2a$ la longueur instantanée de la fissure.

Deux cas particuliers ont une grande importance : la traction à vitesse $\dot{\sigma}$ de montée en charge constante et le fluage sous charge constante σ_F .

L'intégration de (4) donne en traction une résistance

$$\sigma_T = \left[\frac{m+1}{m/2-1} \cdot \frac{\dot{\sigma}}{A a_0^{m/2-1}} \right]^{\frac{1}{m+1}} \quad (5)$$

En fluage, pour σ_F constante, on trouve :

$$\sigma_F^m t_F = \frac{t_R}{m+1} \sigma_T^m \quad (6)$$

Pour une même contrainte de rupture, le temps de rupture en fluage t_F est égal au temps de rupture en traction t_T divisé par $m+1$.

La loi de propagation peut aussi s'écrire

$$v = B (K/\sigma_T)^m \quad (7)$$

en utilisant la relation (5).

La résistance en traction des propergols composites dépend fortement de la vitesse de sollicitation. On caractérise d'habitude un propergol composite par sa résistance en traction S_m et l'allongement correspondant e_m mesurés à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ de 1 mn^{-1} soit pratiquement une vitesse de montée en charge de $0,1 \text{ MPa/s}$. Il est plus correct d'utiliser la contrainte vraie $\sigma_T = S_m (1 + e_m)$ qui tient compte de la variation de section due à la déformation.

Les valeurs expérimentales des divers paramètres ci-dessus sont les suivantes :

liant	m	A	B	a_0	S_m	e_m	σ_T
	/	S.I.	S.I.	mm	MPa	%	MPa
polyuréthane	6	360	3 000	1,5	1,1	28	1,4
polybutadiène	6	94	6 000	1,0	1,5	33	2,0

K_I et v sont exprimés dans le système international, soit en $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ et en m/s respectivement (fig. 2). On remarque l'absence d'un seuil de propagation, il existe une propagation même pour les niveaux de charge les plus faibles. La recherche d'une limite inférieure de K_I dans les propergols composites est vaine car la durée des expériences serait telle que les phénomènes de vieillissement seraient prépondérants.

En résumé la rupture différée des propergols composites s'interprète par une propagation de microfissures préexistantes. Cette propagation est invisible au début et s'accélère très rapidement, ce qui donne l'illusion d'une rupture retardée.

3.3. Rupture multiaxiale

Le critère du taux d'énergie de fissuration G s'applique aussi à la prévision de l'influence de la forme du tenseur des contraintes sur la rupture des propergols composites (critère de rupture multiaxial). En fixant la géométrie de l'éprouvette ainsi que le temps, on remarque que G est proportionnel à l'énergie élastique libérée pendant la rupture. On obtient un critère voisin de celui de Beltrami avec la différence importante qu'il tient compte de l'énergie restant emmagasinée dans le matériau après rupture. Il est distinct du critère de Mises où seule l'énergie de distorsion intervient.

L'expression classique du critère de Beltrami peut se mettre sous la forme

$$W_{el} = \frac{\sigma_{oct}^2}{2K} + \frac{3}{4} \frac{\tau_{oct}^2}{\mu} = \text{constante} \quad (8)$$

où W_{el} est l'énergie élastique emmagasinée,

K est le module de compressibilité

μ est le module de cisaillement

$$\sigma_{oct} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \quad (9)$$

est la moyenne des trois contraintes principales σ_1 , σ_2 et σ_3

$$\tau_{oct} = \frac{1}{3} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2} \quad (10)$$

est le cisaillement moyen octaédrique.

Lorsque toute l'énergie emmagasinée n'est pas absorbée par la rupture (essais sous pression de matériaux compressibles par exemple), le critère du taux d'énergie de fissuration conduit à un critère de Beltrami différentiel :

$$\Delta W_{el} = \text{constante} \quad (11)$$

Les propergols composites sont pratiquement incompressibles sous pression isostatique ou, plus exactement, leur coefficient de Poisson est voisin de 0,5. On peut alors négliger l'énergie élastique due à la pression qui reste emmagasinée dans l'échantillon après rupture. Le critère de Beltrami classique s'applique avec, toutefois une remarque : les « constantes » élastiques dépendent de la forme du tenseur des contraintes. En effet, lorsque le tenseur des contraintes n'est pas isostatique, c'est-à-dire en présence de cisaillement, des vacuoles dues à la nature composite du matériau apparaissent. Le coefficient de compressibilité, qui est le rapport de la contrainte moyenne à la variation relative de volume, peut prendre aussi bien des valeurs négatives que positives. Cet effet est la dilatance que l'on peut décrire par la formule de Reiner [11] de la compressibilité $1/K$:

$$1/K = 1/\kappa + \frac{\tau_{oct}^2}{\delta} \quad (12)$$

κ est le module de compressibilité sous pression hydrostatique

δ est le module de dilatance selon Reiner, variant avec la contrainte moyenne. Nous utilisons la formule suivante :

$$\delta = \alpha \sigma_{oct} (\beta - \sigma_{oct})^2 \quad (13)$$

Pour simplifier, on prendra un module de cisaillement constant, bien que cela soit approximatif. Le bien-fondé de ces formules est vérifié qualitativement. La vérification quantitative est en cours par des mesures de variation de volume d'éprouvettes soumises à des tractions sous pression.

La représentation du critère dans l'espace des contraintes est une surface ayant une symétrie ternaire autour de la trissectrice. Une représentation plane commode consiste à utiliser comme coordonnée l'abscisse le long de la trissectrice et la distance à la trissectrice. Ces coordonnées sont proportionnelles à σ_{oct} et τ_{oct} . Pour un critère ayant la symétrie

de révolution, la relation entre σ_{oct} et τ_{oct} est biunivoque. Les coordonnées utilisées sont sans dimension de telle sorte que la traction uniaxiale soit représentée par $\sigma_{oct} = 1$ et $\tau_{oct} = 1$. Les résultats [12, 13] de la figure 3 ont été obtenus pour la plupart en traction et compression sous pression initiale. Les résistances en traction et en compression ne sont pas significativement différentes (pour une même contrainte moyenne) lorsqu'on utilise les contraintes vraies qui tiennent compte de la variation de section de l'éprouvette due à la déformation. Autrement dit, le critère de rupture des propergols composites présente la symétrie de révolution.

4. RETICULATION DU PROPERGOL

Le propergol solide composite est obtenu par réticulation d'un prépolymère additionné de charges actives (70 à 80 % en volume) et de divers ingrédients. Il se présente, après malaxage, sous la forme d'une pâte qui est ensuite coulée dans l'enveloppe du propulseur à une température variant entre 20 °C et 80 °C selon les compositions. La pâte polymérise ensuite à une température généralement différente de celle de coulée. Il en résulte des mouvements de pâte et des risques d'apparition de cavités si un retrait se produit alors que le matériau est dans un état intermédiaire entre le liquide et le solide. C'est le difficile problème de la rupture des liquides que nous n'avons encore pu aborder. Nous nous limitons pour le moment à mesurer la résistance du propergol dès qu'il est assez polymérisé pour qu'un essai de traction sur éprouvette haltère soit possible.

4.1. Etat liquide

Au moment de la coulée du propergol on a affaire à une pâte dont la polymérisation est plus ou moins avancée. La figure 4 montre l'avancement de la réac-

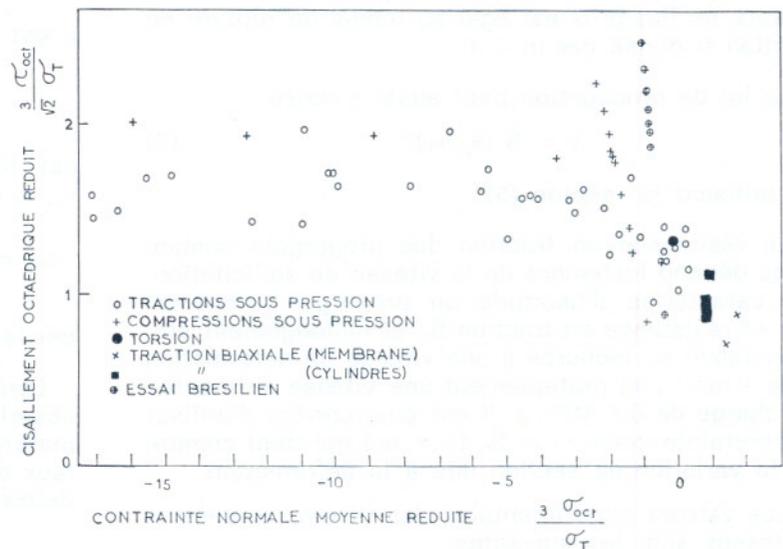
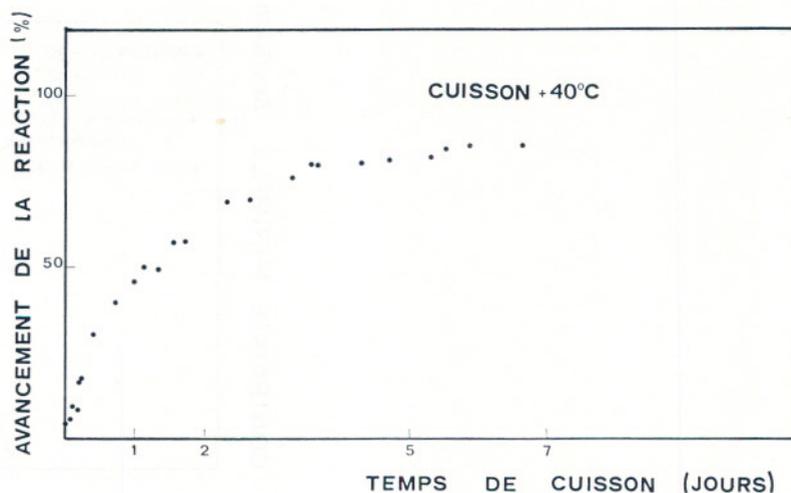


Fig. 3. — Critère de rupture multiaxial

Fig. 4. — Avancement de la réaction de réticulation du polybutadiène



tion pour une composition à liant polybutadiène. Elle atteint 90 % au bout d'une semaine. Au même moment la viscosité devient très élevée (fig. 5), c'est le point de gel. La résistance à la traction n'est pas encore mesurable.

4.2. Etat solide

La résistance à la traction croît rapidement peu après le point de gel pour atteindre asymptotiquement une valeur pratiquement indépendante du cycle de cuisson (fig. 6). Si le cycle de cuisson a une faible incidence sur les propriétés finales du propergol, il a au contraire une grande influence sur les contraintes résiduelles du chargement moulé-collé. Le coefficient de dilatation thermique de l'enveloppe est très inférieur à celui du propergol de sorte que la défor-

mation du propergol due au retrait empêché par l'enveloppe est proportionnelle à l'écart entre la température de cuisson et celle de stockage. Cette déformation serait annulée par une cuisson à 20°C. Malheureusement la durée de cuisson s'étendrait sur près de six mois (voir fig. 6) ce qui est inacceptable sur le plan économique. En pratique, on se contente généralement d'une cuisson de une à trois semaines de façon à atteindre une résistance mécanique suffisante permettant le démoulage et la manutention du propulseur. La polymérisation continue à un rythme ralenti après le refroidissement.

L'évolution de la résistance en traction S_m (contrainte nominale) est donnée sur les figures 6 et 7 pour divers cycles de cuisson et deux compositions. On constate qu'au bout de six mois les propriétés mécaniques sont indépendantes du cycle de cuisson (voir fig. 8 et 9 pour le module).

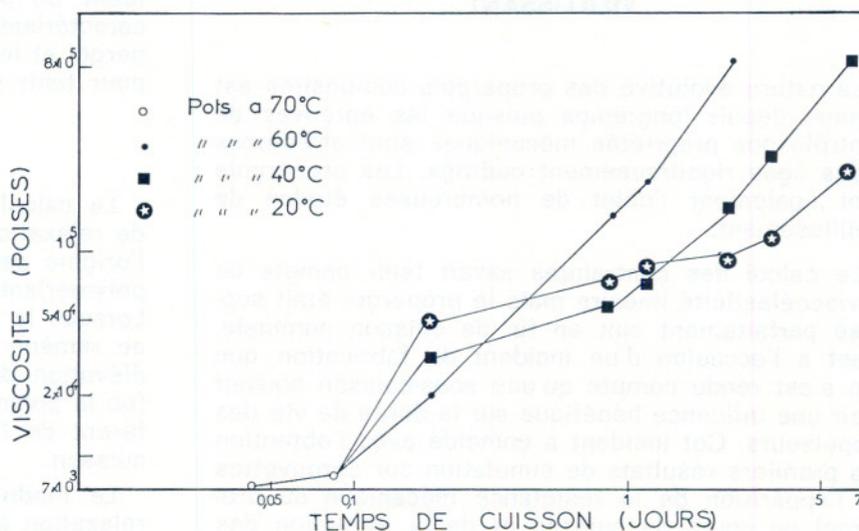


Fig. 5. — Evolution de la viscosité au cours de la réticulation du polybutadiène.

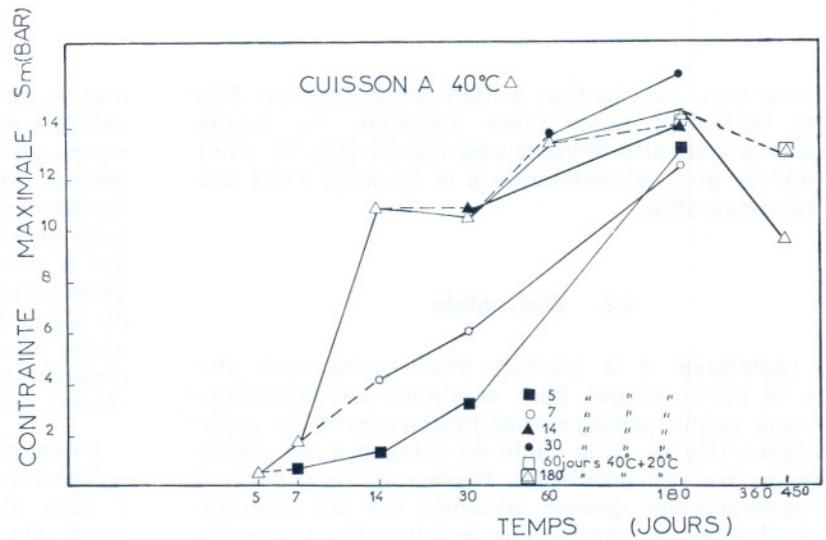
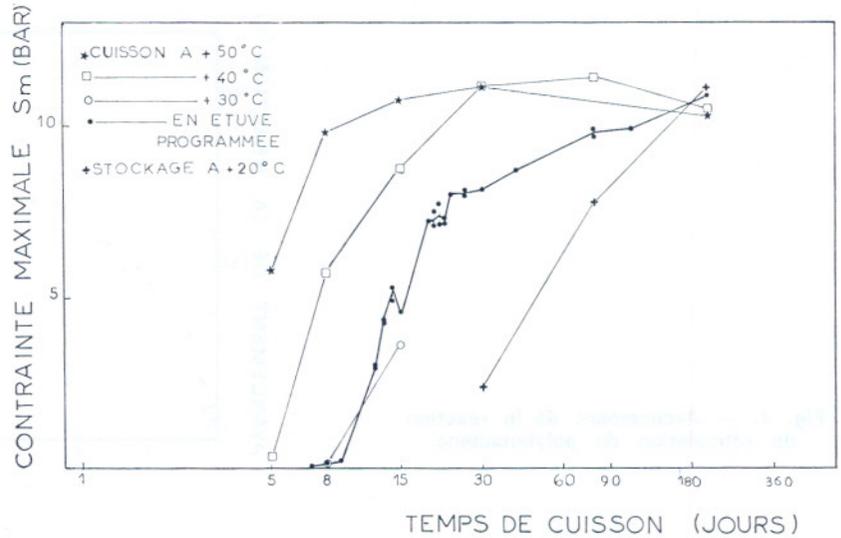


Fig. 6 et 7. — Apparition de la résistance à la traction en fonction du cycle de cuisson pour le polyuréthane (fig. 6) et le polybutadiène (fig. 7).

5. COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE VIEILLISSANT

La nature évolutive des propegols composites est connue depuis longtemps puisque les épreuves de contrôle des propriétés mécaniques sont effectuées à des âges rigoureusement codifiés. Les propegols sont également l'objet de nombreuses études de vieillissement.

Le calcul des contraintes savait tenir compte de la viscoélasticité linéaire mais le propegol était supposé parfaitement cuit en fin de cuisson nominale. C'est à l'occasion d'un incident de fabrication que l'on s'est rendu compte qu'une sous-cuisson pouvait avoir une influence bénéfique sur la durée de vie des propulseurs. Cet incident a coïncidé avec l'obtention des premiers résultats de simulation sur éprouvettes de l'apparition de la résistance mécanique du propegol en cours de cuisson et de la formation des

contraintes résiduelles au refroidissement du chargement de propegol moulé-collé. Les méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques du propegol et le calcul des contraintes ont été complétés pour tenir compte de cet effet.

5.1. Résultats expérimentaux

Le calcul repose sur la connaissance du module de relaxation $E(t, \tau)$, t est l'époque de la mesure. Si l'origine des temps est prise à la coulée et que la polymérisation a lieu à 20°C τ est l'âge du propegol. Lorsque la température de cuisson est différente on se ramène à 20°C en tenant compte de ce qu'une élévation de température accélère le vieillissement (ou la polymérisation). On obtient un âge effectif différent de l'âge physique qu'on appelle quantité de cuisson.

Le module a été déterminé par des essais de relaxation à allongements constants de 5, 20, 30 et

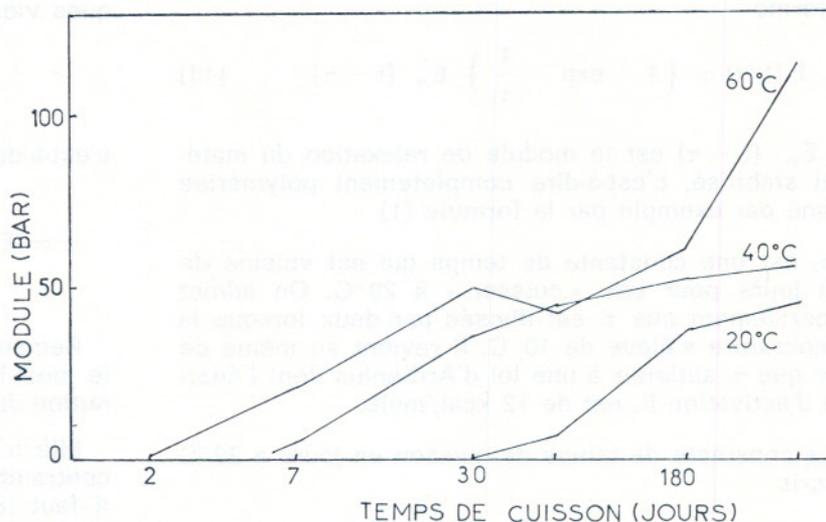
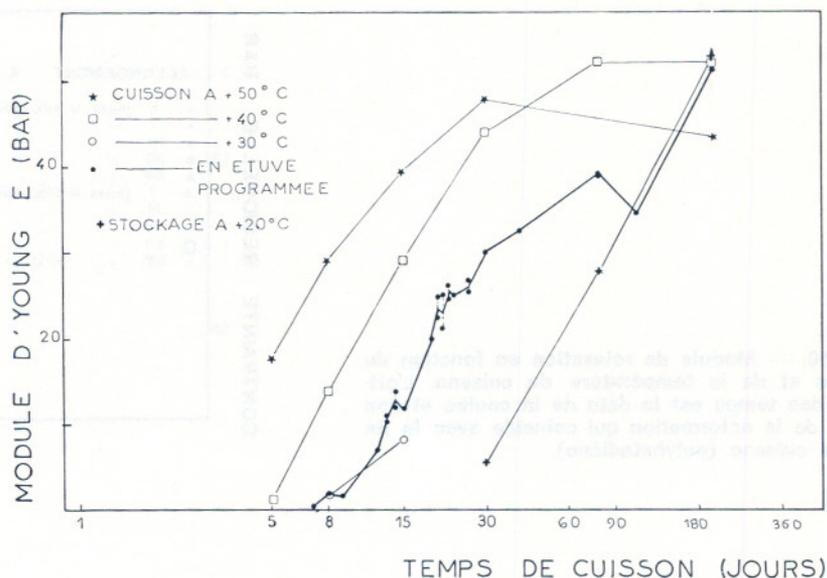


Fig. 8 et 9. — Evolution du module (cf fig. 6 et 7)

40 %. Ils ont été appliqués à l'aide d'une machine de traction et maintenus grâce à un système de porte-éprouvettes spéciaux. La mesure de la contrainte résiduelle se fait en reprenant périodiquement le porte-éprouvette sur la machine, en débloquant les écrous et en les rebloquant après la mesure. Cette méthode évite d'immobiliser des relaxomètres coûteux. Les mesures peuvent être poursuivies sans inconvénient pendant des années.

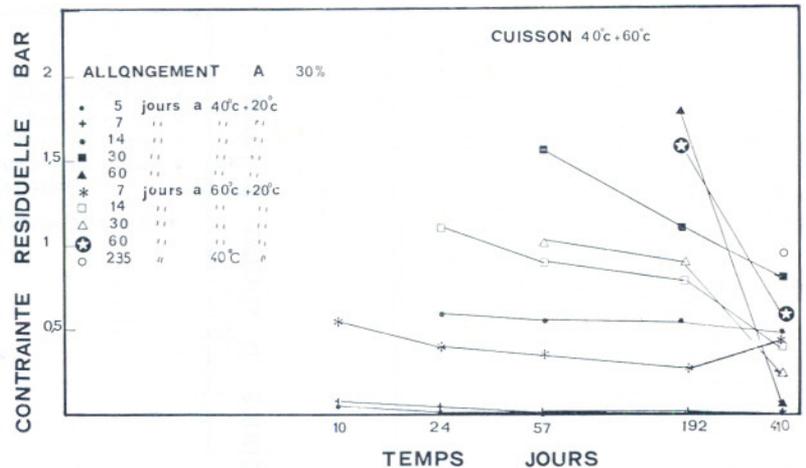
Le propergol a été cuit dans des bouillottes de 400 cm³ à deux températures (40 et 60 °C) pendant des durées variant en progression géométrique. La découpe des éprouvettes a été facilitée par un refroidissement du propergol vers -20 °C. Toutes les mesures de contraintes et de propriétés mécaniques ont été effectuées à l'ambiante, voisine de 20 °C.

L'évolution des propriétés mécaniques est donnée sur les figures 7 et 9 ; celle des contraintes résiduelles pour un allongement de 30 % est donnée sur la figure 10. Le temps t depuis la coulée est le temps physique ; il est représenté en abscisse selon la même échelle logarithmique pour les trois figures. A 192 jours (6 mois) la contrainte résiduelle croît avec les temps de cuisson. A 412 jours (1 an) on constate une forte chute des contraintes les plus élevées après 6 mois, due à un dommage.

5.2. Calcul des contraintes

Le calcul des contraintes dans les propulseurs se fait par éléments finis ; elle demande une représen-

Fig. 10. — Module de relaxation en fonction du temps et de la température de cuisson. L'origine des temps est la date de la coulée et non celle de la déformation qui coïncide avec la fin de la cuisson (polybutadiène).



tation mathématique du module de relaxation. On peut l'écrire, avec une approximation suffisante, sous la forme

$$E(t, \tau) = \left(1 - \exp - \frac{t}{\tau_1}\right) E_\infty (t - \tau) \quad (14)$$

où $E_\infty (t - \tau)$ est le module de relaxation du matériau stabilisé, c'est-à-dire complètement polymérisé donné par exemple par la formule (1).

τ_1 est une constante de temps qui est voisine de 100 jours pour une « cuisson » à 20 °C. On admet généralement que τ_1 est divisée par deux lorsque la température s'élève de 10 °C. Il revient au même de dire que τ_1 satisfait à une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation E_a est de 12 kcal/mole.

La constante de temps de cuisson en jours à 20 °C s'écrit :

$$\tau_1 = 100 \exp \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (15)$$

où $R = 2$ cal/mole est la constante des gaz parfaits et $T_0 = 293$ °K est la température de référence.

Durant le refroidissement du propulseur, il se produit à la fois une déformation due au retrait thermique et une variation du module dans le temps et l'espace. Elle provient de la polymérisation qui se poursuit mais aussi de la relaxation viscoélastique et de la variation du module avec la température. La solution de ce problème est possible théoriquement grâce en particulier à la notion de temps réduit. En pratique on tire profit de ce que les déformations dépendent peu du module mais simplement de la température moyenne du propulseur et on peut utiliser les déformations calculées par l'élasticité linéaire, dont on connaît l'évolution au cours du temps, grâce au calcul thermique.

On choisit un module proportionnel au module de relaxation du matériau stabilisé, dans le même rap-

port que les modules de traction. On applique ensuite une formule qui correspond à celle des corps élastiques vieillissants

$$\sigma = \int_0^t E(\tau) d\varepsilon \quad (16)$$

c'est-à-dire

$$\sigma = E(t_0) \int_0^t \left(1 - \exp - \frac{\tau}{\tau_1}\right) \frac{dE}{d\tau} d\tau \quad (17)$$

Remarquons que cette formule n'est pas valable si le module décroît avec le temps, car alors une diminution du module entraîne une chute de la contrainte.

Elle n'est pas valable non plus pour calculer les contraintes longtemps après le refroidissement car il faut tenir compte de la relaxation viscoélastique. On néglige alors la durée du refroidissement devant la durée de la sollicitation et on applique la formule

$$\sigma = E(t, \tau) \varepsilon \quad (18)$$

où t est l'époque de la mesure et τ celle du refroidissement.

5.3. Simulation du refroidissement

Pour vérifier la méthode de calcul précédente, on a simulé grâce à une étuve programmable en température le cycle réel de cuisson du propulseur tel qu'il a été enregistré par des sondes de température noyées dans le propergol d'un propulseur. Le retrait thermique n'a pu être simulé de façon continue ; il a été établi par paliers sur éprouvettes, en trois fois de façon à obtenir des allongements finals de 10, 20 et 30 %. Le graphique de la figure 11 donne les valeurs des contraintes résiduelles avant chaque nouvelle mise en élongation, puis l'évolution des contraintes résiduelles à allongement constant. La

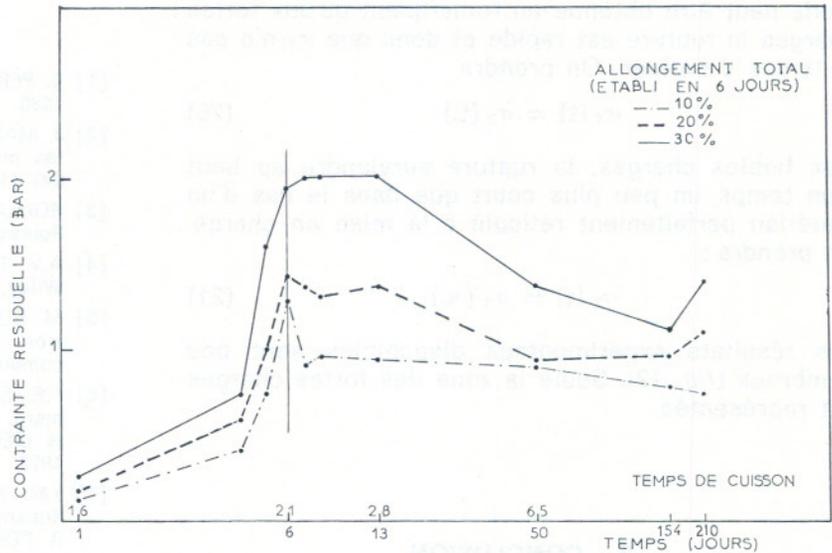


Fig. 11. — Simulation de l'évolution des contraintes dans un propulseur pour un cycle simulé à l'aide d'une étuve programmable en température.

mesure et l'établissement des contraintes résiduelles n'ont pu être faits à la température réelle du propulseur, mais l'erreur commise ainsi est de l'ordre de grandeur de la précision des mesures.

On constate sur la figure 11 une augmentation puis une chute des contraintes. Le début des courbes correspond au refroidissement, c'est-à-dire une mise en elongation correspondant au retrait thermique. La deuxième partie des courbes correspond au stockage où l'allongement est constant, la température étant fixe. La chute de contrainte provient de la relaxation viscoélastique. La légère augmentation que l'on observe vers les six mois est vraisemblablement due à des erreurs expérimentales.

6. RUPTURE DIFFEREE D'UN MATERIAU EVOLUTIF

L'application de la mécanique de la rupture à un matériau viscoélastique, même non évolutif, est compliquée par l'influence de l'histoire des contraintes, variable d'un point à un autre lors de la propagation d'une fissure car la mise en charge n'est pas simultanée. Si, en plus le matériau vieillit au cours de la propagation de la fissure, le problème est à peu près insoluble.

La solution devient relativement simple si on fait l'hypothèse d'une relation biunivoque entre la vitesse de propagation de la fissure et le facteur d'intensité de contraintes, selon la formule (7), indépendante de l'âge du propergol. L'équation différentielle obtenue s'intègre de la même façon que pour un matériau stable, avec la seule difficulté supplémentaire que la résistance en traction dépend du temps.

$$\int_{t_0}^{t_0+t_R} \left[\frac{\sigma(\tau)}{\sigma_T(\tau)} \right]^m d\tau = \text{constante} \quad (19)$$

t_0 est l'époque d'application de la charge σ et $t_0 + t_R$ l'époque de la rupture. La taille a_0 des fissures initiales n'apparaît pas car elle est incluse dans la constante. Appliquons cette formule au cas du fluage sous charge constante ($\sigma = \text{constante}$). L'intégration ne peut généralement pas se faire analytiquement car il est difficile de trouver une représentation correcte de l'évolution de la résistance en traction permettant cette intégration. Une approximation com-

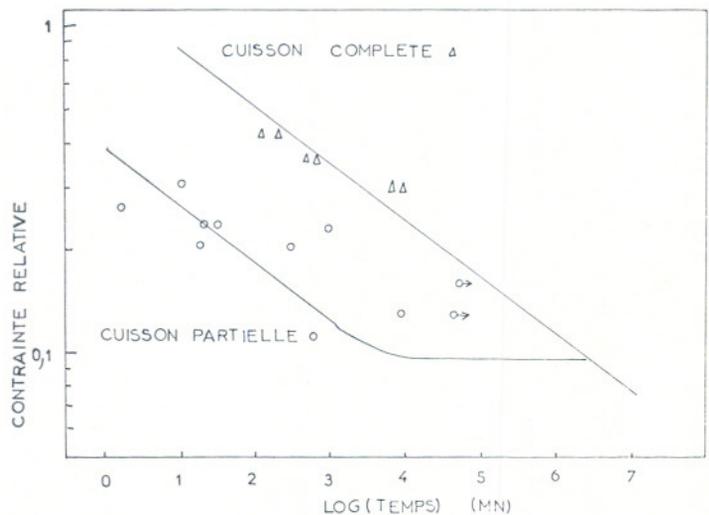


Fig. 12. — Rupture en fluage sous charge constante d'un propergol à liant polyuréthane. Les abscisses correspondent au temps de rupture sous la fraction de la résistance à la traction standard indiquée en ordonnées.

mode peut être obtenue en remarquant qu'aux fortes charges la rupture est rapide et donc que σ_T n'a pas le temps d'évoluer. On prendra

$$\sigma_T(t) = \sigma_T(t_0) \quad (20)$$

Aux faibles charges, la rupture surviendra au bout d'un temps un peu plus court que dans le cas d'un matériau parfaitement réticulé à la mise en charge. On prendra :

$$\sigma_T(t) = \sigma_T(\infty) \quad (21)$$

Les résultats expérimentaux disponibles sont peu nombreux (fig. 12). Seule la zone des fortes charges est représentée.

7. CONCLUSION

Une théorie très simplifiée rend compte de façon assez satisfaisante du comportement viscoélastique et à la rupture des propergols composites. Une théorie rigoureuse et complète serait extrêmement lourde et coûteuse à mettre en œuvre, même sur ordinateur. On se contente généralement d'étudier séparément l'influence des divers facteurs (viscoélasticité, vieillissement, non-linéarités géométriques et physiques du comportement, rupture différée et rupture multiaxiale, équivalence temps-température...) par référence au calcul élastique linéaire.

REFERENCES

- [1] B. PERSOZ — Introduction à l'étude de la rhéologie, Paris, 1960.
- [2] J. MANDEL — Sur les corps viscoélastiques linéaires dont les propriétés dépendent de l'âge, C.R. Acad. Sci. Paris, 247 (1958), 175.
- [3] SOULAT — Tenue des blocs moulé-collés, Mémorial des Poudres XLV (1963), 175.
- [4] A.V. TOBOLSKY — Properties and Structure of Polymers, Wiley, New-York, 1960.
- [5] M. GUERIN — Influence de la température et de la pression sur le comportement mécanique des propergols composites, Rev. Ind. Min. 15 juin 1972, 377.
- [6] F.R. EIRICH, T.L. SMITH — Isothermal rupture of elastomers, H. LIEBOWITZ, Fracture, vol. 8, Academic Press, New-York, 1972.
- [7] J.M. PIERRARD — Modèles et fonctions viscoélastiques linéaires, B. PERSOZ, La rhéologie, Masson, Paris, 1969.
- [8] J. LEBOIS — Communication orale.
- [9] J. LEMAITRE — Extension de la notion d'énergie de fissuration aux problèmes tridimensionnels et non linéaires, C.R. Acad. Sc. Paris, 182 (1976), 157.
- [10] S.R. SWANSON — Application of Schapery's Theory of Viscoelastic Fracture to Solid Propellant, J. Spacecraft 13 (1976), 528.
- [11] M. REINER — Deformation, Strain and Flow, Lewis, London, 1969.
- [12] J.N. LHUILLIER, B. BERMOND — Essais de rupture d'éprouvettes de propergol solide en sollicitation multiaxiale, Colloque Rilem, Cannes, 1972, vol. 2, p. 103.
- [13] B. SCHAEFFER — Fracture criterion for solid propellants, 4 th International Conference on Fracture, Waterloo, 1977, vol. 3, p. 1145.

Comportement en écoulement simple et en régime oscillant du système lamellaire eau-lécithine

par D. BOURGOIN, Laboratoire de Biophysique, Faculté de Médecine Pitié-Salpêtrière, 91 bd de l'Hôpital, 75634 Paris Cedex 13

RESUME

Les mélanges du système Eau-Lécithine pour des teneurs en eau comprises entre 5 et 45 % ont une structure de type lamellaire à l'échelle moléculaire; des feuillettes lipidiques alternent régulièrement avec des feuillettes aqueux.

Le comportement rhéologique de ces mélanges est différent selon que l'on soumet ceux-ci à un petit ou à un grand cisaillement.

Si on les soumet à un petit cisaillement, ils ont un comportement qui les apparente à celui d'un solide. Une étude des contraintes développées en régime oscillant avant et après le cisaillement montre que la structure des mélanges ne s'est pas modifiée.

Par contre, si on les soumet à des cisaillements importants il y a encore lieu de distinguer deux cas suivant que la vitesse de cisaillement est inférieure ou supérieure à une vitesse caractéristique V_c de l'ordre de $0,5 \text{ s}^{-1}$.

Pour des vitesses de cisaillement inférieures à V_c , l'effort de cisaillement sous vitesse de cisaillement constante décroît et atteint une valeur stationnaire et cela d'autant plus rapidement que la vitesse de cisaillement est plus élevée. Cette valeur est sensiblement indépendante de la vitesse de cisaillement. Une étude en régime oscillant avant, pendant et après le cisaillement montre que la structure des mélanges se modifie sensiblement. Pendant et après le cisaillement ils ont un comportement qui les apparente à un liquide. Il y correspond certainement un accroissement du degré d'orientation des feuillettes parallèlement au plan de cisaillement.

Pour des vitesses de cisaillement supérieures à V_c , appliquées à des mélanges préalablement amenés par action de vitesses de cisaillement constantes inférieures à V_c à un état tel que l'effort de cisaillement était alors stationnaire, on constate maintenant que celui-ci croît au cours du temps. Mais il est possible, en soumettant à nouveau les mélanges à une vitesse de cisaillement inférieure à V_c , de ramener ceux-ci à un état comparable au précédent.

Il apparaît donc que la vitesse V_c représente la limite supérieure en deçà de laquelle on peut amener les mélanges dans un état stationnaire indépendant de la vitesse de cisaillement.

SUMMARY

The mixtures of the Water-Lecithin system for water contents comprised between 5 and 45 % have at a molecular level a structure of the lamellar type; lipidic leaflets are in a regular arrangement with water leaflets.

The rheological behaviour of these mixtures is different when they are submitted to a small or a large shear. When they are submitted to a small shear, they nearly behave as a solid. A study on stress, developed in oscillating shear before and after the shear, has shown that the structure of the mixtures was not altered.

On the contrary, when they are submitted to a large shear we have to distinguish two cases according as the rate of sheart is lower or higher than a characteristic rate of shear, V_c , about 0.5 sec^{-1} . At rates of shear lower than V_c , the shear stress corresponding to a steady rate of shear decreases down to a stationary value the faster, the higher the rate of shear. A study at oscillating shear before, during and after the shear has shown that the structure has undergone a deep modification. During and after the shearing the mixtures nearly behave as a liquid. This certainly involves an increase of the order degree in a direction parallel to the shear plane. At rates of shear higher than V_c , applied to mixtures previous by brought, by the effect of rates of shear lower than V_c , to a state where the shear stress was stationary, we noticed its increase with time. But it was possible, bu submitting again the mixtures to a rate of shear lower than V_c , to bring them back to a state comparable with the previous one.

Thus V_c appears as the upper limit below which the mixtures can be brought to a stationary state independent of the rate of shear.

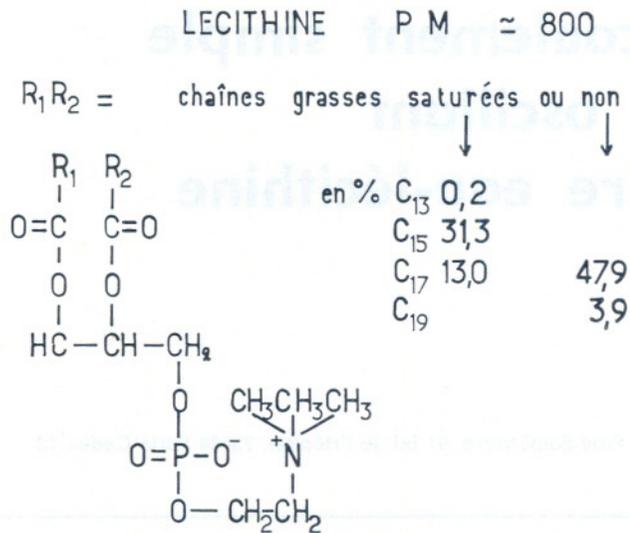


Fig. 1. — Formule chimique de la lécithine de jaune d'œuf de poule.

I. INTRODUCTION

Nous allons aborder dans ce travail le comportement rhéologique de mélanges appartenant au système lyotrope : Eau-Lécithine dans un domaine de composition où la teneur en eau est comprise entre 5 et 45 %. Dans ce domaine on sait que la structure à l'échelle moléculaire de ces mélanges est du type lamellaire, c'est-à-dire que la majeure partie de la matière y est répartie en feuillets lipidiques constitués des chaînes grasses de la lécithine et en feuillets aqueux formés de l'eau présente dans les mélanges ainsi que de la partie polaire des molécules de lécithine. Mais alors que l'épaisseur des feuillets

lipidiques varie peu avec la teneur en eau (env. $38 \pm 4 \text{ \AA}$), par contre les feuillets aqueux voient leur épaisseur passer de 10 à 41 Å si la teneur en eau passe de 5 à 45 %.

Pour illustrer ce propos nous avons représenté sur la figure 1 la formule de la molécule de lécithine et sur la figure 2 a et b la disposition en feuillets parallèles de la matière au sein de ces mélanges. Nous remarquons sur cette dernière figure que l'épaisseur des feuillets lipidiques ne varie de façon uniforme qu'à l'intérieur de domaines restreints de teneur en eau [1]¹ et que d'autres propriétés comme la permittivité diélectrique en hyperfréquence [2] présentent des variations analogues.

De plus des expériences de RMN [3], de calorimétrie différentielle [4] et de rayons X (1) montrent que les chaînes aliphatiques de la lécithine extraite des jaunes d'œuf de poule sont à la température ordinaire à l'état liquide. De même des expériences de diffusion brownienne [5] sont en faveur de l'état liquide des feuillets aqueux.

L'objet du travail présenté ici est de profiter de toutes les données accumulées sur ce système pour montrer que certaines propriétés macroscopiques ne peuvent être comprises qu'en intégrant des caractéristiques de ce système se situant à une échelle sub-microscopique, mais au-delà de l'échelle moléculaire. Il en est ainsi des propriétés rhéologiques, c'est-à-dire de la réponse de ce système vis-à-vis de contraintes mécaniques auxquelles il est soumis. En effet si l'on s'en tenait aux propriétés moléculaires des constituants de ce système, nous savons qu'à la température ordinaire les chaînes aliphatiques sont dans un état liquide et qu'il en est de même des cou-

1. Les chiffres entre crochets [] renvoient à la bibliographie en fin d'article.

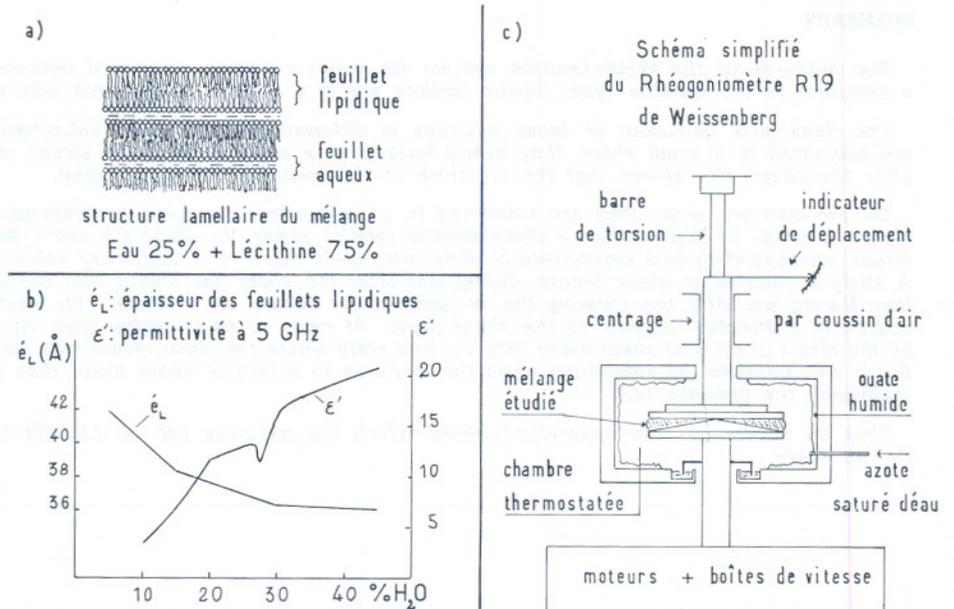


Fig. 2. — a) Représentation de la structure lamellaire d'un mélange eau-lécithine. b) Variations de l'épaisseur des feuillets lipidiques et de la permittivité diélectrique à 5 GHz en fonction de la teneur en eau. c) Schéma du dispositif de mesure de rhéogoniomètre de Weissenberg.

ches aqueuses. En admettant que ces feuillets adoptent une disposition en plans parallèles, les mélanges devraient présenter des propriétés d'un liquide dont la viscosité devrait être en relation directe avec celles des deux sortes de feuillets en présence. Or ce schéma simple n'est pas celui que révèle l'expérience comme nous le verrons bientôt et cela nous amène à nous poser des questions sur la définition même des unités cinétiques qui permettent aux différentes parties du système de se mouvoir les unes par rapport aux autres et quelles sont leurs propriétés ?

II. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE D'UN MELANGE DU SYSTEME EAU-LECITHINE OU LA TENEUR EN EAU EST DE 25 %

a) Préparation du mélange.

On met en présence des quantités connues de lécithine préalablement desséchée et d'eau pendant plusieurs jours à l'intérieur de deux seringues mises bout à bout et reliées entre elles par un tube de silicone. Ce dispositif permet de réaliser un mélange homogène en faisant passer alternativement le mélange d'une seringue dans l'autre sans perte d'eau.

b) Le comportement rhéologique est étudié en utilisant un rhéogoniomètre de Weissenberg muni d'un dispositif plan-cône de 2,5 cm de diamètre et d'une ouverture de 1° . La pâte est placée sur le cône inférieur et est écrasée par le plan supérieur ; le tout est enfermé dans une enceinte de vapeur d'eau saturante pour prévenir toute modification importante de la teneur en eau du système (fig. 2 c). On imprime au cône un mouvement de rotation uniforme autour de son axe. Les efforts qui se développent dans le système exercent un couple sur le plan supérieur dont la valeur du moment varie généralement au cours du temps et avec la vitesse de rotation selon un mode que nous allons voir. Le moment de ce couple est mesuré par la déformation d'une barre de torsion très rigide.

c) Evolution de l'effort de cisaillement à vitesse de rotation constante (fig. 3).

Choisissons une vitesse de rotation très faible ($4,74 \cdot 10^{-4}$ tr/mn) ; elle engendrerait si l'on plaçait dans l'entrefer cône-plan un liquide newtonien une vitesse de cisaillement homogène de $2,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. On voit sur la figure que le couple transmis au cours du temps croît d'abord, passe par une valeur maximum pour décroître ensuite. Si l'on arrête le mouvement de rotation, on assiste à la relaxation de l'effort de cisaillement, sur laquelle nous reviendrons plus tard. Par contre, si nous inversons le sens de rotation la variation du couple transmis au cours du temps n'est pas analogue à celle que nous avons obtenue précédemment au début de l'opération. En particulier, on note une augmentation du temps nécessaire pour

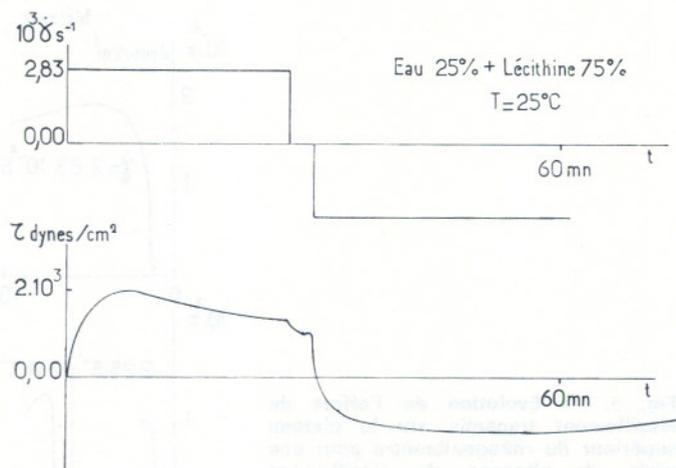


Fig. 3. — Evolution de l'effort de cisaillement transmis sur le plateau supérieur du rhéogoniomètre pour une vitesse de cisaillement de $2,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ développée successivement dans les deux sens.

obtenir le couple maximum et la valeur de ce dernier est inférieure à celle du couple obtenu précédemment.

d) Evolution de l'effort de cisaillement pour différentes valeurs de la vitesse de cisaillement.

En soumettant le système à une suite de valeurs croissantes de vitesse de rotation, la plus grande étant de $3,75 \cdot 10^{-2}$ tr/mn on remarque les faits suivants : le couple maximum est obtenu pour un temps de plus en plus court et, lorsque la vitesse de rotation est suffisamment grande, il est possible de suivre l'évolution du couple jusqu'à ce que celui-ci atteigne une valeur stationnaire (fig. 4). Une fois un tel état obtenu on peut revenir à des vitesses de rotation plus faibles sans qu'il y ait de modifications notables du couple transmis et par conséquent la propriété d'état stationnaire est conservée du moins dans un intervalle de vitesse de rotation V limité supérieurement à $3,75 \cdot 10^{-2}$ tr/mn (fig. 5).

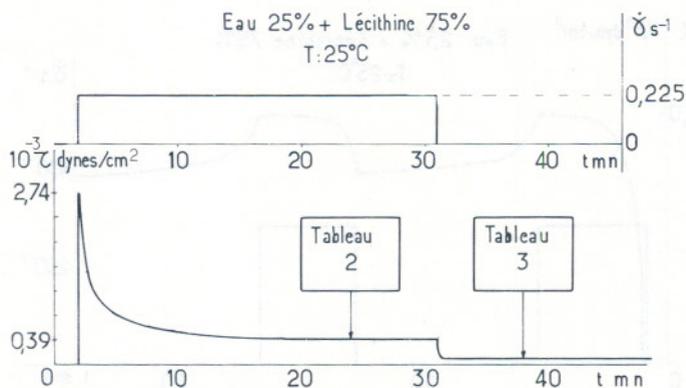


Fig. 4. — Evolution de l'effort de cisaillement transmis sur le plateau supérieur du rhéogoniomètre pour une vitesse de cisaillement de $0,225 \text{ s}^{-1}$.

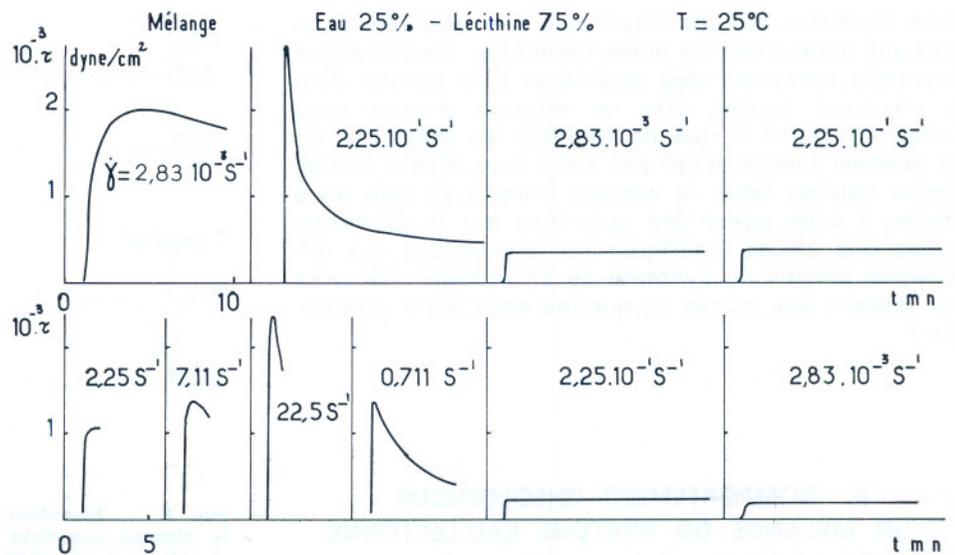


Fig. 5. — Evolution de l'effort de cisaillement transmis sur le plateau supérieur du rhéogoniomètre pour une série de vitesses de cisaillement constantes.

Maintenant que nous savons obtenir un état stationnaire, examinons ce qui se passe si nous appliquons des vitesses de rotation supérieures à $3,75 \cdot 10^{-2}$ tr/mn. Le couple transmis n'est plus indépendant de la vitesse de rotation et au-delà d'une vitesse de rotation supérieure à $1,19 \cdot 10^{-1}$ tr/mn, il se met à croître au cours du temps. Si l'on revient alors à des vitesses inférieures on assiste à une décroissance du couple transmis au cours du temps et il tend à nouveau vers une valeur stationnaire. Cette valeur n'est pas nécessairement la même qu'auparavant, elle est généralement plus faible (fig. 5).

III. ESSAI D'INTERPRETATION

Le fait de soumettre les mélanges du système à un cisaillement peut-il modifier sa structure? Pour répondre à une telle question il y a lieu de distinguer deux cas suivant que le cisaillement est faible (mettons de l'ordre de 45°) ou au contraire grand.

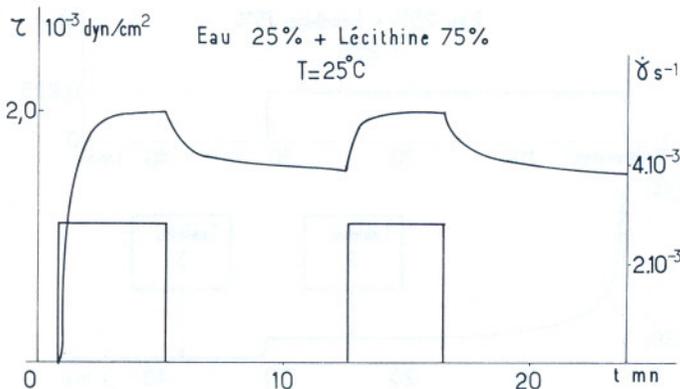


Fig. 6. — Evolution de l'effort de cisaillement au cours d'alternances de rotation et de repos ; la vitesse de cisaillement est ici de $2,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

1° Cas d'un cisaillement faible

a) Alternance de rotations et de repos (fig. 6.).

Faisons l'expérience suivante : sur un mélange qui n'a pas encore été cisailé suivons l'établissement du couple et dès que celui-ci atteint sa valeur maximum, arrêtons la rotation et laissons les efforts de cisaillement se relaxer un certain temps, puis réappliquons la même vitesse de rotation : nous obtenons le même couple maximum. Concluons que la structure du système n'a pas été modifiée par le traitement.

b) Réponse des mélanges à des sollicitations sinusoïdales.

Une manière de caractériser la structure d'un mélange est d'établir un spectre des réponses mécaniques à des sollicitations de déformation sinusoïdales couvrant un large domaine de fréquence (fig. 7). L'expérience dans ce cas consiste à soumet-

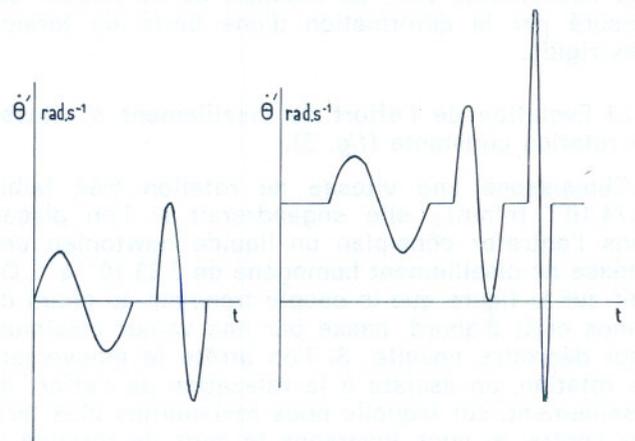


Fig. 7. — Variation de la vitesse de cisaillement au cours du temps

- a) sur un mélange au repos
- b) sur un mélange en cours de cisailage.

TABLEAU 1

Système Eau 25%-Lécithine 75% avant cisailage T: 25°C				
Amplitude des oscillations $\theta_{max} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ rad				
f c/s	$\dot{\theta}_{MAX}$ rad/s	Γ_F dynes/cm	η_F dyn.s/cm	t_F s
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	28 350	$4,74 \cdot 10^6$	$1,67 \cdot 10^2$
$7,91 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	27 200	$2,00 \cdot 10^6$	7,37.10
$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	29 050	$7,07 \cdot 10^5$	240.10
$7,91 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	30 900	$2,96 \cdot 10^5$	7,54
$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	33 400	$1,00 \cdot 10^5$	3,01
$7,91 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	38 120	$2,79 \cdot 10^4$	$7,33 \cdot 10^{-1}$
2,5	$1,06 \cdot 10^{-2}$	44 950	$1,01 \cdot 10^4$	$2,25 \cdot 10^{-1}$
7,91	$3,1 \cdot 10^{-2}$	58 360	$3,12 \cdot 10^3$	$5,34 \cdot 10^{-2}$
25,0	$1,06 \cdot 10^{-1}$	70 700	$1,38 \cdot 10^3$	$1,955 \cdot 10^{-2}$

tre avant toute rotation le mélange à une suite de déformations sinusoïdales dans le temps, de même amplitude mais de différentes fréquences ; on recueille sur le plateau supérieur un couple dont le moment varie à la même fréquence mais d'une manière non sinusoïdale. Puis on soumet le mélange à un cisaillement en entraînant le cône à une vitesse de rotation uniforme jusqu'à ce que le couple maximum se développe, on cesse alors la rotation et on laisse le système se relaxer suffisamment longtemps pour que la valeur du couple de cisaillement varie très peu au cours du temps ; cette relaxation se fait en deux temps et nous y reviendrons un peu plus loin. Après avoir laissé relaxer ainsi le mélange nous le ressoumettons à une suite de déformations sinusoïdales comme précédemment, nous observons la

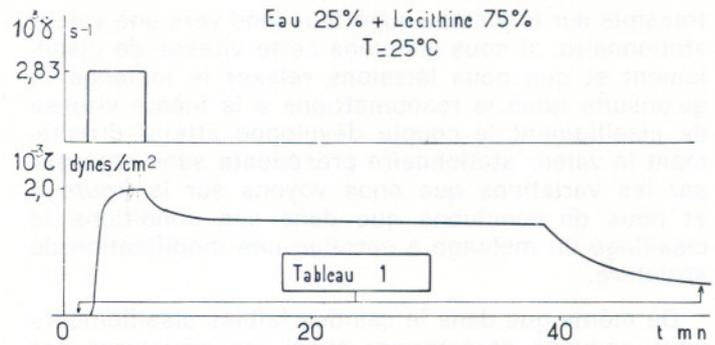


Fig. 8. — Evolution de l'effort de cisaillement transmis sur le plateau supérieur du rhéogoniomètre dans sa phase d'établissement à la vitesse de cisaillement de $2,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et dans sa phase de relaxation (celle-ci présente deux stades successifs).

même réponse, nous en concluons donc que de cette manière nous ne décelons pas de modifications de structures. Nous avons rassemblé dans le *tableau 1* quelques données calculées en assimilant le mélange à un liquide de Maxwell, nous y trouvons en particulier les coefficients d'élasticité, de viscosité et de temps de relaxation.

Revenons maintenant au comportement du mélange en cours de relaxation. On constate sur la *figure 8* que la relaxation de l'effort de cisaillement se fait en deux temps. Dans le premier la relaxation ressemble à celle d'un solide viscoélastique tandis que dans le second plutôt à un liquide viscoélastique.

2° Cas d'un cisaillement de grande amplitude

Si nous soumettons le mélange à une vitesse de cisaillement suffisamment grande mais inférieure à la vitesse caractéristique, le moment du couple

TABLEAU 2 Système sous cisaillement $\dot{\gamma} = 0,225 \text{ s}^{-1}$			EAU 25% + LÉCITHINE 75% T = 25°C		TABLEAU 3 Système après cisaillement		
Amplitude des oscillations $\theta_{max} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ rad							
Γ_F dyn/cm ²	η_F d.s/cm ²	t_F s	f c/s	$\dot{\theta}_{max}$ rad s ⁻¹	Γ_F dyn/cm ²	η_F dyn.s/cm ²	t_F s
			$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	3445	$2,4 \cdot 10^5$	696
			$7,91 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	4060	$8,78 \cdot 10^4$	21,6
			$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	4500	$2,52 \cdot 10^4$	5,6
28 80	410	$14,0 \cdot 10^{-2}$	$7,91 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	3167	$9,38 \cdot 10^3$	2,96
7995	433	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	3954	$3,65 \cdot 10^3$	$9,23 \cdot 10^{-1}$
15690	558	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$7,91 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	5192	$1,43 \cdot 10^3$	$2,57 \cdot 10^{-1}$
9250	480	$5,2 \cdot 10^{-2}$	2,5	$1,06 \cdot 10^{-2}$	6000	$5,1 \cdot 10^2$	$8,5 \cdot 10^{-1}$
14700	216	$1,46 \cdot 10^{-2}$	7,91	$3,1 \cdot 10^{-2}$	9307	$2,43 \cdot 10^2$	$2,61 \cdot 10^{-2}$
32600	120	$3,67 \cdot 10^{-3}$	25,0	$1,06 \cdot 10^{-1}$	21540	$1,38 \cdot 10^2$	$6,43 \cdot 10^{-3}$

transmis sur le plateau supérieur tend vers une valeur stationnaire, si nous annulons cette vitesse de cisaillement et que nous laissons relaxer le mélange et qu'ensuite nous le resoumettions à la même vitesse de cisaillement le couple développé atteint directement la valeur stationnaire précédente sans repasser par les variations que nous voyons sur la figure 4 et nous en concluons que dans ces conditions le cisailage du mélange a entraîné une modification de structure.

De même que dans le cas des faibles cisaillements nous pouvons caractériser aussi les structures par leur spectre de réponse en efforts de cisaillement à des sollicitations de déformation sinusoïdales de différentes fréquences. Nous établissons ces spectres avant, pendant et après le cisailage et à partir de ceux-ci, en assimilant le mélange à un liquide de Maxwell ; nous avons calculé les coefficients d'élasticité, de viscosité et de temps de relaxation aux différentes fréquences et nous les avons rassemblés dans les tableaux 2 et 3, ils concernent l'état du système pendant et après le cisailage, il suffit de se reporter au tableau 1 pour connaître ces mêmes coefficients avant cisailage. De la comparaison de ces tableaux il ressort que les structures sont nettement différentes dans les trois cas.

D'une façon générale, on note une rigidification et une chute de la viscosité et du temps de relaxation à mesure que la fréquence augmente.

IV. CONCLUSIONS

Le comportement rhéologique du mélange eau 25 % - lécithine 75 % est d'ailleurs qualitativement général quelle que soit la teneur en eau. Comme nous l'annoncions dans l'introduction, nous n'avons pas retrouvé les propriétés d'un simple liquide dont la viscosité aurait été de l'ordre de grandeur de celle de l'eau ou de celle de la paraffine à l'état liquide. Ces propriétés apparaissent tantôt comme celles d'un solide, tantôt comme celles d'un liquide tous les deux viscoélastiques avec des valeurs de coefficients d'élasticité et de viscosité importantes. Naturellement les modifications de structure mises en évidence à la suite de grands cisaillements plaident en faveur d'un accroissement du degré d'ordre à l'intérieur du mélange, ce qui pourrait correspondre à une

disposition moyenne des feuillettes présentant un parallélisme plus grand vis-à-vis des plans de cisaillement. Mais il reste à expliquer les raisons exactes du comportement correspondant à la valeur stationnaire de l'effort de cisaillement, pratiquement indépendante de la vitesse de cisaillement et qui ressemble fort à ce que l'on obtient dans le cas d'un frottement solide sur solide ; de même il reste à expliquer pourquoi cette propriété cesse rapidement dès que la vitesse de cisaillement dépasse une valeur bien précise pour faire place à une structure apparemment moins ordonnée. On ne comprend pas non plus les raisons qui font que le couple de cisaillement atteint une valeur maximum plus rapidement lorsqu'on fait tourner le cône dans le sens de la première rotation qu'a eu à subir le mélange qu'en sens inverse.

Une voie de recherche pour tenter d'expliquer ces phénomènes est d'essayer de préciser ce que l'on doit entendre par unités cinétiques dans de tels mélanges et, si celles-ci ont encore un sens, quelles propriétés leur attribuer. D'une manière analogue à la démarche qui a été si fructueuse dans le domaine de la rhéologie des solides devons nous essayer de caractériser plus précisément le rôle joué par les défauts de structure qui ne peuvent manquer d'être présents soit aux embranchements où se divisent les feuillettes lipidiques, soit sur les bords de ceux-ci. C'est la raison pour laquelle ces recherches vont se développer en collaboration avec le laboratoire de M. Kléman, spécialiste du rôle des défauts de structure dans les solides et dans les systèmes lyotropes [6].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. LUNDBERG et L. SJÖBLOM — Acta Academiae Aboensis, Ser B, 1973, 33, 1-8.
- [2] D. BOURGOIN — A.F.A.S. Section Physique des liquides, Marseille Luminy, juillet 1976 — Sous presse.
- [3] E.G. FINER — J. Chem. Soc. Faraday II, 1973, 69, 1590.
- [4] D. CHAPMAN — in « Biological Membranes », Academic Press, London and New-York, 1973, 2, 91.
- [5] J.L. RIGAUD, Y. LANGE et C.M. GARY-BOBO, A. SAMSON et M. PTAK — Biochem. Biophys. Res. Commun., 1973, 50, 59.
- [6] M.J. COSTELLO, M. KLEMAN et C.E. WILLIAMS — Discussion on some observation of defects in Lecithin-water phases by freeze etching. Phil. Mag. — sous presse.