

# *Les Cahiers de Rhéologie*



**30ème COLLOQUE ANNUEL  
DU GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE**

organisé en concertation avec  
the BRITISH SOCIETY OF RHEOLOGY

BORDEAUX 13-15 SEPTEMBRE 1995

Volume XIV , Numéro 2

Septembre 1995



*Les Cahiers de Rhéologie*



GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE

---

Président : J-M. PIAU

Trésorier : J-F. TASSIN

Secrétaire : J. BOUTON

SOCIETE RHEO  
99 route de Versailles  
91160 CHAMPLAN  
Tél. (1) 64 54 01 01  
Fax. (1) 64 54 01 87

---

SOUSCRIPTION AUX CAHIERS ET ABONNEMENTS

Les Cahiers paraissent deux à trois fois par an.

Les membres du G.F.R. les reçoivent gratuitement.  
Les non membres peuvent obtenir les numéros des Cahiers en s'adressant  
au Secrétariat du Groupe moyennant une participation au frais.

*"Les articles sont publiés sous la responsabilité de leur (s) auteur (s)"*

# CONSIGNES AUX AUTEURS

## 1. Généralités

En vue de publication dans les Cahiers de Rhéologie le Comité de Rédaction souhaite recevoir des articles dans tous les domaines de la rhéologie théorique et expérimentale. Des résultats de recherche dans ces domaines ou dans des domaines voisins mais contribuant au développement de la rhéologie seront pris en considération de même que les contributions d'auteurs portant sur "l'état de l'art" dans l'un ou l'autre des domaines de la rhéologie.

La langue officielle du Journal *Les cahiers de rhéologie* est le français mais les articles en anglais pourront être acceptés. Les auteurs des articles doivent s'assurer qu'ils n'ont pas été publiés par ailleurs ou soumis à un autre journal. Les articles sont soumis à l'examen d'experts indépendants. Il peut être demandé à un auteur de réviser son article en fonction des remarques des experts. La décision finale de publication appartient au Rédacteur en Chef.

## 2 - Soumission des articles

Les articles étant reproduits directement à partir de l'original envoyé par les auteurs il est nécessaire que le plus grand soin soit apporté à la présentation de ces articles et que les auteurs respectent scrupuleusement les instructions ci-dessous.

Le manuscrit original et deux copies de chaque article doivent être envoyés à l'adresse suivante :

*Prof. R. Gaudu  
ENSCPB  
BP 108  
Avenue Pey Berland  
33402 TALENCE Cedex*

Les textes sont réalisés en traitement de texte en caractères de préférence de type New York, en corps 12 points, en simple interligne. Une marge de 25 mm doit être laissée autour de la feuille. Une impression de qualité laser est requise.

Le manuscrit doit comprendre :

- Le titre en majuscules centré en haut de page à 35 mm du bord supérieur de la feuille,
- Deux lignes en dessous, centrés, le nom du ou des auteurs, suivis, à la ligne suivante de leur appartenance,
- Cinq lignes en dessous, un résumé en français suivi d'un résumé en anglais, chacun de 10 lignes au maximum. L'ordre sera inversé pour un article anglais.
- L'introduction de l'article suivie du texte,
- Les conclusions,
- Si nécessaire, la liste des notations et symboles,
- Une liste de références bibliographiques complètes.

Une liste de 5 **Mots Clé** devra figurer au bas de la première page. La longueur normale du texte ne devrait pas dépasser 10 à 15 pages du format A4, y compris les résumés, les formules, les illustrations et la bibliographie. Certains articles plus longs pourront être acceptés exceptionnellement si le sujet le justifie. Des articles plus courts, éventuellement sous forme de "notes" seront également les bienvenus. Les figures doivent être fixées de préférence en place dans le texte ou éventuellement en fin d'article. Les photos doivent être évitées dans la mesure du possible.

# 30ème COLLOQUE ANNUEL DU GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

BORDEAUX 13-15 SEPTEMBRE 1995

## COMITE SCIENTIFIQUE

**PRESIDENT : Mr Jean-Michel PIAU (Laboratoire de Rhéologie Grenoble)**

- Ulysse CARTALOS (IFP, Reuil Malmaison)
- Jean-Louis CHEVALIER (ENSSPICAM, Marseille)
- Jean-Louis DOUBLIER (INRA, Nantes)
- Rémi GAUDU (MASTER ENSCPB, Bordeaux)
- Bernard LAUNAY (ENSIA, Massy)
- Claude OYTANA (Besançon)
- Daniel QUEMADA (Université Paris VII)
- Christian SALES (CTBA, Paris)
- Bernard THIBAUT (LMGC, Montpellier)

## COMITE D'ORGANISATION

**PRESIDENT : Mr Rémi GAUDU ( MASTER - ENSCPB)**

correspondant de la Société Britannique de Rhéologie

Dr. N.E. HUDSON (University of STRATHCLYDE "UK")

- Michel DANIS (LGM-IUT A-Université Bordeaux I)
- André DUCASTAING (ISTAB, Université Bordeaux I)
- Alain GERARD (LMP -CNRS-Université Bordeaux I)
- Daniel GUITARD (LRBB-CNRS-INRA-Université Bordeaux I)
- Jacques LAMON (LCTS-CNRS-SEP-Université Bordeaux I)
- Jean-Luc LATAILLADE (LAMEF-ENSAM TALENCE)
- Pierre MORLIER (LRBB-CNRS-INRA Université Bordeaux I)
- Aziz OMARI (MASTER ENSCPB-ISTAB)
- Didier ROUX (CRPP-CNRS, Université Bordeaux I)



# SOMMAIRE

## COMMUNICATIONS PAR AFFICHES

Mesures extensométriques pour des matériaux de l'industrie alimentaire. M.Barraco-Serra, A. Adrià-Casas, E.Trillas-Gay, R.Torres-Camara (Departament de Mecànica de Fluids. Universitat Politècnica de Catalunya.Barcelone Espagne)	429
Effet de glissement dans les émulsions concentrées huile/eau en écoulements cisailles. Application aux sauces salades A.Ouchene, C.Baravian, D.Quemada (Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-Chimique, Université Paris VII) A.Parker (Systems Bio-Industries Carentan)	437
Caractérisation rhéologique de la gélification des empois d'amidons modifiés V.Breton-Dollet, J.Korolczuk, J-F.Maingonnat (Laboratoire de Génie des Procédés et Technologies Alimentaires, Institut National de la Recherche Agronomique, Villeneuve d'Ascq) J-L.Doublier (INRA-LPCM, Nantes)	447
Etude du comportement rhéologique des suspensions eau-ciment. Corrélations granulométrie/rhéologie. V.Martinet-Catalot, F.Manné, L.Clerc, A.Benhassaine (Laboratoire Poudres, Macrostructures, Mines et Gisements - Ecole de Mines d'Alès)	455
Rhéologie de suspensions complexes : les bains d'enduction en papeterie. J.P.Faure, J.Pouyet (Laboratoire de Mécanique Physique Talence)	465
Tentative de modélisation du comportement rhéologique de suspensions colloïdales stabilisées électrostatiquement ou stériquement A.Ponton, D.Quemada (Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique Université Paris VII)	475
Rheological Investigation of an associatively thickened Latex using parallel superposition measurements. B.A.de L. Costella, D.Bell (T.A Instruments Ltd.Bilton Centre, Leatherhead, Surrey,Grande Bretagne)	487
Suspensions colloïdales concentrées - Influence de la taille et de la concentration en électrolyte sur le comportement rhéologique B.Dumont, C.Graillat, A.Guyot, J.Guillot (LCP/ CNRS Vernaison) I.M.Krieger (Case western Reserve University Cleveland Ohio USA)	497
Identification des constantes élastiques du bois juvénile de pin maritime. P.Lac, J.F.Dumail (Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux )	507
Effets de traitements chimiques utilisés pour les pâtes chimicothermomécaniques sur les propriétés mécaniques de l'épicéa soumis à des essais de compression ou de cisaillement. M.Rueff, E.Sarrazin (EFGP Saint Martin d'Hères)	517
Evolution de la mobilité du métal liquide en fonction du taux de solidification lors de l'élaboration de matériaux composites à matrice métallique par imprégnation. M.Danis, M.Aboufatah, E.Lacoste, J.M Robert (Laboratoire de Génie Mécanique - LGM - IUT"A" Université de Bordeaux I Talence)	527

Rhéologie de la phase d'oignons. P.Panizza, D. Roux, V. Vuillaume (CRPP Pessac)	537
Conductivité et mesure diélectrique de phases lamellaires lyotropes sous cisaillement L.Soubiran, C.Coulon, P.Sierro, D.Roux (CRPP Pessac)	545
Simulation Numérique de l'extrusion de fluides visqueux avec glissement à la paroi. J.Cizeron, P.Jay, N.El Kissi, J.M.Piau (Laboratoire de Rhéologie Grenoble)	555
Etude rhéologique des solutions aqueuses d'éthers celluloses à applications ophtalmiques et pharmaceutiques. E.Fabregue, C.Pietri, L.Bardet (Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Physique Industrielle et Traitement de l'Information Montpellier I) F.Maurin (Laboratoire Chauvin Montpellier)	567
"Effets de mémoire" induits par cisaillements répétés dans les solutions micellaires de CTAB. E.Cappelaere, R.Cressely (Labo LPLI Université de Metz)	575
Temps caractéristique des fluides viscoélastiques. F.Merly-Alpa, H.Desplanches, A.Tolofoudye, N.Laurent, J.L.Chevalier (ENSSPICAM, Marseille) Y.Gaston-Bonhomme (IUT Dept Chimie Marseille)	587
Etude Rhéologique et Granulométrique des Emulsions d'Huile de Coupe. Effet de la Température. L.Benali (Institut de Génie Mécanique de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Algérie) R.Gaudu (MASTER ENSCPB Talence) H.C. Boisson (Institut de Mécanique des fluides de Toulouse)	597
Comportement thermorhéologique des solutions d'hydroxypropylcellulose de masses moléculaires différentes. E.Fabrègue (Centre de Recherche des Biopolymères Artificiels Faculté de Pharmacie Montpellier I) H.Hamdani, R.Acquier (Laboratoire de Technique Pharmaceutique Industrielle, Faculté de Pharmacie Montpellier)	607
Evaluation rhéologique de l'aptitude à la cohésion d'excipients pharmaceutiques pulvérulents. C.Sacuiu, P.Tchoreloff, G.Couaraze (Laboratoire de Physique Pharmaceutique Université Paris XI) M.Deleuil (Rhône Poulenc Rorer Vitry sur Seine)	617
Etude expérimentale de l'écoulement plan d'un fluide de type M1 à travers des rétrécissements périodiques. G.Ringenbach, P.Monnet, C.Philippe (Laboratoire d'Etudes Aérodynamiques Poitiers)	627
Agrégation et rhéofluidification: effets des contraintes et des gradients de cisaillement sur un gel physique W.De Carvalho, M.Djabourov (ESPCI Paris)	637
Influence du Xanthane sur les propriétés rhéologiques de barbotines de céramiques. Conséquences sur les céramiques frittées. L.Royon, P.Flaud (LBHP Université Paris VII)	647

## MESURES EXTENSOMÉTRIQUES POUR DES MATÉRIAUX DE L'INDUSTRIE ALIMENTAIRE

Barracó-Serra M., Adrià-Casas M.A.,  
Trillas-Gay E., Torres-Cámara R.  
Departament de Mecànica de Fluids, ETSEIB.  
Universitat Politècnica de Catalunya.  
Avda. Diagonal, 647. Barcelona 08028.

### RÉSUMÉ

L'application fondamentale de l'extensométrie est la détermination du degré de déformation des matériaux soumis à des systèmes de contraintes. Dans le travail qui sert de base à notre rapport, nous avons fait cette application sur des échantillons de pâtes utilisées dans les processus de panification, tout en mesurant l'élargissement relatif en fonction de la contrainte de traction appliquée. Avec un extensomètre du type Muller on a essayé des périodes de charge et de la décharge ultérieure, en détectant pour chaque période la déformation relative.

Nous avons trouvé les expressions analytiques de la relation élargissement-temps, et nous sommes arrivés, également, à des conclusions sur les modèles de comportement viscoélastique des échantillons.

### ABSTRACT

The main application of extensometry is the determination of deformation degree for stressed materials. Samples of commercial panification pastes were tested in a Muller's extensometer. They were made measures of relative extension in relationship with time for each traction stress applied. Experimental work was carried out for loading and loading out conditions. Viscoelastical parameters were obtained for every situation. Analitical expressions were formulated and comparations with viscoelastical behaviour models were described.

**MOTS CLÉ:** Extensométrie, viscoélasticité, modèles viscoélastiques, régression non linéaire, masse de panification.

### INTRODUCTION

Il est bien connu qu'une bonne partie des matériaux utilisés dans l'industrie alimentaire ont des caractéristiques rhéologiques complexes. En effet, la masse du pain, qui est l'objet de ce travail, présente un comportement viscoélastique très accentué. Pour obtenir des résultats pratiques, il y a, pour la pâte de panification, des mesures empiriques (alvéogrammes, amylogrammes, farinogrammes,...etc) qui donnent des valeurs de contrôle.

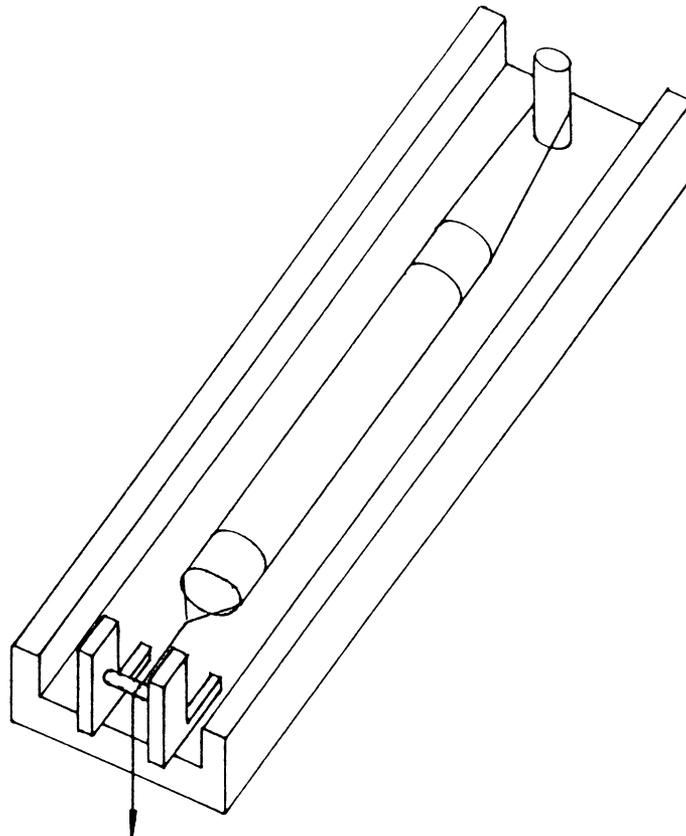
Une des relations qui montrent ce comportement est celle qui existe entre une contrainte (de traction) et la déformation produite (élargissement). Certains paramètres viscoélastiques sont mis en évidence par cette expérience, qui permet de définir le modèle mathématique correspondant.

## MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

### Installation

L'extensomètre est constitué par une surface plane placée horizontalement. Dans la partie postérieure, il y a un support destiné à un des côtés du cylindre de masse, un espace très lisse sur lequel peut se déplacer cette masse. Dans la partie antérieure, il y a un autre appui avec une poulie. Un fil peut passer à travers la poulie (à hauteur variable) pour nous donner, avec les poids convenables, la contrainte déterminée. Un système optique de lecture mesure l'élargissement. Les dimensions de l'extensomètre sont: 570x100x60 mm.

La base et les parties latérales sont faites en bois lisse avec la surface de glissement en verre avec de l'huile lubrifiante. Le fil employé - de nylon-amide, de diamètre 0,26 mm., et de résistance 3.700 Kp. (8 1/2 Lbs)- a été sélectionné parmi ceux dont les caractéristiques d'extensibilité sont les plus réduites. Les poids utilisés ont été de 20 g. jusqu'à 300 g. L'attachement des fils à la pâte a été réalisé par des brides Unex de 3 mm. de largeur, dont le poids est inférieur à 1 g., et avec des dispositifs de rétention.



## MATÉRIEL

De différents types de pâtes de pain (de pâtes feuilletées) ont été essayées. Il s'agit de produits industriels, et leur composition est intégrée par: de la farine de blé, des graisses, des sucres, du gluten, du sel, du gasifiant E-450a et du bicarbonat de sodium.

## PROCESSUS EXPÉRIMENTAL

Nous avons procédé selon la systématique suivante:

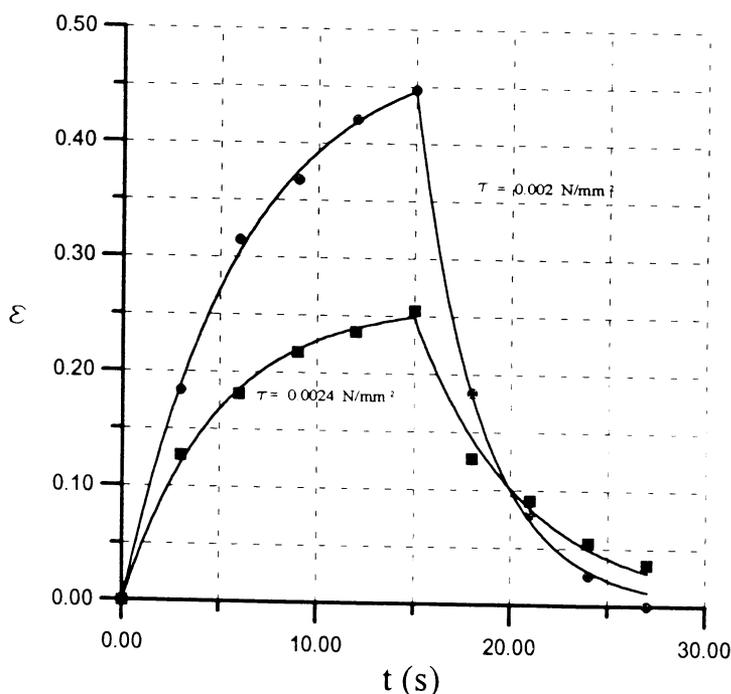
- élaboration des cylindres et leur attachement
- placement des échantillons dans la zone de glissement
- commencement de la déformation par l'action des poids, et mesure, simultanément et de façon continue, de l'élargissement et du temps.
- suppression de la charge, et mesure de la récupération.

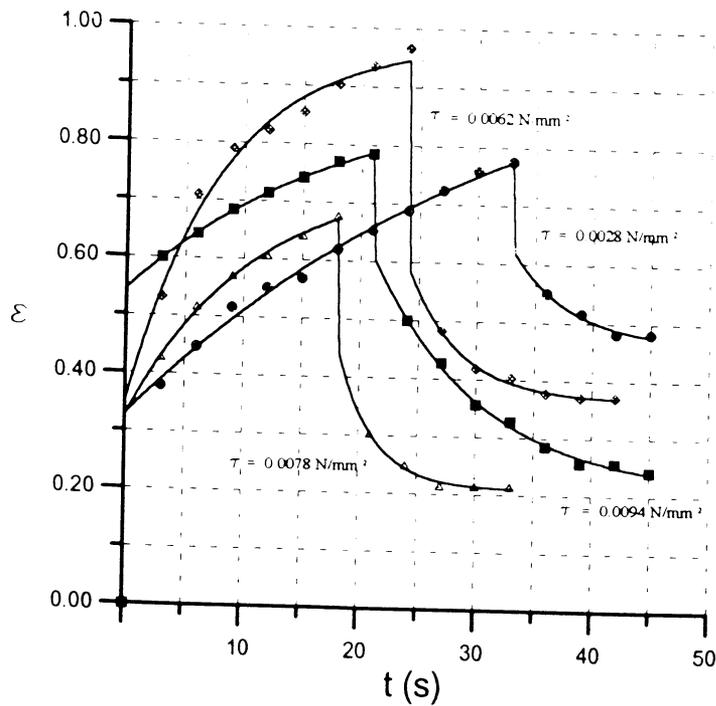
La température des essais à été constamment de 21°C.

## RÉSULTATS

Ils sont ajoutés sous la forme de graphiques qui correspondent aux conditions expérimentales suivantes:

- Série1:  $m = 100 \text{ g}$ ,  $d = 25 \text{ mm}$ ,  $\tau_n = 0,0020 \text{ N/mm}^2$ .
- Série2:  $m = 120 \text{ g}$ ,  $d = 25 \text{ mm}$ ,  $\tau_n = 0,0024 \text{ N/mm}^2$ .
- Série3:  $m = 250 \text{ g}$ ,  $d = 20 \text{ mm}$ ,  $\tau_n = 0,0078 \text{ N/mm}^2$ .
- Série4:  $m = 200 \text{ g}$ ,  $d = 20 \text{ mm}$ ,  $\tau_n = 0,0062 \text{ N/mm}^2$ .
- Série5:  $m = 200 \text{ g}$ ,  $d = 30 \text{ mm}$ ,  $\tau_n = 0,0028 \text{ N/mm}^2$ .
- Série6:  $m = 300 \text{ g}$ ,  $d = 20 \text{ mm}$ ,  $\tau_n = 0,0094 \text{ N/mm}^2$ .





Les approches analytiques de chaque courbe déformation-temps, faites par une régression non linéaire, ont donné pour chaque période:

- Série 1:

charge:  $\epsilon = 0,488 (1 - \exp(- 0,163 t))$

décharge:  $\epsilon = 0,447 \exp(- 0,299 t)$

- Série 2:

charge:  $\epsilon = 0,261 (1 - \exp(- 0,205 t))$

décharge:  $\epsilon = 0,248 \exp(- 0,178 t)$

- Série 3:

charge:  $\epsilon = 0,748 - 0,421 \exp( 0,094 t)$

décharge:  $\epsilon = 0,208 + 0,251 \exp(- 0,323 t)$

- Série 4:

charge:  $\epsilon = 0,977 - 0,625 \exp(- 0,124 t)$

décharge:  $\epsilon = 0,366 + 0,231 \exp(- 0,230 t)$

- Série 5:

charge:  $\epsilon = 1,052 - 0,722 \exp(- 0,029 t)$

décharge:  $\epsilon = 0,464 + 0,162 \exp(- 0,205 t)$

- Série 6:

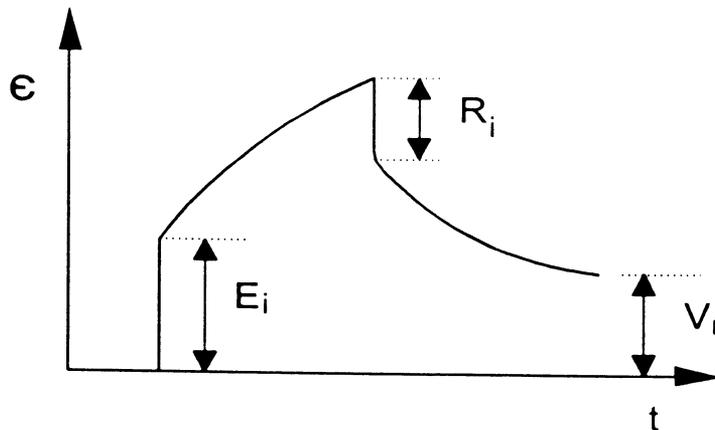
charge:  $\epsilon = 0,907 - 0,361 \exp(- 0,052 t)$

décharge:  $\epsilon = 0,209 + 0,405 \exp(- 0,108 t)$

## CONCLUSIONS

Du traitement analytique du comportement rhéologique des échantillons essayés, il peut se déduire que:

- Les échantillons qui sont soumis à des contraintes faibles ( $\tau = 0,002 \text{ N/mm}^2$  et  $\tau = 0,0024 \text{ N/mm}^2$ ) suivent la loi de comportement de Kelvin-Voigt.
- Les essais faits avec des contraintes plus fortes présentent un comportement du type Burgers. Il faut néanmoins définir la déformation instantanée par extrapolation de la courbe de charge jusqu'au ( $t = 0$ ).



- La zone de charge est caractérisée par:

$$\epsilon = a (1 - \exp(-K t)) \quad (\text{modèle de Kelvin-Voigt})$$

$$\epsilon = a - b \exp(-K t) \quad (\text{modèle de Burgers})$$

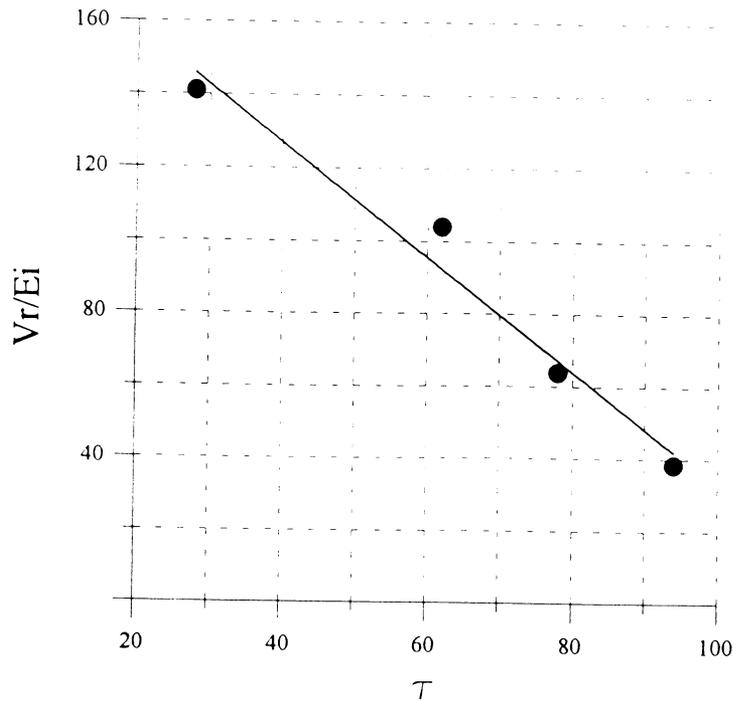
- La zone de décharge peut être formulée par:

$$\epsilon = a \exp(-K(t-t_0)) \quad (\text{modèle de Kelvin-Voigt})$$

$$\epsilon = a - b \exp(-K(t-t_0)) \quad (\text{modèle de Burgers})$$

étant  $K$  la constante du temps

- On a constaté une relation linéaire entre la déformation non récupérée et la déformation instantanée. L'équation de cette fonction est:  $(V_r/E_i) = 190,092 - 1,576 \tau$  et indique la réponse viscoélastique par rapport à la déformation initiale.



## REMARQUES

On a constatée la possibilité d'existence de certaines erreurs, qu'il faut corriger pour améliorer les résultats de la manipulation expérimentale. Il est convenable de minimiser le frottement existant entre la zone de glissement et l'échantillon. Un bain de mercure placé entre ces deux parties peut résoudre la question. (La première réalisation de l'extensomètre de Muller recommande cette solution). Les frottements mécaniques (poulie, essieu, poids,...) sont très petits; néanmoins ils sont cependant susceptibles d'optimisation.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Pere Surià-Lladó de sa collaboration expérimentale.

## NOTATIONS

- **d**: diamètre du cylindre échantillon.
- **$\Delta l$** : élargissement unitaire  $(l-l_0)$ .
- **$E_i$** : déformation instantanée.
- **$R_i$** : récupération instantanée
- **$V_r$** : déformation non récupérée.
- **$\epsilon$** : déformation unitaire  $(l-l_0)/l_0$ .
- **$\tau$** : contrainte tangentielle.
- **$\tau_0$** : seuil de contrainte.
- **$\tau_n$** : contrainte tangentielle sur l'échantillon.
- **t**: temps.

## **BIBLIOGRAPHIE**

FARIDI, HAMED.

**Rheology of wheat products.**

Ed. The American Association of Cereal Chemists.

St. Paul (Minnesota), 1985.

SOBOTKA, Z.

**Rheology of Materials and Engineering Structures.**

Ed. Elsevier, 1984.

MULLER, H.G.

**An Introduction to Food Rheology.**

Ed. William Heinemann Ltd., 1978.

TSCHOEGL, N.W.

**The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour.**

Ed. Springer-Verlag, 1989.

FERGUSON, J., KEMBLOWSKI, Z.

**Applied Fluid Rheology.**

Ed. Elsevier Applied Science, 1991.



# EFFET DE GLISSEMENT DANS LES EMULSIONS CONCENTREES HUILE / EAU EN ECOULEMENTS CISAILLES. Application aux sauces salades.

A. OUCHENE\*, C. BARAVIAN\*, D. QUEMADA\*, A. PARKER\*\*

\*Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-Chimique,  
CNRS URA 343, Université Paris VII,  
2 place Jussieu 75005 Paris

\*\*Centre de Recherches - Division Additifs Alimentaires,  
Systems Bio-Industries  
Baupte 50500 Carentan

## Résumé :

Les effets de parois observés dans les émulsions d'huile silicone dans l'eau /1/, /2/ et /3/, ont également été observés dans les émulsions alimentaires modèles, de type sauces salades. Nous présentons des résultats concernant le comportement rhéologique (viscosité non newtonienne) et la structure (granulométrie) d'un grand nombre d'émulsions alimentaires à différentes concentrations en huile de tournesol. Les rhéogrammes obtenus sont ajustés d'une manière satisfaisante par un modèle structural /5/ et /6/. Les fractions de packing trouvées par ce modèle sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en utilisant un modèle d'empilement géométrique multimodal /8/.

## Abstract :

Slip effects observed in silicone oil in water emulsions /1/, /2/ and /3/ are also observed in model food emulsions like "salad dressing". In this work, we present results about rheological behaviour (non newtonian viscosity) and structure (size distribution) of several food emulsions at different oil concentrations. The resulting flow curves are satisfactory fitted with a structural viscosity model /5/ and /6/. Maximum packing fraction determined with this viscosity model are of the same order than those obtained by geometrical packing model /8/.

## I. INTRODUCTION

Les courbes d'écoulements des émulsions alimentaires modèles, de type sauces-salades ont montré des dépendances avec les largeurs d'entrefer du rhéomètre de Couette. Ces dépendances peuvent être interprétées comme résultant des effets de glissement aux parois. Cette étude montre que la méthode de correction de Mooney qui a été suivie (cf./1/, /2/ et /3/) pour caractériser des émulsions d'huile silicone dans l'eau, de différentes viscosités et concentrations de la phase dispersée, est applicable aux émulsions alimentaires.

## Mots clé :

Rhéologie - Emulsions Alimentaires - Glissement pariétal - Correction de Mooney

Nous détaillerons dans ce qui suit les résultats obtenus avec des émulsions de différentes concentrations en huile de tournesol (20, 25, 30, 34, 38, 40, 42, 45, 48 et 50%). Les rhéogrammes de ces émulsions sont ajustés à l'aide d'un modèle structural prenant en compte la présence de xanthane dans la phase continue. Cet agent polymérique est utilisé comme stabilisant.

## II. PREPARATION DES EMULSIONS

Les émulsions de différentes concentrations en huile de tournesol sont obtenues en diluant une émulsion mère (60% de concentration en huile et 0% de xanthane) avec un mélange de solution de chlorure de sodium (concentration de 0.5 M) et de solution de xanthane. Le mélange est agité pendant 7 min à l'aide d'un agitateur magnétique et recouvert pour éviter toute évaporation. La concentration en xanthane est fixée à 2 g/l par rapport à la phase continue dans toutes les émulsions étudiées.

## III. GRANULOMETRIE

L'étude granulométrique a été réalisée au moyen d'un granulomètre Malvern, basé sur la diffusion de la lumière. La distribution de taille obtenue présente deux pics pour toutes les émulsions étudiées. Une première population de diamètre moyen d'environ 0.6  $\mu\text{m}$  et une deuxième de 8  $\mu\text{m}$  environ. A titre d'exemple, nous représentons sur les figures (1) et (2) les distributions granulométriques de l'émulsion mère (60SB0X) de 60% de concentration ne contenant pas de xanthane et une émulsion (20SB2X) de 20% de concentration et contenant 2 g/l de xanthane par rapport à la phase continue.

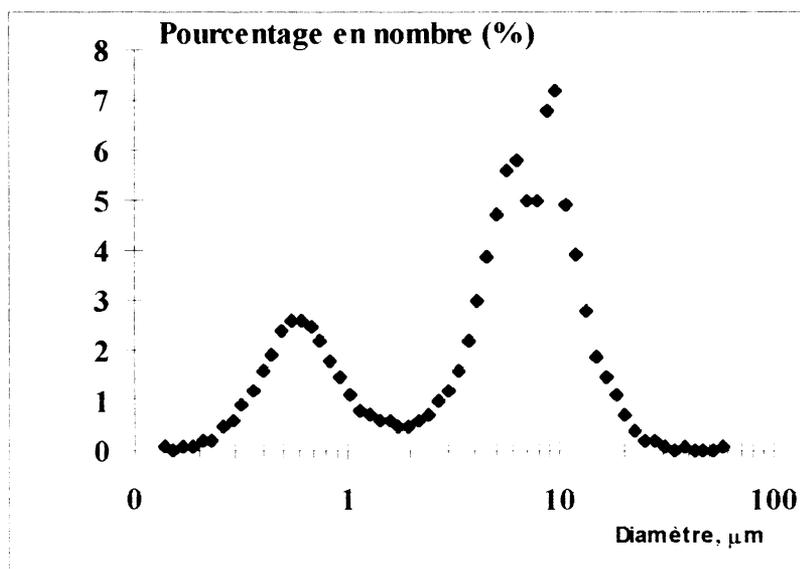


Figure 1 : Distribution granulométrique de l'émulsion 60SB0X.

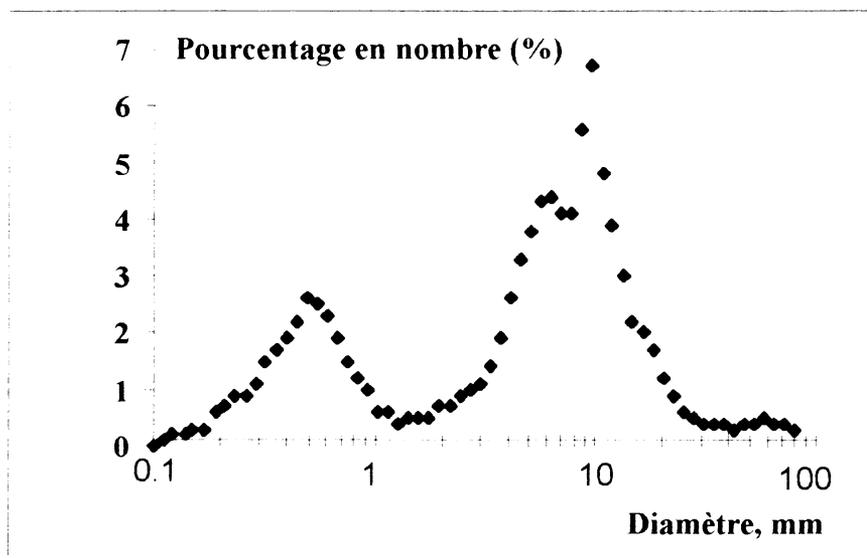


Figure 2 : *Distribution granulométrique de l'émulsion 20SB2X.*

#### IV. MESURES RHEOLOGIQUES EFFECTUEES AU VISCOSIMETRE DE COUETTE

Les mesures de viscosités ont été effectuées sur le Rhéomètre Carrimed CS 100 (géométrie à cylindres coaxiaux), en utilisant des entrefers de 1.17 mm, 2.35 mm et 3.52 mm. Nous observons pour toutes les émulsions un effet d'entrefers qui se traduit à taux de cisaillement constant par une augmentation de la contrainte avec la taille de l'entrefers comme le montre à titre d'exemple la figure 3 pour l'émulsion 20SB2X.

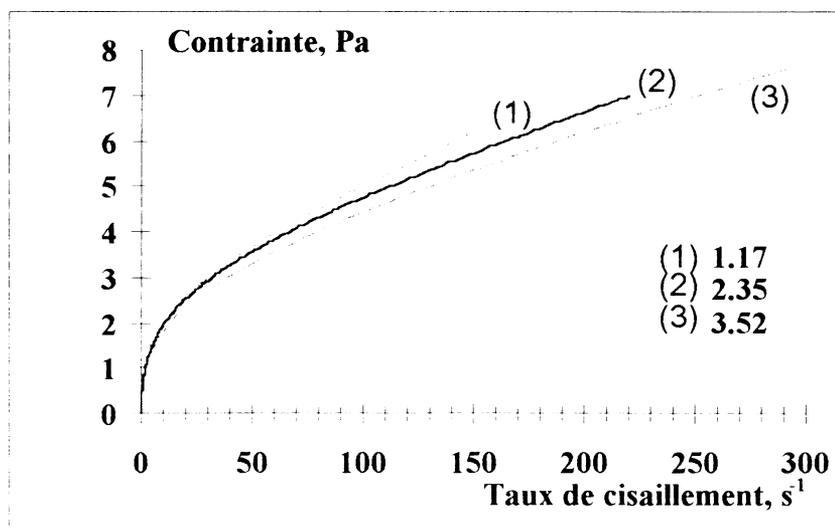


Figure 3 : *Effet de la taille de l'entrefers sur la variation de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour l'émulsion 20SB2X.*

#### IV. 1 : CORRECTION DES EFFETS DE GLISSEMENT

Nous avons utilisé la méthode de correction de Mooney (qui suppose un glissement pariétal), que nous avons mentionné précédemment, pour déterminer les rhéogrammes corrigés des effets de glissement de nos émulsions.

#### IV. 1. 1 : Vitesses de glissement pour les émulsions étudiées

Nous obtenons des vitesses de glissement qui augmentent avec la diminution de la concentration en huile des émulsions figure 4. Ce comportement est tout à fait similaire à celui des émulsions d'huile silicone dans l'eau. En effet, nous avons montré dans /3/, à l'aide d'une description diphasique annulaire avec des couches pariétales minces, que l'épaisseur de la couche variait en sens inverse de la concentration en huile. Il en résultait donc des vitesses à la frontière des couches plus importantes pour l'émulsion la moins concentrée.

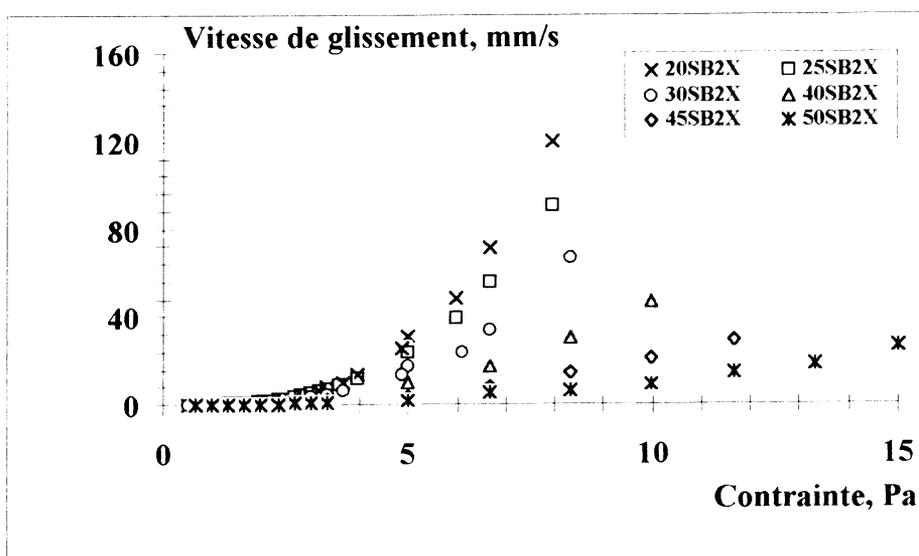


Figure 4 : Effet de la concentration en huile de tournesol sur la variation de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte.

#### IV. 1. 2 : RHEOGRAMMES DES EMULSIONS ALIMENTAIRES

Comme pour la figure 4, pour alléger la figure 5, nous ne représenterons que six rhéogrammes sur dix. Nous obtenons bien, après correction des effets de glissement, une augmentation de la contrainte avec la concentration en huile de tournesol.

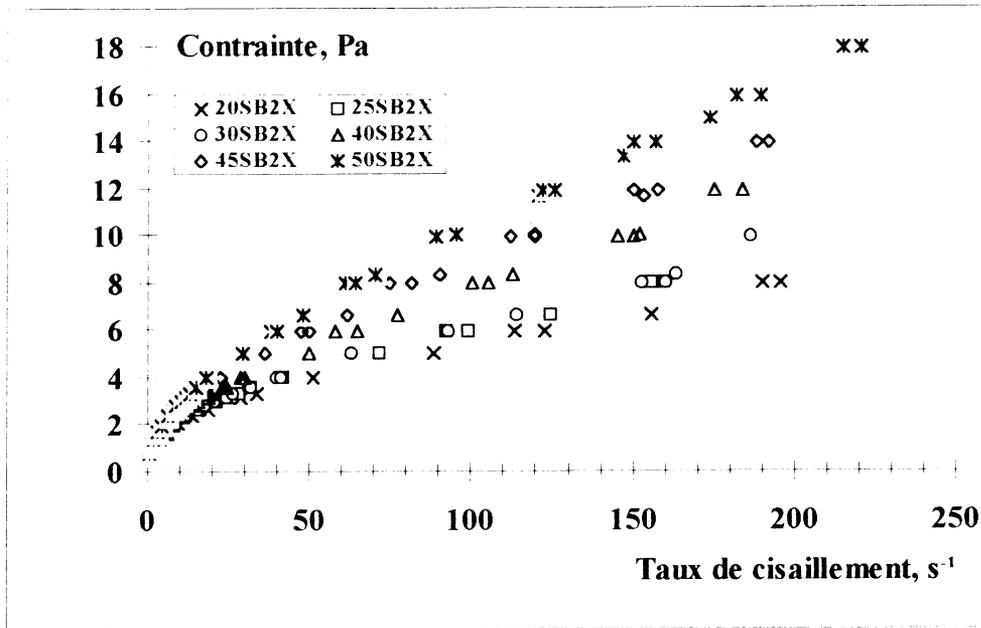


Figure 5 : Effet de la concentration en huile de tournesol sur la variation de la contrainte en fonction du taux de cisaillement.

## V. MODELISATION DES RHEOGRAMMES

Pour modéliser le comportement rhéologique des émulsions étudiées, nous avons utilisé le modèle structurel /5/ et /6 /.

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-2} \quad (1)$$

où  $\phi_M = \phi_M(\phi, \gamma_r)$  représente la fraction de packing, où  $\gamma_r$  est un taux de cisaillement réduit qui résulte de la comparaison entre les forces visqueuses et les forces d'agitation thermique ( $\gamma_r = t_c \gamma$ ),  $t_c$  étant le temps caractéristique déterminé par ajustement du modèle sur les données expérimentales et  $\gamma$  le taux de cisaillement. Les viscosités limites à  $\gamma_r \rightarrow 0$  et à  $\gamma_r \rightarrow \infty$  sont donc,

$$\eta_0 = \eta_{s0} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right)^{-2} \quad (2)$$

$$\eta_\infty = \eta_{s\infty} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_\infty}\right)^{-2} \quad (3)$$

avec  $(\phi_0, \eta_{s0})$  et  $(\phi_\infty, \eta_{s\infty})$  respectivement fraction massique d'empilement et viscosité de la phase suspendante aux limites précédentes.

La relation (1) peut se mettre sous la forme d'une loi rhéologique à quatre paramètres : une viscosité apparente newtonienne aux faibles taux de cisaillement,  $\eta_0$ , une viscosité apparente

aux forts taux de cisaillement,  $\eta_\infty$ , un temps caractéristique  $t_c$  lié aux cinétiques structurales et un paramètre semi empirique  $p$  relié à la pente de la courbe de viscosité.

$$\eta^{-1/2} = \eta_r^{-1/2} + \frac{\eta_0^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{1 + (t_c \dot{\gamma})^p} \quad (4)$$

Nous avons fixé  $p$  à 0,5 pour toutes les modélisations des rhéogrammes de nos émulsions, étant donné que les ajustements préliminaires, en laissant les quatre paramètres ouverts, nous ont permis d'obtenir des valeurs de  $p$  très proche de cette valeur.

### V. 1 : Méthode de calcul :

Nous minimisons par la méthode des moindres carrés la somme des écarts relatifs entre la viscosité théorique et la viscosité expérimentale. Nous maintenons  $t_c$  ouvert pour chaque émulsion et nous remplaçons  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  par les relations (2) et (3) où figurent quatre paramètres ouverts ( $\eta_{s0}$ ,  $\eta_{s\infty}$ ,  $\phi_0$  et  $\phi_\infty$ ).

### V. 2 : Résultats de la modélisation

#### V. 2.1 : Variation de $\eta_0$ et $\eta_\infty$ en fonction de la concentration en huile

Les figures (6) et (7) représentent respectivement les variations des viscosités à faibles et forts taux de cisaillement en fonction de la concentration en huile. Le tableau 1 donne les coefficients des lois de variation (2) et (3).

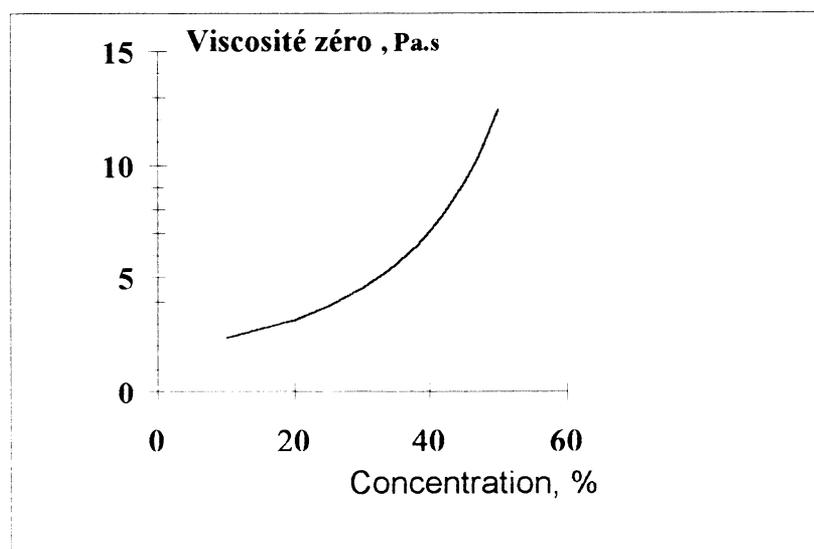
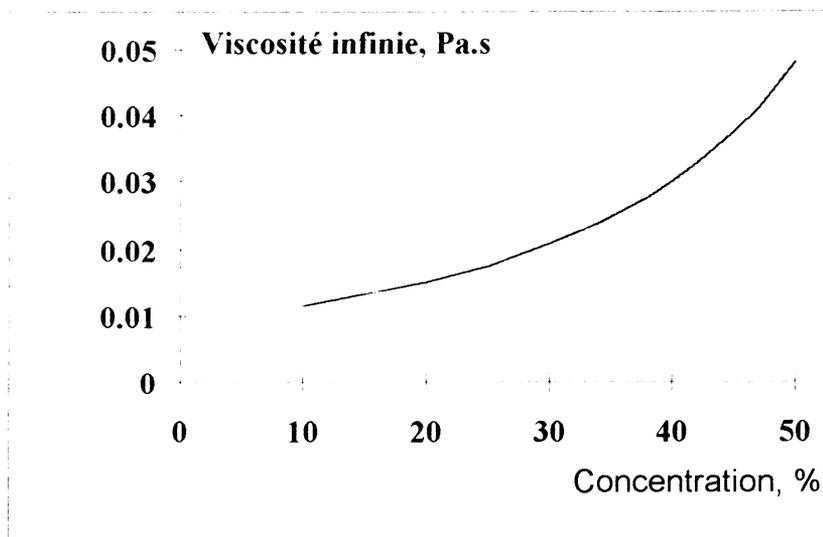


Figure 6 : Variation de la viscosité à faible taux de cisaillement en fonction de la concentration en huile.



**Figure 7 :** *Variation de la viscosité à fort taux de cisaillement en fonction de la concentration en huile.*

**Tableau 1 :** *Coefficient des relations (2) et (3) donnant  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$ .*

$\eta_{s0}$ (Pa.s)	$\eta_{s\infty}$ (Pa.s)	$\phi_0$ (%)	$\phi_\infty$ (%)
<b>2.0</b>	<b>0.007</b>	<b>93.4</b>	<b>84.1</b>

Les valeurs élevées des fractions de packing peuvent être expliquées par la forte polydispersité de ces émulsions comme le montre les figures (1) et (2) et par la présence de xanthane dans la phase continue. En effet, la fraction d'empilement maximum ( $\phi_M$ ) dépend de l'arrangement et de la distribution en taille des gouttelettes. Pour les distributions étalées, comme pour nos émulsions, les valeurs de  $\phi_M$  seront plus élevées car les petites particules remplissent les interstices entre les grosses particules /7 /.

Pour vérifier la validité des valeurs des fractions de packing obtenues par la modélisation précédente, nous avons utilisé un modèle géométrique d'empilement multimodal /8/, qui tient compte de la distribution en taille des gouttelettes et permet de calculer la valeur de packing maximum pour un système polydisperse. Les résultats obtenus pour les émulsions étudiées sont regroupés dans le tableau (2).

**Tableau 2 :** *Packing maximum ( $\phi_M$ ) obtenus par le modèle géométrique d'empilement pour les émulsions de différentes concentrations en huile ( $\phi$ ).*

$\phi$ (%)	50	47	45	42	40	38	34	30	25	20
$\phi_M$ (%)	88.5	87.6	88.0	88.3	88.4	88.0	88.4	88.3	88.9	89.7

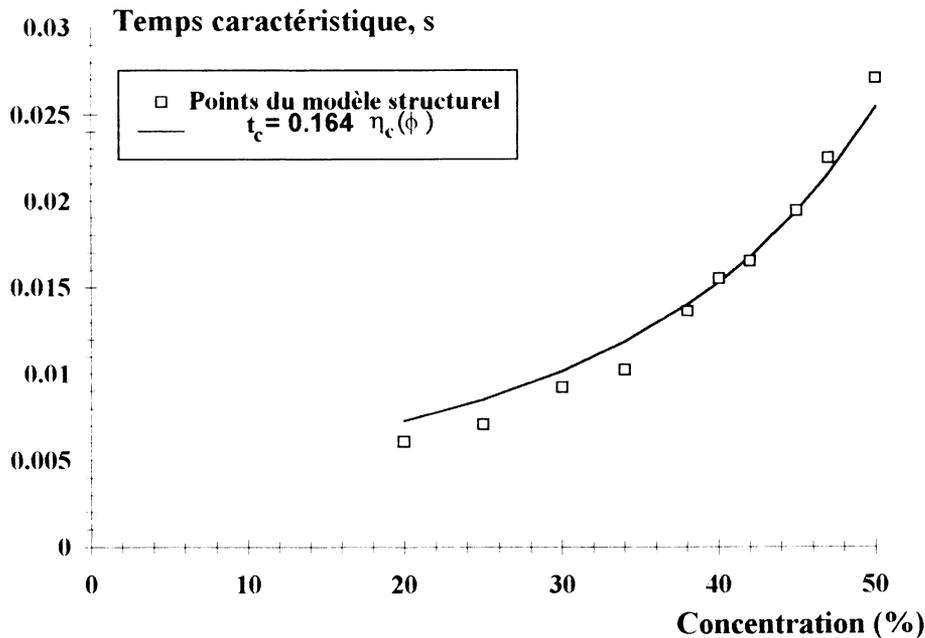
Nous constatons que les valeurs d'empilement calculées à partir du modèle géométrique sont du même ordre de grandeur que celles obtenues à partir du modèle structurel.

### V. 2. 2 : Variation de $t_c$ en fonction de la concentration en huile

Le temps  $t_c$  est un paramètre phénoménologique déterminé par ajustement du modèle structurel sur les données numériques (cf. tableau 3). La variation de  $t_c$

en fonction de la concentration en huile de tournesol est représentée sur la figure 8. Ecrite sous la forme  $t_c = A f(\phi)$ , avec  $A$  représentant un paramètre d'ajustement, nous avons trouvé la fonction  $f(\phi)$  très proche de la viscosité critique  $\eta_c(\phi) = \eta(\phi, \gamma_c)$  où  $\gamma_c = t_c^{-1}$ .

$$\eta_c = \left[ \frac{\eta_x^{1.2} + \eta_0^{1.2}}{2} \right]^2 \quad (5)$$



**Figure 8 : Variation du temps caractéristique en fonction de la concentration en huile.**

Pour un système dilué,  $t_c$  est relié à la viscosité du fluide suspensé. Pour un système concentré, les interactions hydrodynamiques peuvent être prises en compte en remplaçant la viscosité du fluide suspensé par celle de l'émulsion [7], en particulier par la valeur  $\eta_c(\phi)$ .

$$t_c \propto \eta_c(\phi) \ell^3 / K_B T \quad (6)$$

où

$\ell$  est une taille caractéristique moyenne,  $K_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

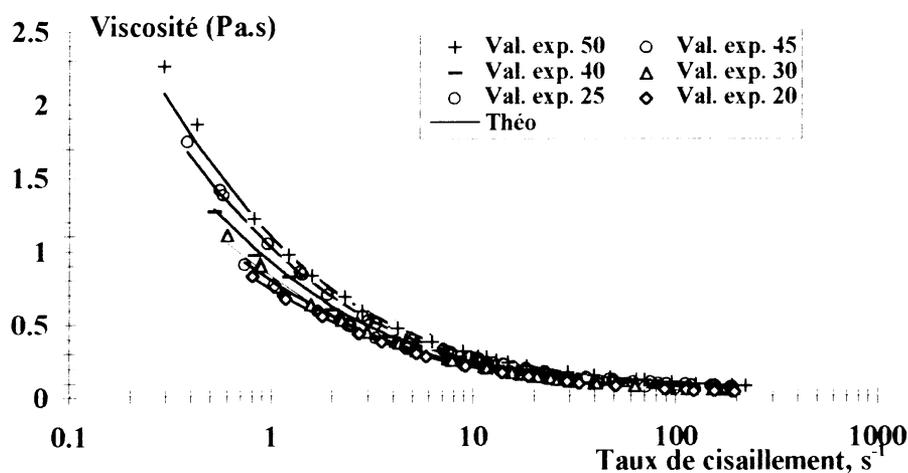
En posant  $\ell^3 / K_B T = 0.164$ , nous trouvons une taille caractéristique moyenne de l'ordre de 87 nm. Etant donné que l'émulsion mère de concentration 60% en huile a un comportement pratiquement newtonien, le comportement non-newtonien des émulsions alimentaires contenant du xanthane est dû très probablement à la présence de cet agent polymérique. Ceci semble confirmé, puisque l'ordre de grandeur de  $\ell$  est trouvé plus proche du rayon moyen de giration du xanthane ( $\approx 180$  nm) que de la taille moyenne des gouttelettes d'huile ( $\approx 0.6 \mu\text{m}$  et  $0.8 \mu\text{m}$ ).

### V. 2. 3 : Modélisation des rhéogrammes

Nous regroupons sur le tableau (3) les coefficients obtenus à l'aide du modèle structurel. La figure (9) représente les résultats de cette modélisation.

**Tableau 3 :** Coefficients du modèle pour les émulsions de différentes concentrations

$\phi$ (%)	50	47	45	42	40	38	34	30	25	20
$\eta_0$ (mPa.s)	9120,8	7979,9	7334,3	6503,4	6025,5	5598,5	4870,0	4275,1	3673,0	3189,8
$\eta_\infty$ (mPa.s)	44,3	37,4	33,7	29,0	26,5	24,2	20,5	17,6	14,7	12,5
$t_c$ (s)	0.027	0.022	0.019	0.016	0.015	0.014	0.010	0.009	0.007	0.006
$p$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5



**Figure 9 :** Modélisation des courbes de viscosités.

Le modèle structurel ajuste d'une manière satisfaisante les rhéogrammes des émulsions alimentaires.

## VI. CONCLUSION

Ce travail nous a permis de montrer, dans un premier temps, que la méthodologie suivie pour corriger les effets de glissement dans le cas des émulsions d'huiles silicone dans l'eau est applicable aux émulsions alimentaires, de types sauces salades. Dans un deuxième temps, nous avons modélisé nos courbes d'écoulement d'une manière satisfaisante, à l'aide d'un modèle structurel, dont les paramètres permettent de décrire l'évolution de la structure sous l'effet du cisaillement. Les valeurs élevées des fractions de packing maximum obtenues par ce modèle sont justifiées par la forte polydispersité de ces systèmes et par la présence de xanthane dans la phase continue. En effet, en utilisant un modèle géométrique d'empilement multimodal /8/, qui tient compte de la polydispersité, nous trouvons des fractions de packing du même ordre de grandeur que celles obtenues par le modèle structurel.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- /1/ A. Ouchene, D. Quemada, P. Perrot, Les Cahiers de Rhéologie, Vol. XI, numéro 1, 9-29 (1993)
- /2/ A. Ouchene, D. Quemada, P. Perrot, Les Cahiers de Rhéologie, Vol. XIII, numéro 4, 307-322 (1995)
- /3/ A. Ouchene, D. Quemada, (à paraître Les Cahiers de Rhéologie, Vol. XIII, numéro 4, juillet (1995))
- /4/ M. Mooney, Journal of Rheology 2, 210 (1931)
- /5/ D. Quemada, Rheol. Acta. 16, 82-94 (1977)
- /6/ D. Quemada, Rheol. Acta. 17, 632-642 (1978)
- /7/ D. Quemada, Revue Gén. Therm. Fr. n° 279, mars (1985)
- /8/ N. Ouchiyama et Tanaka, Ind. Eng. Chem. Fundam. 23 (4), 490-493 (1984)



## CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DE LA GELIFICATION DES EMPOIS D'AMIDONS MODIFIES.

Valérie BRETON-DOLLET, Jozef KOROLCZUK, Jean-Louis DOUBLIER\*,  
Jean-François MAINGONNAT

Laboratoire de Génie des Procédés et Technologies Alimentaires, INRA, BP 39, 59650 Ville-  
neuve d'Ascq; \* Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolécules, INRA, BP 16, 44316  
Nantes Cédex 03

### RESUME

L'objectif de cette étude est de déterminer l'incidence de la modification chimique de l'amidon cireux sur le comportement rhéologique au cours de la gélification et du produit final. Après traitement à 130°C, la viscosité diminue avec l'augmentation de la réticulation. A degré équivalent de réticulation, la stabilité au chauffage dépend du type de modification de l'amidon. Les amidons hydroxypropylés fortement réticulés donnent une texture plus ferme que les amidons acétylés à degré équivalent de réticulation. Par contre, une faible réticulation donne des granules gonflés très fragiles qui sont détruits par le cisaillement. Dans tous les cas, quel que soit le degré de modification, les amidons modifiés donnent des viscosités en fin de traitement supérieures à celles de l'amidon de maïs cireux natif.

### ABSTRACT

This study is about modified waxy maize starches. The aim is to determine the incidence of the chemical modification of starch on the rheological properties of pastes during gelation and of the final product. After heat treatment at 130°C, viscosity of starch decreases with the increase of reticulation. Considering the same degree of reticulation, heat stability depends on starch modification. Hydroxypropylated starches with high reticulation show a better texture than acetylated starches with the same reticulation. However, low reticulation gives very fragile swollen granules which are destroyed under shear. In every case, whatever is the modification degree, modified starches shows end-treatment viscosity higher than the ones observed for natif waxy maize starch.

### INTRODUCTION

Les amidons sont utilisés dans l'industrie alimentaire comme ingrédient nutritif mais également comme agent épaississant, liant, stabilisant et gélifiant. Ils présentent l'intérêt d'avoir à l'état natif une microstructure particulière, le granule. Les amidons natifs ne présentent pas la résistance exigée par la stérilisation, ils ne conviennent pas aux procédés de stérilisation à ultra haute température (130-145°C). En effet, leurs grains sont complètement détruits par la température et le cisaillement et ils donnent des textures gélifiées ou collantes ainsi que de faibles viscosités. Des traitements physiques ou chimiques permettent d'induire des modifications de sa structure et de modifier son comportement au cours de l'empesage. L'amidon est sélectionné pour assurer la texture désirée au produit fini, compte tenu des conditions de fabrication et des contraintes économiques.

**Mots clé:** amidons modifiés, réticulation, viscosité, rhéologie, traitement thermique

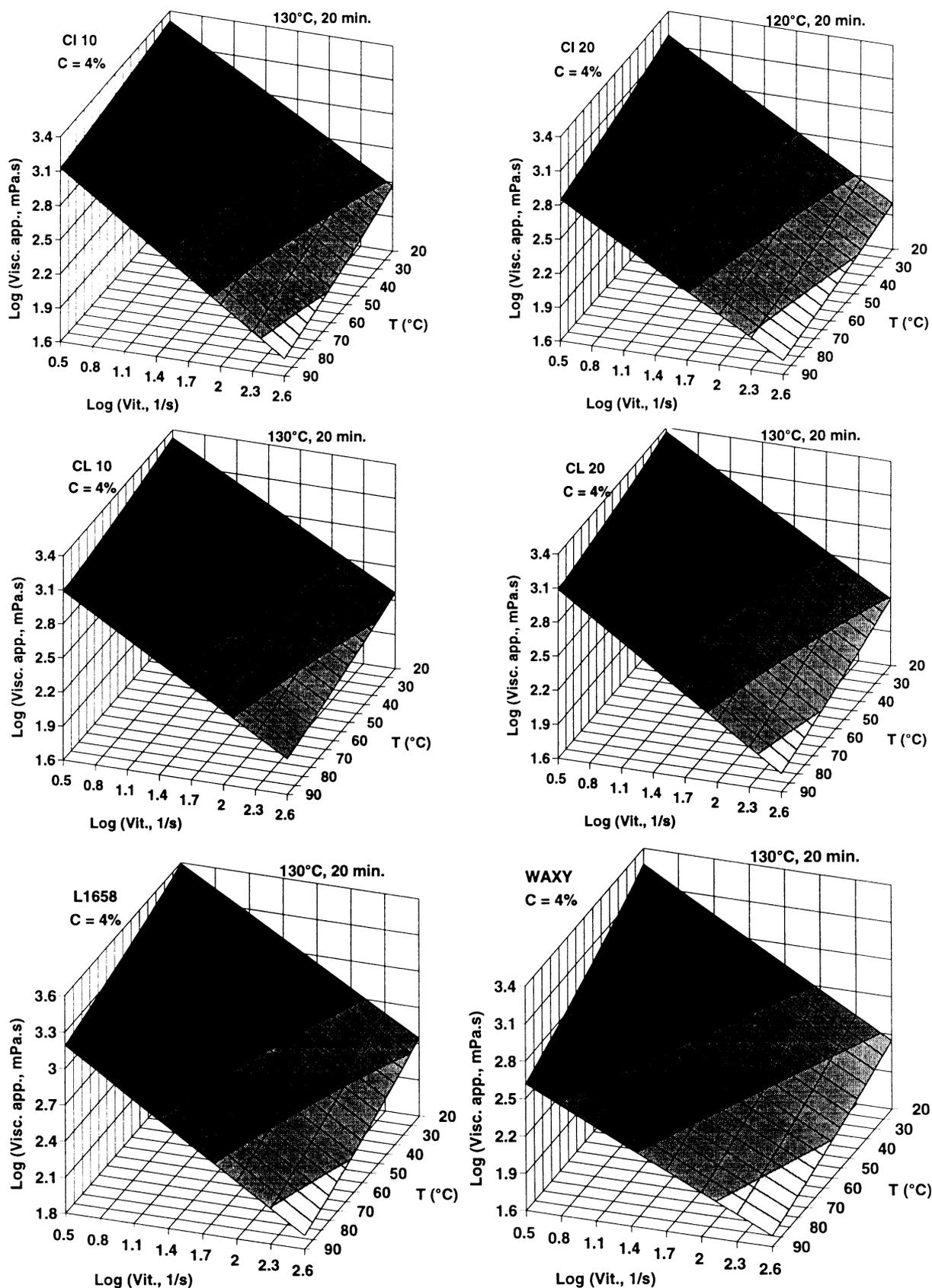


Fig. 1: Evolution du logarithme de la viscosité apparente en fonction du logarithme de la vitesse de cisaillement et de la température au cours du refroidissement des empois d'amidon ciroux (WAXY) et des amidon modifiés CI 10, CI 20, CL 10, CL 20 et L1658, chauffés à 130°C pendant 20 minutes.

L'étude porte sur des amidons de maïs cireux modifiés ayant chacun des degrés de réticulation différents (faible et moyen). Ils sont comparés avec un amidon de maïs cireux (waxy) natif. L'objectif est de déterminer l'incidence de la modification sur le comportement rhéologique des empois au cours de la gélification et du produit final.

## MATERIELS ET METHODES

L'amidon de maïs cireux (waxily 100) et les amidons modifiés sont fournis par la Société Roquette Frères (Lestrem). Nous avons testé trois types d'amidons cireux modifiés.

- Clearam CH (CLCH) : amidons réticulés adipates, stabilisés acétylés. Nous avons testé deux amidons faiblement et moyennement réticulés: CLCH 10 et CLCH 20 (abréviations CL10 et CL20 dans le texte).

- Clearam CI : amidons réticulés phosphates, non stabilisés; CI 10 est faiblement réticulé et CI 20 fortement réticulé.

- LAB : amidon réticulé phosphate, stabilisé hydroxypropylé - LAB 1658.

Les empois, à 4%, ont été préparés dans un autoclave à 130°C pendant 20 minutes et refroidis rapidement à 90°C. Le comportement rhéologique (module complexe et angle de perte) ont été mesurés par un rhéomètre à contrainte imposée CARRI-MED CS100 (Rhéo, GB), équipé d'un cône - plan (cône de diamètre 6 cm et d'angle 4°) dont le plateau est préchauffé à 90°C. La viscosité apparente a été mesurée par un viscosimètre à cylindres coaxiaux (Rheomat 108, Contraves, Suisse). La viscosité apparente, le module complexe et l'angle de perte des empois sont enregistrés au cours du refroidissement de 90 à 25°C (1°C/min). La cinétique de gélification est alors suivie pendant 12 heures à 25°C, puis le spectre mécanique des gels et leur résistance à la déformation sont mesurés à 25°C.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Au cours de refroidissement de 90°C à 25°C, nous effectuons des montées et descentes en cisaillement entre 3 à 400 s<sup>-1</sup>. Au cours de ces tests, les empois d'amidon cireux (WAXY) et des amidons modifiés présentent un comportement rhéofluidifiant (Fig. 1). Pour une gamme de vitesse de cisaillement appliquée, ce comportement est relativement bien modélisé par une loi en puissance:

$$\text{Log}(\eta_a) = K + (n-1) \text{Log}(\dot{\gamma}) \quad (1)$$

avec:  $\eta_a$  = viscosité apparente en mPa.s, K - logarithme de la viscosité apparente pour une vitesse de cisaillement = 1 s<sup>-1</sup>, n = indice de structure,  $\dot{\gamma}$  = vitesse de cisaillement en s<sup>-1</sup>.

Les coefficients (**K**) et (**n**) de l'équation (1) sont une fonction de la température:

$$K = A + E_k / (R \cdot T) \quad (2)$$

et 
$$(n - 1) = B + E_n / (R \cdot T) \quad (3)$$

avec: A = logarithme de la viscosité apparente pour une vitesse de cisaillement = 1 s<sup>-1</sup> et pour une température infinie, E<sub>k</sub> = énergie d'activation d'écoulement en J/mol, R = 8,314 J/(mol . K), T = température absolue (K), B = valeur hypothétique de (n - 1) pour la température infinie, E<sub>n</sub> = énergie d'activation en J/mol.

Les valeurs des coefficients A, B, E<sub>k</sub> et E<sub>n</sub> sont données dans le tableau 1. Ils montrent les différences significatives de la thermodépendance des échantillons étudiés. Le plus thermodépendant est amidon waxy natif avec l'énergie d'activation d'écoulement de l'ordre de 9 kJ/mol.

Grâce à une meilleure résistance mécanique des ses grains, les amidons modifiés sont 2 à 5 fois moins therodépendants que l'amidon natif .

L'énergie d'activation ( $E_n$ ) est relativement faible ( $\pm 1$  kJ/mol) - (Tab. 1). Pour cette raison le coefficient de comportement ( $n$ ) varie relativement peu avec la température (Fig. 2). Son niveau moyenne est environ 0.45 et il augmente légèrement pour l'amidon cireux natif et baisse un peu pour la plupart des amidons modifiés. Nous avons observé précédement (BRETON et coll. 1993) une augmentation de 0.2 à 0.5, de l'indice de comportement ( $n$ ) des empois d'amidon waxy chauffé entre 100 et 135°C.

Produit	A	$E_k$	B	$E_n$
CI 10	2,897	1 680	-1,109	1 374
CI 20	1,597	4 577	-0,401	-406
CL10	2,453	2 755	-0,784	678
CL20	2,385	3 068	-0,933	911
L 1658	2,832	4 674	-0,874	799
WAXY	-0,102	8 875	-0,061	-1 156

Tableau 1: Valeurs moyennes de coefficients A, B,  $E_k$  et  $E_n$  des équations (2) et (3) pour l'amidon WAXY et des amidons modifiés: CI 10, CI 20, CL 10, CL 20 et L1658.

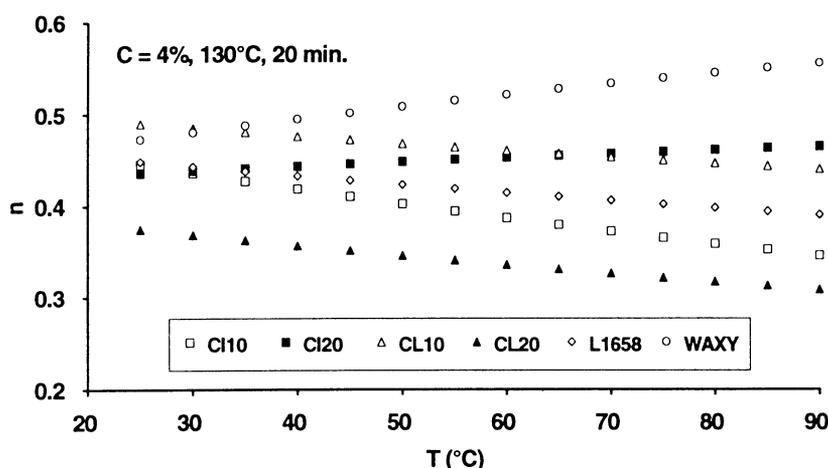


Fig. 2: Evolution de l'indice de structure ( $n$ ) des empois d'amidon natif WAXY et des amidons modifiés au cours de refroidissement sous cisaillement, en fonction de la température.

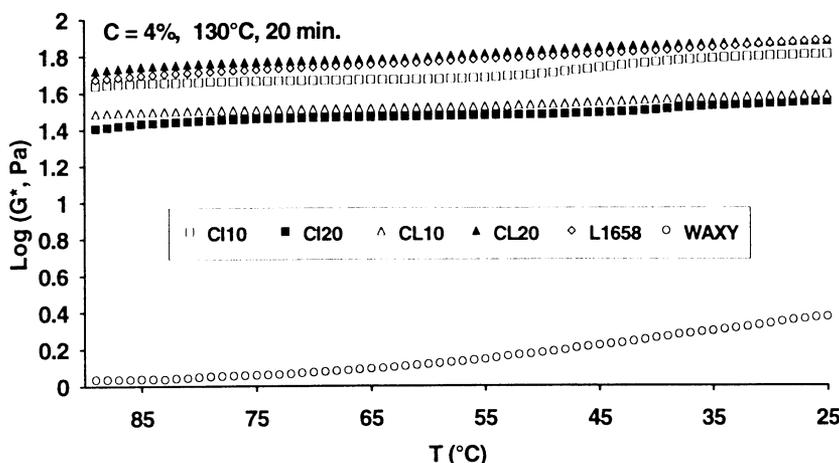


Fig. 3: Evolution du logarithme du module complexe ( $G^*$ ) des empois d'amidon natif WAXY et des amidons modifiés au cours de refroidissement.

Au cours du refroidissement des empois de 90 à 25°C on observe une augmentation progressive du module complexe (Fig. 3). Pour la même teneur en amidon (4%) et la même température d'empesage (130°C, 20 min.), les amidons modifiés présentent une fermeté de gel 20 à 50 fois supérieure à celle de l'amidon natif.

Une différence similaire est observée dans l'évolution de l'angle de perte (Fig. 4). A 90°C l'empois d'amidon natif présente le comportement d'un liquide, alors que les empois d'amidons modifiés même à 90°C ont déjà le comportement d'un produit majoritairement élastique. La transition sol - gel (angle de perte = 45°) est observée pour l'amidon cireux à 25°C. Cette différence peut être attribuée à une plus grande résistance des graines d'amidon au cours de l'empesage (DOUBLIER 1979, 1981, LUND et WIRAKARTAKUSUMA 1984).

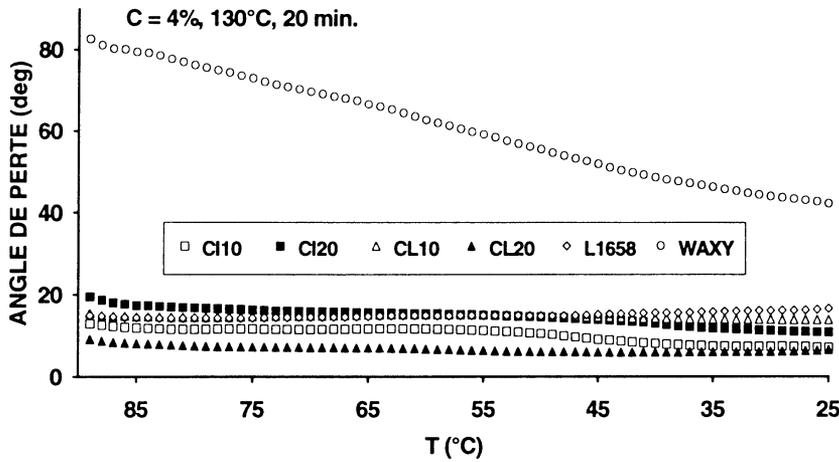


Fig. 4: Evolution de l'angle de perte des empois d'amidon natif WAXY et des amidons modifiés au cours de refroidissement.

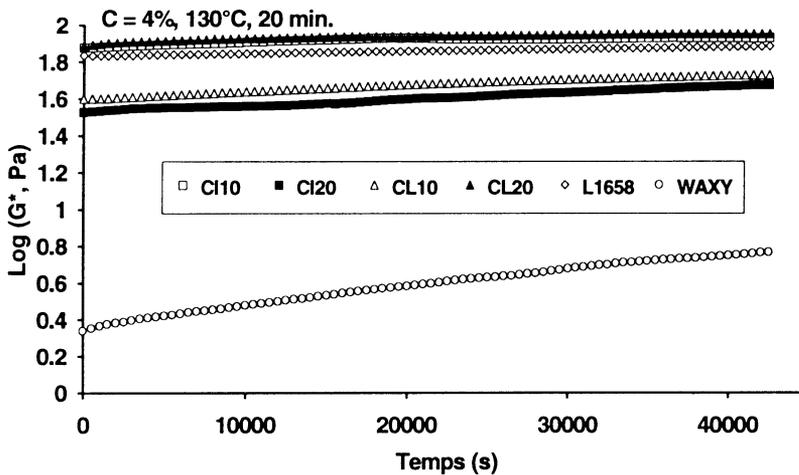


Fig. 5: Evolution du logarithme du module complexe ( $G^*$ ) des empois d'amidon natif WAXY et des amidons modifiés au cours de la gelification à une température constante de 25°C.

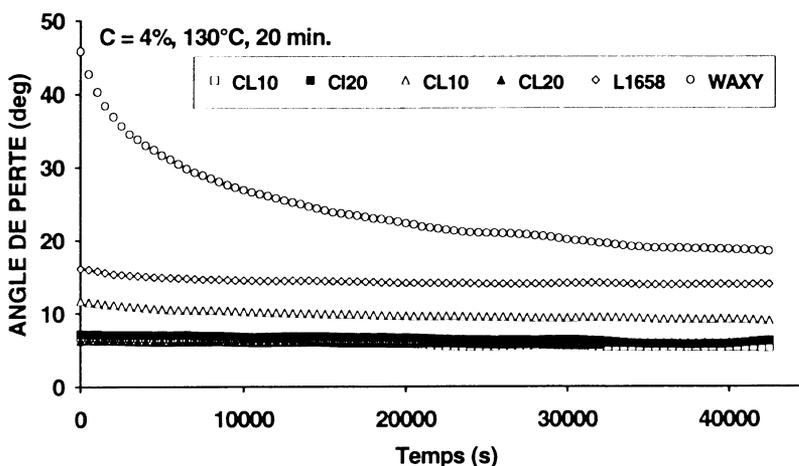


Fig. 6: Evolution de l'angle de perte des empois d'amidon natif WAXY et des amidons modifiés au cours de la gelification à une température constante de 25°C.

Après le refroidissement à 25°C, la fermeté du gel continue à augmenter (Fig. 5) en suivant la cinétique d'une réaction d'ordre un. Cette augmentation est un peu plus rapide pour l'amidon natif, mais même après 12 heures à 25°C les gels des amidons modifiés ont une fermeté de 10 à 15 fois plus élevée. L'angle de perte aussi diminue plus rapidement pour l'amidon natif (Fig. 6), mais après 12 heures il reste bien supérieure à ceux des amidons modifiés.

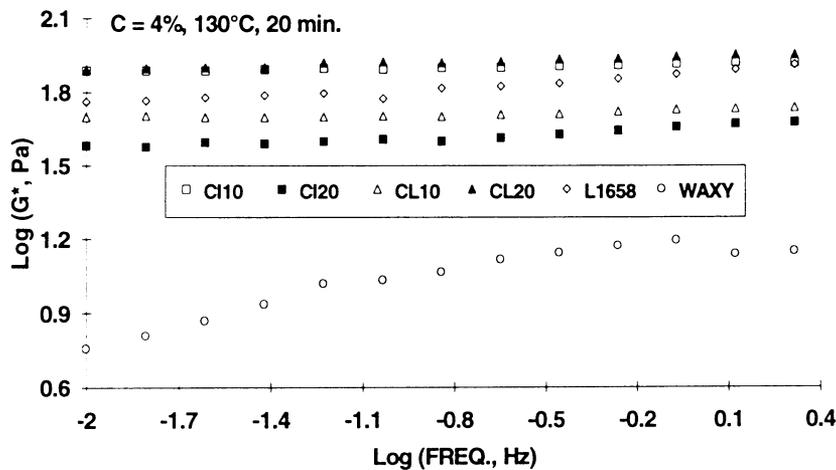


Fig. 7: Evolution du logarithme du module complexe ( $G^*$ ) à 25°C, des gels d'amidon natif WAXY et des amidons modifiés en fonction du logarithme de la fréquence. La déformation est de 3%.

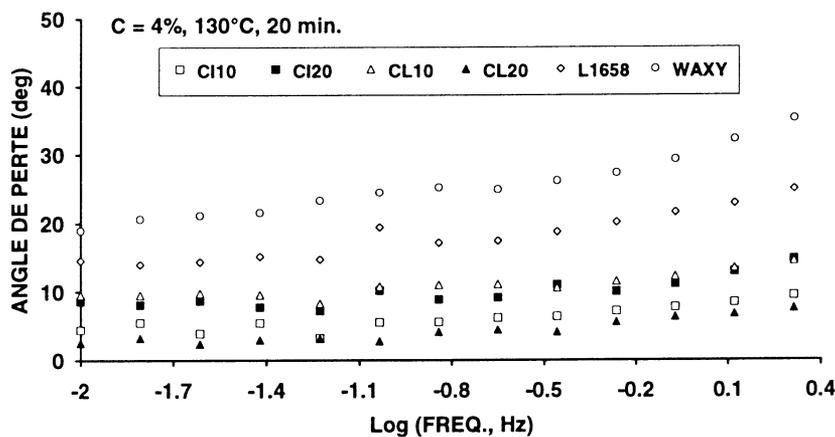


Fig. 8: Evolution de l'angle de perte à 25°C, des gels d'amidon natif WAXY et des amidons modifiés en fonction du logarithme de la fréquence. La déformation est de 3%.

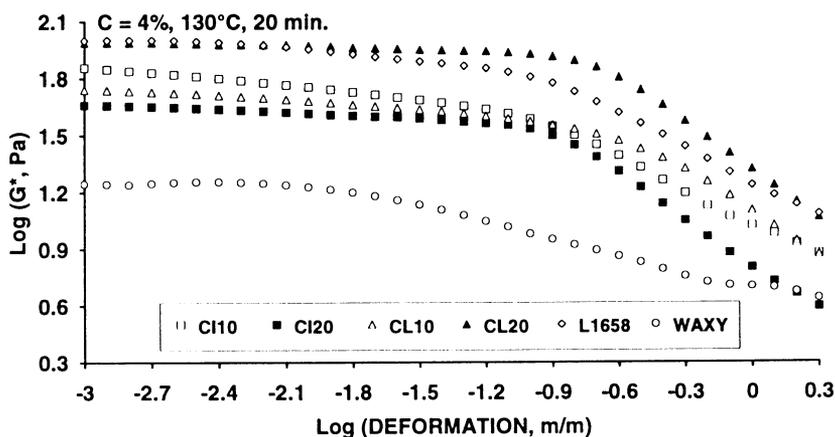


Fig. 9: Evolution du logarithme du module complexe ( $G^*$ ) à 25°C, des gels d'amidon natif WAXY et des amidons modifiés en fonction du logarithme de la déformation. La fréquence est de 1 Hz.

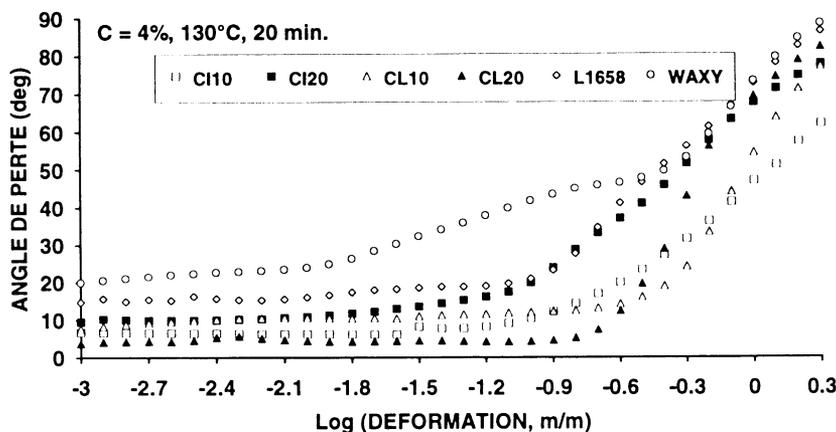


Fig. 10: Evolution de l'angle de perte à 25°C, des gels d'amidon natif WAXY et des amidons modifiés en fonction du logarithme de la déformation. La fréquence est de 1 Hz.

Typiquement pour des gels forts, le module complexe ( $G^*$ ) et l'angle de perte à 25°C de tous les gels des amidons modifiés, sont presque indépendants de la fréquence (Fig. 7 et 8). Par contre, ils augmentent avec la fréquence pour le gel d'amidon cireux natif ce qui est caractéristique de l'empois assimilé à un gel "faible" (ALLONCLE et DOUBLIER, 1991). L'évolution de l'angle de perte du gel d'amidon réticulé phosphate et stabilisé hydroxypropylé (L1658) est intermédiaire entre l'amidon natif et les autres amidons modifiés. Ces résultats montrent que les gels des amidons modifiés ont presque atteint la situation de quasi - équilibre où les modules  $G'$  et  $G''$  deviennent indépendants de la fréquence. En effet, après 12 heures de repos à 25°C, le gel peut être assimilé à un composite: les granules gonflés sont enchâssés dans une matrice gélifiée d'amylopectine.

A 25°C, pour une faible déformation (0,001 à 0,1) le module complexe ( $G^*$ ) et l'angle de perte restent à un niveau relativement constant (Fig. 9 et 10). Pour une déformation supérieure à 0.01 pour l'amidon cireux et à 0.1 pour les amidons modifiés, on observe une diminution progressive du module et une augmentation de l'angle de perte due à une déstructuration du gel.

Les différences significatives dans le comportement rhéologique des empois et des gels entre l'amidon cireux natif et les amidons modifiés peuvent être expliquées par une plus grande résistance mécanique des grains ayant subis une réticulation intra- et intermoléculaire, même si cette modification ne concerne qu'une faible population de molécules d'amylopectine, principalement situées à la surface des grains. La stabilisation par acétylation ou hydroxypropylation, en augmentant l'hydrophobicité de molécules d'amylopectine, augmente le nombre de liaisons hydrophobes intermoléculaires, accélère la gélification et améliore la fermeté de gels.

Selon les conditions de préparation, un empois d'amidon cireux est constitué en proportions variables de grains gonflés et de macromolécules d'amylopectine en solution dans l'eau. Le comportement rhéologique correspondra donc, selon l'une ou l'autre des fractions, à celui d'une solution macromoléculaire pouvant contenir de grains gonflés en suspension. Ainsi, les conditions de préparation des empois: la température, le temps de chauffage, le pH, la présence de solutés et l'intensité du cisaillement vont déterminer le comportement rhéologique de l'amidon pendant la gélification (DOUBLIER et LEFEBVRE, 1991, KOROLCZUK et coll. 1992, BRETON et coll. 1993). En fait, la cinétique de gélification peut être décrite comme la succession de 3 étapes (DOUBLIER et CHOPLIN, 1989). La première étape de gélification, l'étape d'induction, conduit à la formation des zones de jonction élémentaires et à l'établissement d'un réseau tridimensionnel. Au cours de l'étape suivante, on observe une augmentation du module. Elle est caractérisée par une transition du type pelote statistique - double hélice au niveau des segments des chaînes de polymères. La dernière étape est une phase de maturation avec une évolution plus lente de ( $G^*$ ) qui se poursuit au delà de 12 heures. Elle traduit vraisemblablement un renforcement du réseau par un entassement des chaînes d'amylopectine. Le phénomène de gélification, qui correspond à la rétrogradation (DOUBLIER et coll. 1989) se traduit par une augmentation du module complexe et la diminution de l'angle de perte. Ce phénomène est bien visible pour les empois d'amidon natif, par contre les empois des amidons modifiés se transforme en gel à une température supérieure à 90°C. Actuellement nous ne pouvons pas étudier ce phénomène, faute de matériel adéquate.

## BIBLIOGRAPHIE

1. ALLONCLE M., DOUBLIER J.L., 1991. Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid pastes and gels. *Food hydrocolloids*, **5**, 5, 455-467.
2. BRETON V., J. KOROLCZUK, J.L. DOUBLIER, J.F. MAINGONNAT, Effet du cisaillement pendant l'empesage d'un amidon de maïs sur le comportement rhéologique au cours de sa gélification. *TIFAN* **6**, 123-130 (1993)

3. DOUBLIER J.L., 1979. Rhéologie des empois et gels d'amidon. Session CPCIA, Nantes.
4. DOUBLIER J.L., 1981. Rheological studies on starch. Flow behaviour of wheat starch pastes. *Stärke*, **33**, 12, 415-420.
5. DOUBLIER J.L., A rheological comparison of wheat, maize, faba bean and smooth pea starches, *J. Cereal Sci.*, **5**, 247-262 (1987)
6. DOUBLIER J.L., CHOPLIN C., 1989. A rheological description of amylose gelation. *Carbohydrate research*, **193**, 215-226.
7. DOUBLIER J.L., FLEURY N., LLAMAS G., 1989. Etude rhéologique de mélanges amylose-amylopectine. 24ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Paris, 105-110.
8. DOUBLIER J.L., LEFEBVRE J., 1991. Traitement thermique des dispersions aqueuses d'amidon et conséquences rhéologiques. Eurotherm Seminar n°22, Lille, 9-26.
9. KOROLCZUK J., C. BAERT, J.L. DOUBLIER, J.F. MAINGONNAT, Propriétés d'écoulement d'amidon de maïs en cours d'empesage et de retrogradation sous cisaillement. *TIFAN* **5**, 181-186 (1992)
10. LUND D.B., WIRAKARTAKUSUMAH M., 1984. A model for starch gelatinization phenomena. In "Engineering Sciences in the Food Industry" Mc KENNA B.M. (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, 1, 425-432.

# ETUDE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS EAU-CIMENT - CORRELATIONS GRANULOMETRIE / RHEOLOGIE

Valérie MARTINENT-CATALOT, François MANNE, Laurent CLERC,  
Ali BENHASSAINE

Laboratoire Poudres, Microstructures, Macrostructure, Mines et Gisements -  
Ecole des Mines d'Alès 6 avenue de Clavières 30319 Alès Cédex tel: 66 78 50 00.

## Résumé:

Le comportement rhéologique de suspensions est la plupart du temps relié à la finesse et à la surface de la poudre. Bien qu'il y ait corrélation entre la surface et la dimension, l'étalement granulaire peut rendre cette corrélation hasardeuse.

Nous nous sommes intéressés au comportement rhéologique de suspensions obtenues à partir de poudres ayant une grande variété des distributions granulaires. Nous avons fractionné un ciment ayant une distribution granulaire très étalée en quatre populations que nous avons mélangées en différentes proportions.

Les essais rhéologiques en écoulement ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée. Les comparaisons entre les résultats rhéologiques et granulométriques ont mis en évidence des relations entre la granulométrie d'une poudre et son comportement rhéologique en suspension en particulier l'influence de l'étalement granulaire.

## Abstract:

The rheological behaviour of suspensions is generally connected with the fineness and the area of the powder. We can correlate the area and the size of particles but their distribution and range make this correlation hazardous.

We study the rheological behaviour of suspensions: the powders used in the suspensions have got a large variety of particle size distribution. We obtain them from a cement with a broad particle size distribution which is divided into four parts. These parts are mixed up in order to obtain different samples.

The flow tests are done with a controlled stress rheometer. We can show relations between the suspension rheological behaviour and the particle size distribution of powder especially its range.

Mots clés: rhéologie, granulométrie, dimension, suspension, ciment.

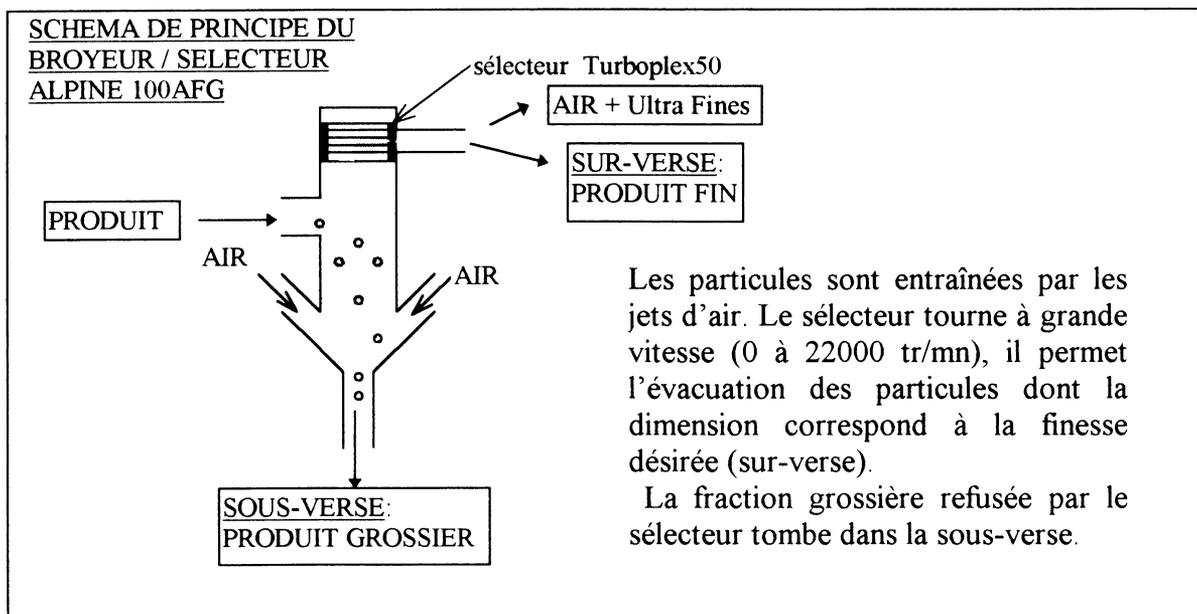
## 1- INTRODUCTION

Le comportement rhéologique de suspensions dépend des caractéristiques de la poudre: finesse, surface,... L'influence de la surface sur le comportement rhéologique a été mise en évidence [1]. Or la surface ne peut être reliée seulement à la dimension ( $d_{50}$ ), mais aussi à l'étalement granulaire.

L'idée de cette étude est de réaliser des mélanges de poudres présentant des distributions granulaires différentes (Courbe mono ou poly disperse, étalement granulaire variable, ...) et d'étudier le comportement rhéologique de ces poudres en suspension dans l'eau.

## 2- ELABORATION DES MELANGES DE POUDRES

Nous avons choisi un ciment présentant une distribution granulaire étalée. Il a été fractionné à l'aide d'un sélecteur alpine 100 AFG. La *Figure 1* montre le schéma de principe de cet appareil.



*Figure 1 - Schéma de principe du sélecteur/broyeur Alpine 100 AFG*

L'obtention de quatre populations de grains à partir du ciment initial a nécessité trois étages de sélection portés sur la *Figure 2*.

Ces quatre populations seront notées dans tout l'article:

**G:** Grosses particules

**M:** Moyennes particules

**F:** particules Fines

**UF:** particules Ultra Fines

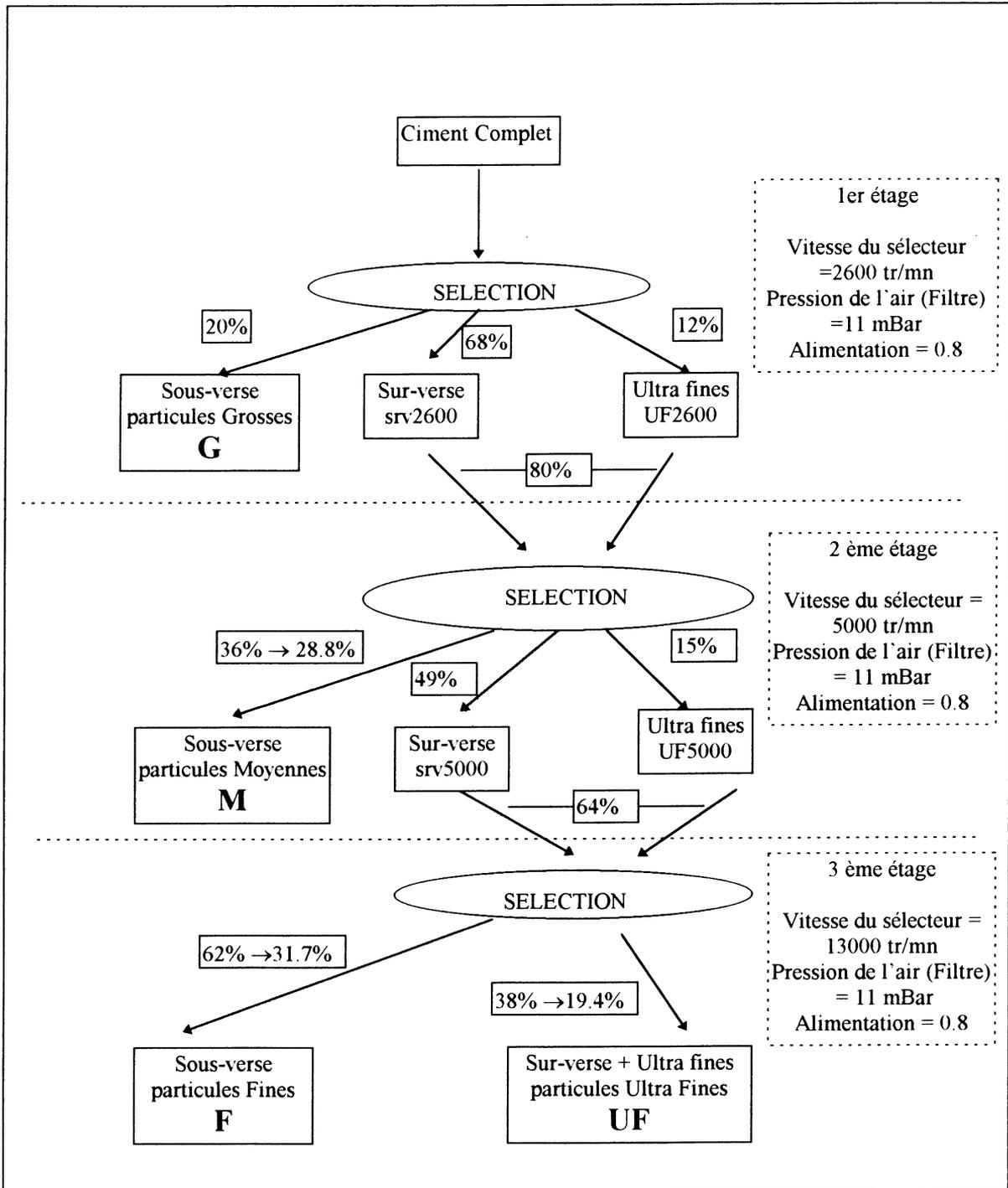


Figure 2 - Schéma de la sélection

Ces quatre populations ont des répartitions granulométriques plus resserrés comme le montre la Figure 3.

Sélection du ciment à l'aide de l'Alpine  
 Courbes granulométriques en volume, dans l'eau, avec le modèle de Fraunhofer

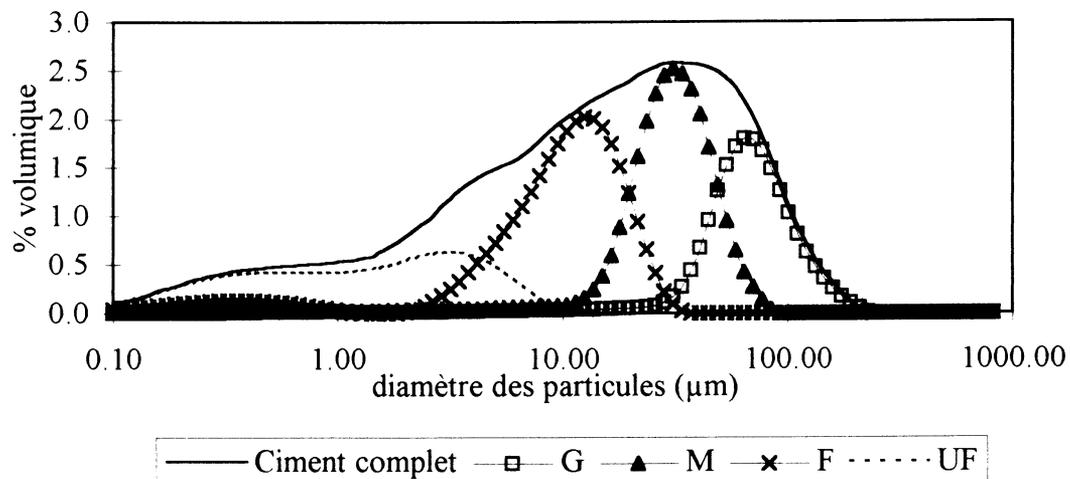


Figure 3 - Courbes granulométriques de la population initiale et des produits obtenus

Ces populations ont été mélangées en proportion contrôlée (de 0 à 100% de 10 en 10%) pour obtenir une grande variété de distributions granulaires.

La figure 4 nous présente les mélanges obtenus à partir de trois de ces populations (G, M et F). Nous ne présenterons dans cet article que les résultats obtenus pour ces mélanges.

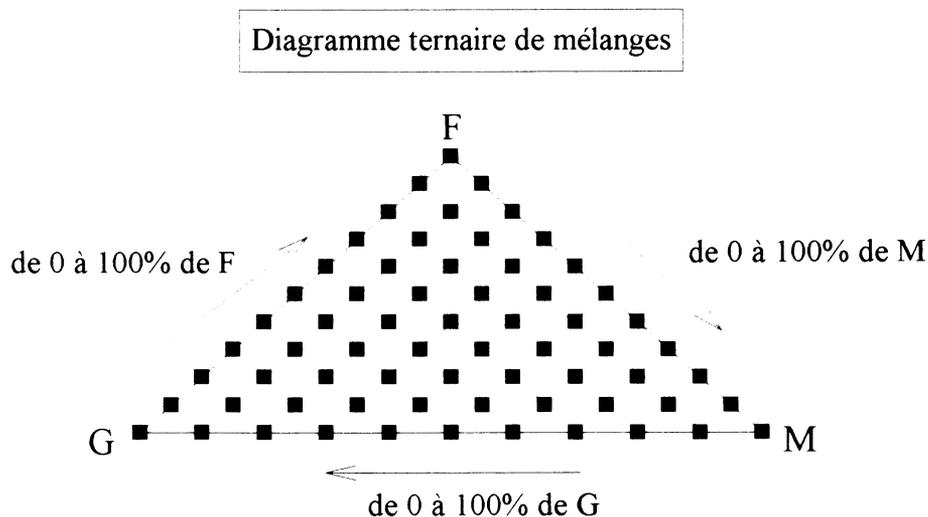


Figure 4 -diagramme ternaire représentant les mélanges obtenus à partir de G, M et F

### 3- CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES

Nous nous sommes intéressés au comportement rhéologique de suspensions eau - ciment dans les premières minutes suivant leur élaboration . Le rapport eau/ciment (en masse) a été fixé à 0.5. Les tests sont réalisés sur un carri-med CS à contrainte imposée avec une géométrie plan/plan, un entrefer de 400  $\mu\text{m}$  et en écoulement. Ces paramètres ont été choisis en tenant compte des remarques faites par un certain nombre d'auteurs [2], [3] et après différents essais.

Le protocole retenu est le suivant:

- t=0: mélange du ciment avec l'eau
- t=30 s: mélange à l'aide d'un agitateur magnétique de la pâte pendant 1 mn
- t=1'30: mise en place de la pâte sur le plateau
- t=2'30: début de l'essai
  - 1' de montée de 0 à 40 Pa (linéaire)
  - 30 s de palier à 40 Pa
  - 1' de descente de 40 à 0 Pa (linéaire)
- t= 5': Fin de l'essai.

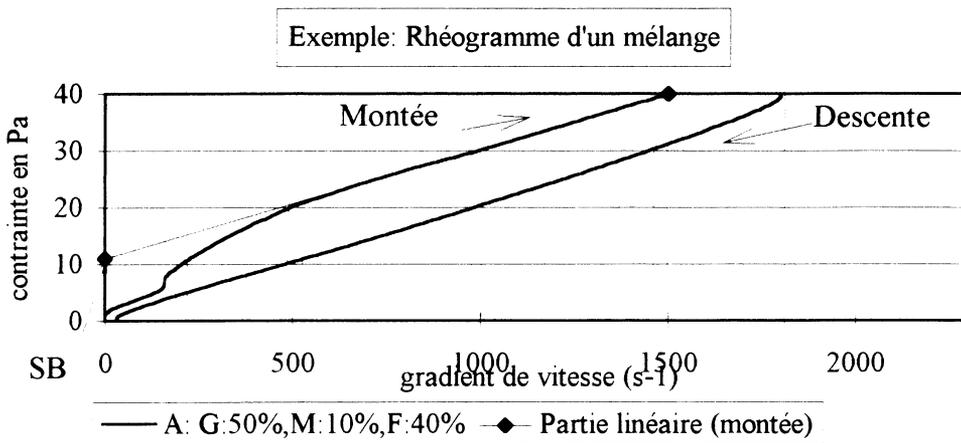
Pour éviter tous les phénomènes d'hydratation et nous intéresser uniquement au comportement des grains en suspension dans l'eau, l'essai est réalisé à une température de 10 °C et dans un temps court.

Pour chaque mélange, on a effectué une série d'au moins trois essais.

Sur les rhéogrammes obtenus, nous nous sommes intéressés à différentes valeurs:

- les valeurs de gradient de vitesse à C=10, 20, 30 et 40 Pa en montée et en descente
- la viscosité plastique (pente) et le seuil de Bingham (SB) déterminés à partir de la partie linéaire des rhéogrammes.

La *figure 5* montre ces différentes valeurs.



*Figure 5 - Valeurs rhéologiques retenues pour caractériser le comportement des suspensions*

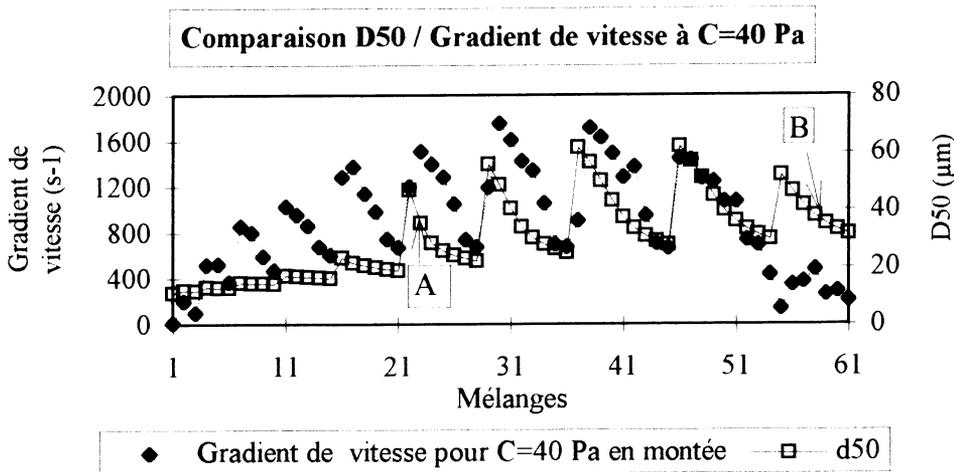
## 4- RELATIONS ENTRE LES CARACTERISTIQUES DIMENSIONNELLES ET RHEOLOGIQUES

Nous allons présenter différentes comparaisons :

- d50 et gradient de vitesse à C = 40 Pa pour tous les mélanges
  - gradient de vitesse à C = 40 Pa pour tous deux mélanges ayant le même d50
  - Aire massique et gradient de vitesse à C = 40 Pa pour tous les mélanges
  - Etalement granulaire et gradient de vitesse à C = 40 Pa pour tous les mélanges
- Nous donnerons les résultats pour 61 des 66 mélanges représentés *Figure 4*.

### 4.1- Relations D50 - Gradient de vitesse

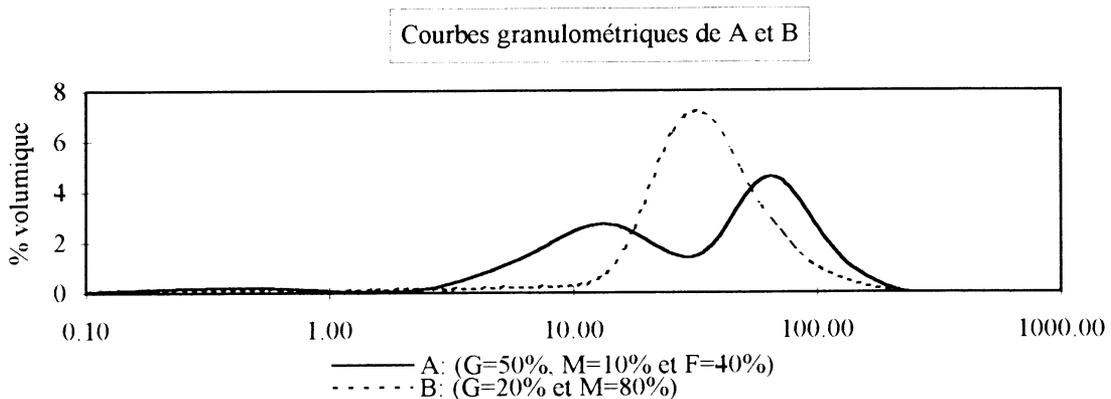
La *figure 6* présente les résultats obtenus pour les différents mélanges.



*Figure 6 - Comparaison d50 - gradient de vitesse à C=40 Pa*

On n'obtient pas de relations directes entre ces résultats.

Si on s'intéresse à deux mélanges (A et B) repérés ci-dessus ayant le même d50 (d50=35 µm) mais des courbes granulométriques différentes comme le montre la *Figure 7*, on s'aperçoit qu'ils n'ont pas le même comportement rhéologique; la *Figure 8* présente les rhéogrammes de ces deux mélanges.



*Figure 7 - Courbes granulométriques de deux mélanges ayant le même d50.*

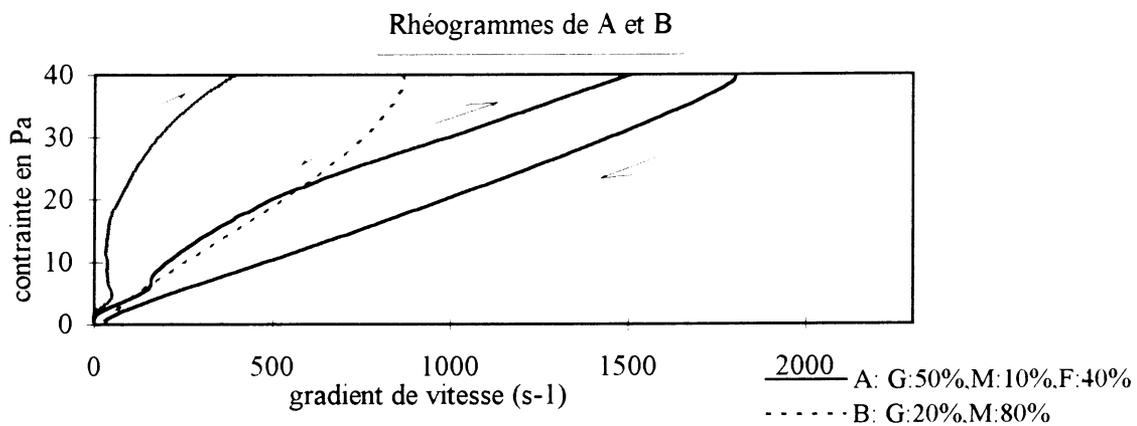


Figure 8 - Rhéogrammes de deux mélanges ayant le même  $d_{50}$

Le  $d_{50}$  d'une poudre ne permet pas de connaître le comportement rhéologique de sa suspension dans l'eau.

Intéressons nous maintenant à l'aire massique.

Remarque: l'aire massique est la surface calculée à partir des courbes granulométriques (les grains étant assimilés à des sphères) par unité de masse.

#### 4.2 - Relation Aire massique et gradient de vitesse à $C = 40$ Pa

La Figure 9 présente les résultats obtenus pour les différents mélanges.

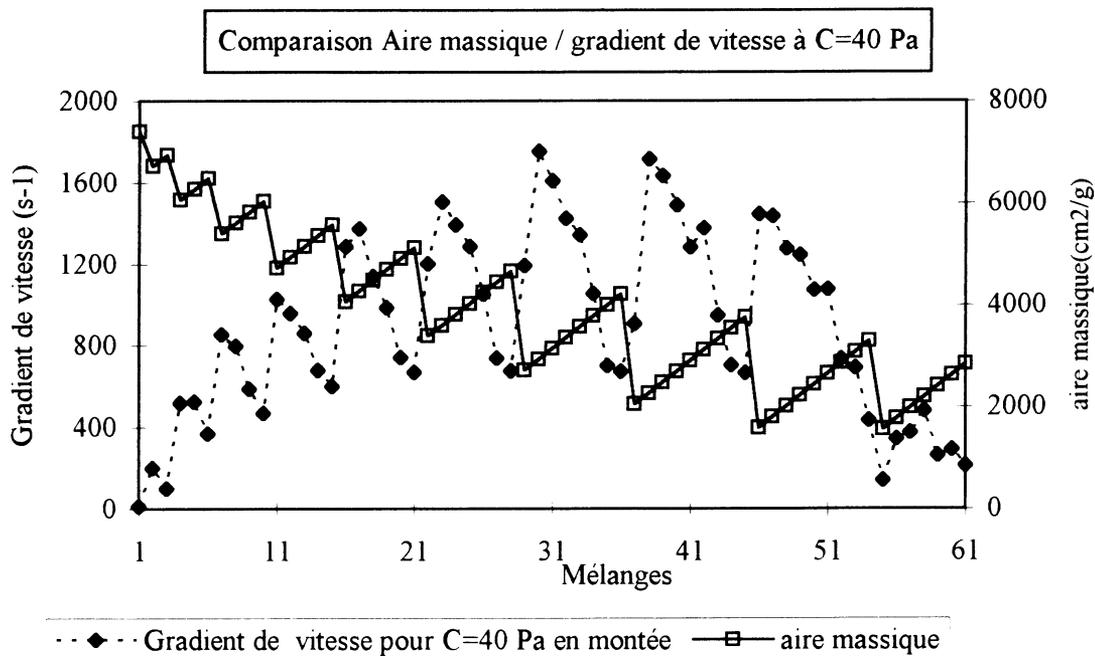


Figure 9 - Comparaison Aire massique et gradient de vitesse à  $C = 40$  Pa

Il n'y a pas de corrélation directe entre l'aire massique et le gradient de vitesse.

La dimension et la surface ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte, il est intéressant d'observer l'influence de l'étalement granulaire ( $d_{80}-d_{20}$ ).

#### 4.3- Etalement granulaire et gradient de vitesse à $C = 40$ Pa

Comparons maintenant l'étalement granulaire et le gradient de vitesse. La *Figure 10* présente les résultats obtenus.

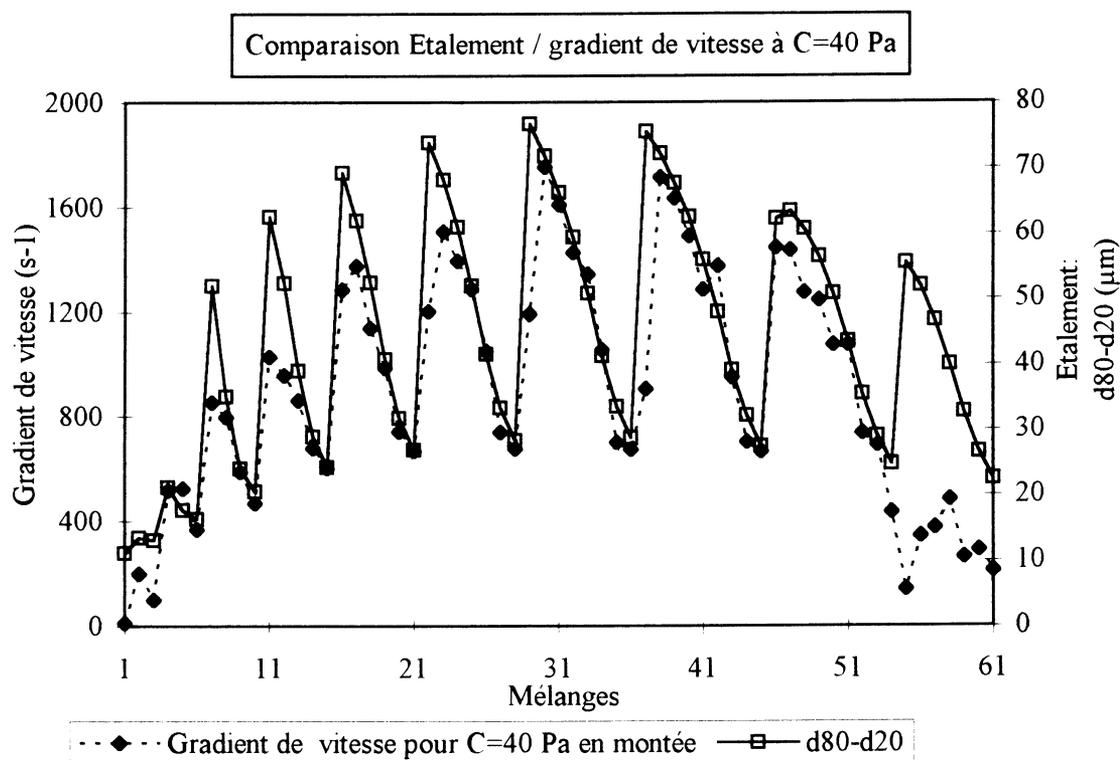


Figure 10 - Etalement granulaire et gradient de vitesse à  $C = 40$  Pa

Des similitudes entre le  $d_{80}-d_{20}$  et le gradient de vitesse (montée) sont observées. Ceci montre que l'étalement granulaire est un paramètre influençant le comportement rhéologique de la suspension.

## 5- CONCLUSION

Les paramètres qui sont habituellement utilisés pour décrire une poudre (d50, surface) ne permettent pas d'expliquer le comportement rhéologique de la suspension.

L'arrangement des grains semble très important, la présence de grains de différentes tailles dans certaines proportions permet d'obtenir des gradients de vitesse plus élevés avec le même mode opératoire. Aussi nous nous orientons vers l'étude de la compacité de la poudre.

### Références Bibliographiques:

[1] W. VOM BERG - Influence of specific surface and concentration of solids upon the flow behaviour of cement pastes - - Magazine of Concrete Research: Vol. 31, N)109 - Dec 1979.

[2] B. CAUFIN et A. PAPO - Rheological behaviour of cement pastes - Zement - Kalk -Gips - Dec 1984.

[3] R. SHAUGHNESSY et P.E. CLARK - Rheological behaviour of fresh cement pastes - Cement and concrete research Vol. 18 pp.327-341 - 1998

### Recueil de référence:

- 27<sup>ème</sup> COLLOQUE ANNUEL du GFR (1992) - Rhéologie des suspensions

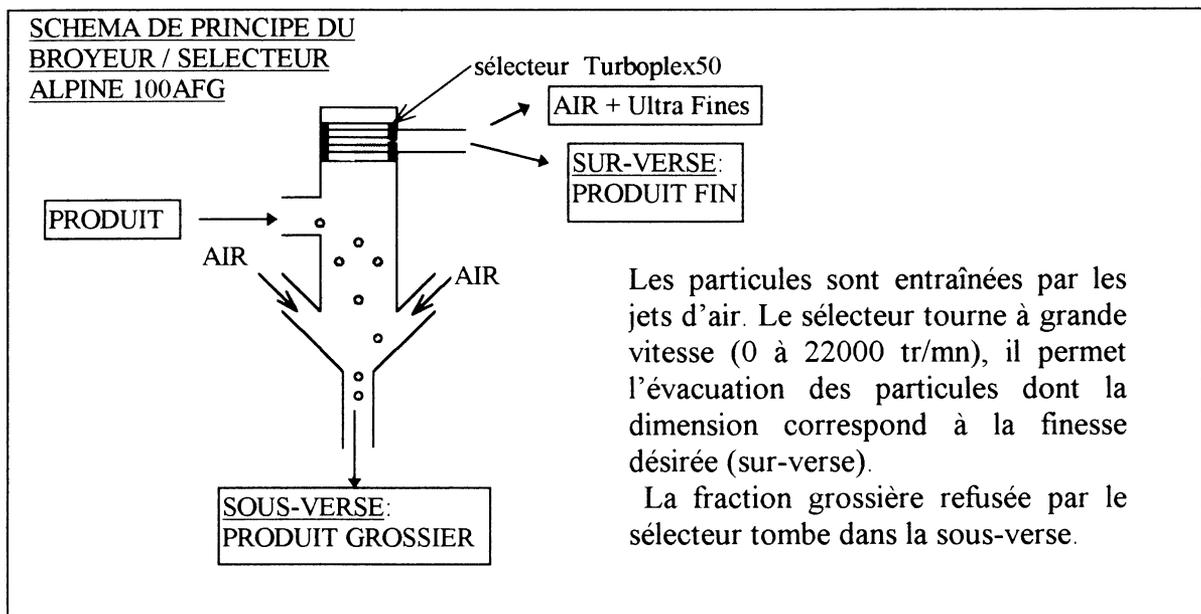
## 1- INTRODUCTION

Le comportement rhéologique de suspensions dépend des caractéristiques de la poudre: finesse, surface,... L'influence de la surface sur le comportement rhéologique a été mise en évidence [1]. Or la surface ne peut être reliée seulement à la dimension ( $d_{50}$ ), mais aussi à l'étalement granulaire.

L'idée de cette étude est de réaliser des mélanges de poudres présentant des distributions granulaires différentes (Courbe mono ou poly disperse, étalement granulaire variable, ...) et d'étudier le comportement rhéologique de ces poudres en suspension dans l'eau.

## 2- ELABORATION DES MELANGES DE POUDRES

Nous avons choisi un ciment présentant une distribution granulaire étalée. Il a été fractionné à l'aide d'un sélecteur alpine 100 AFG. La *Figure 1* montre le schéma de principe de cet appareil.



*Figure 1 - Schéma de principe du sélecteur/broyeur Alpine 100 AFG*

L'obtention de quatre populations de grains à partir du ciment initial a nécessité trois étages de sélection portés sur la *Figure 2*.

Ces quatre populations seront notées dans tout l'article:

**G:** Grosses particules

**M:** Moyennes particules

**F:** particules Fines

**UF:** particules Ultra Fines

## **RHEOLOGIE DE SUSPENSIONS COMPLEXES : LES BAINS D'ENDUCTION EN PAPETERIE**

FAURE J.P. (Post. Doc.), POUYET J. (Professeur)

Laboratoire de Mécanique Physique URA C.N.R.S. 867  
351, cours de la Libération  
33405 TALENCE

**Résumé :** Dans la fabrication du papier, des apprêts à base de matières minérales sont utilisés pour transformer la surface rugueuse et macroporeuse du support fibreux en une surface unie et microporeuse. Le papetier cherche généralement à trouver la formulation d'enduit qui réalisera le meilleur compromis entre les exigences de la fabrication en ligne et celles liées à la qualité de ses produits. L'objet de cette étude est de présenter une démarche expérimentale (mesures rhéologiques couplées à des essais sur une coucheuse pilote) visant à déterminer la concentration adéquate du bain enducteur pour assurer, à la fois, un dépôt fixé par consigne et des propriétés qualitatives optimales du produit fini.

**Abstract :** In paper industry, mineral-matters based suspensions are used to change the rough and macroporous surface of the base paper into a smooth and microporous one. Papermaker usually tries to find the coating color formulation which will achieve the best compromise between the on-line process demands and the coated papers quality. The purpose of this study is to present an experimental way (rheological measurements and pilot trials) in order to determinate the appropriate solids content of the color with regards to both predetermined coat weight and optimal qualitative properties of the coated paper.

**Mots-Clés :** Procédé d'enduction à lame, Rhéologie, Suspensions, Taux de matières sèches, propriétés optiques

**Keywords :** Blade coating process, Rheology, Suspensions, Solids content, Optical properties

## Introduction :

Parmi les différentes étapes de fabrication des papiers d'impression-écriture, le couchage est un procédé d'enduction qui consiste à déposer un apprêt à base de matières minérales sur les deux faces de la feuille support. Suivant la gamme de papier désirée, l'épaisseur du dépôt varie de cinq à vingt micromètres. Ce revêtement transforme ainsi la surface rugueuse et macroporeuse du support fibreux en une surface unie et microporeuse. Cette opération industrielle a pour principal objectif de favoriser l'impression du papier. Par ailleurs, elle améliore les propriétés qualitatives de la feuille (blancheur et brillance).

Apparu vers 1945, le procédé à lame est progressivement devenu le moyen de couchage universellement employé. En effet, plus de 75 % des papiers et des cartons sont couchés par cette méthode. Son principe de fonctionnement est simple (figure 1). L'apprêt est déposé en excès sur la feuille support qui est entraînée par une presse dénommée le contre-rouleau. Le surplus est alors éliminé au moyen d'une lame en acier de faible épaisseur en appui sur la presse.

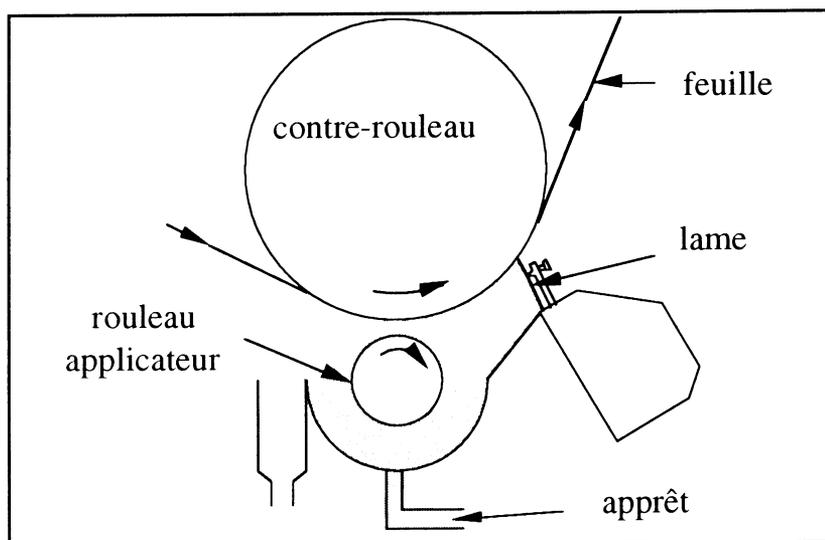


Figure 1 : Schéma d'une coucheuse à lame avec rouleau applicateur

L'enduit, dénommé également "sauce de couchage", est composé principalement de deux éléments. Les matières minérales déposées à la surface de la feuille sont appelées les pigments. Après avoir dilué les pigments dans l'eau de fabrication, un adhésif est incorporé afin d'assurer une bonne liaison entre la couche d'apprêt et le support fibreux. Ce rôle est joué par les liants. Par ailleurs, divers additifs sont introduits en faible quantité afin de conférer des propriétés spécifiques au bain d'enduction (modificateurs rhéologiques, colorants et azurants optiques). A titre indicatif, les enduits utilisés industriellement à l'heure actuelle présentent des taux de matières sèches c'est à dire des concentrations en particules comprises entre 60 et 72 % en masse.

### Position du problème :

Au cours des différentes étapes de son "existence" industrielle, la sauce de couchage est soumise à une large gamme de vitesses de cisaillement [1]. Les vitesses de cisaillement engendrées sur le poste enducteur sont illustrées à la figure 2. Si la vitesse de cisaillement reste faible ( $10^2$  à  $10^3$  s<sup>-1</sup>) entre le rouleau applicateur et la lame, des valeurs de  $10^4$  à  $10^5$  s<sup>-1</sup> sont atteintes contre la lame et au niveau du rouleau applicateur. Dans le chenal formé par le biseau et le support fibreux, la vitesse de cisaillement est maximale (de l'ordre de  $10^6$  à  $10^7$  s<sup>-1</sup>). Enfin, juste après le racle, la sauce est quasiment figée sur la feuille mais reste cisailée à de très faibles gradients (inférieurs à 1 s<sup>-1</sup>). Les ordres de grandeur introduits ci-dessus sont purement indicatifs. Cette approximation grossière des vitesses de cisaillement a été obtenue en divisant la vitesse moyenne de l'écoulement du bain par une dimension caractéristique de la géométrie dans laquelle se situe l'écoulement.

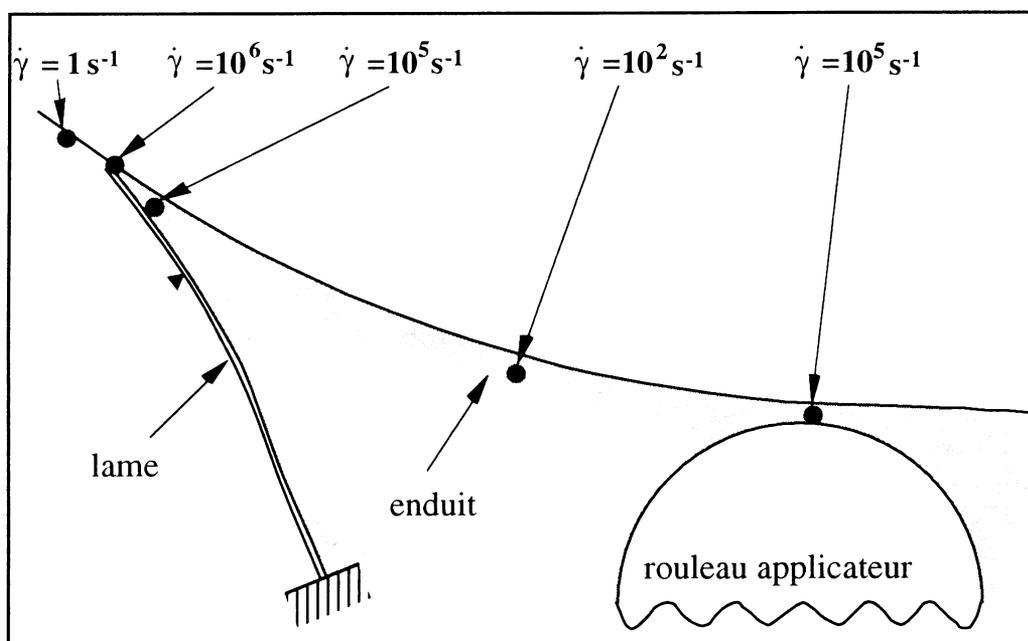


Figure 2 : Variation de la vitesse de cisaillement sur le poste enducteur

Même en imposant des hypothèses très simplificatrices (support indéformable, écoulement unidirectionnel d'un fluide newtonien), une modélisation de l'épaisseur du dépôt est complexe. En effet, le champ de pression imposé par l'écoulement de l'enduit dépend de la géométrie de la zone d'étranglement définie entre la lame fléchie et la surface de la presse et réciproquement [2]. Néanmoins, certaines études ont montré que les paramètres physiques de ce procédé pouvaient être traduits par un certain nombre de grandeurs sans dimension [2], [3], [4]. Parmi elles, il s'avère que le nombre de Reynolds ( $Re$ ) défini comme le rapport entre la force d'inertie et la force visqueuse et le nombre d'élasticité ( $NE$ ) défini comme le rapport entre la force visqueuse et la force due à l'élasticité de la lame ont une influence importante sur la quantité

d'enduit déposée à la surface de la feuille [2], [3]. Les expressions de ces deux grandeurs adimensionnelles sont portées en annexe. Pour illustration, la figure 3 traduit l'influence du nombre d'élasticité sur le dépôt pour deux configurations données de réglages. On note une augmentation linéaire du dépôt en fonction du nombre d'élasticité.

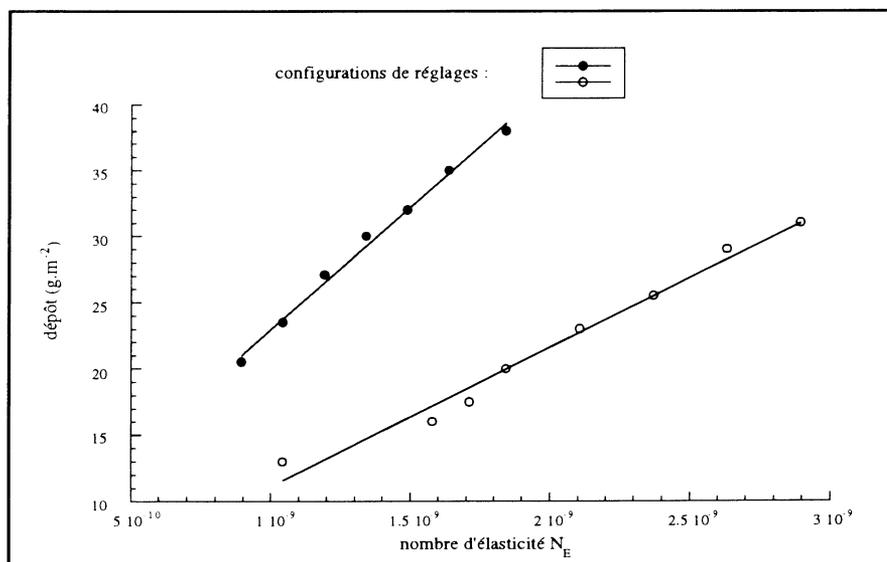


Figure 3 : Evolution du dépôt en fonction du nombre d'élasticité  $N_E$

Au niveau de l'opération de couchage, le papetier a pour principal impératif de déposer une quantité d'enduit fixée par consigne c'est à dire fixée par la catégorie de papier à fabriquer. Il cherche également à améliorer la productivité de ses machines en augmentant la vitesse de fabrication et à améliorer la qualité de ses produits en augmentant la concentration du bain. Or, pour une configuration de réglages donnée, une augmentation de ces deux paramètres entraîne un nombre d'élasticité plus grand et, par conséquent, une augmentation du dépôt (figure 3).

De ce fait, il est important pour le papetier de connaître la concentration optimale d'une formulation donnée d'enduit, c'est à dire connaître la concentration qui réalisera le meilleur compromis entre un dépôt fixé par consigne et des propriétés qualitatives maximales du produit fini. A cette fin, la caractérisation expérimentale du comportement rhéologique de l'enduit couplée à des essais sur coucheuse pilote peuvent donner des éléments de réponse intéressants à l'industriel.

#### Moyens expérimentaux :

Afin de mesurer la viscosité du bain sur une large plage de vitesse de cisaillement (figure 2), trois rhéomètres ont été utilisés : un rhéomètre cône-plan, un rhéomètre de Couette et un rhéomètre capillaire. Les méthodologies expérimentales ont été définies pour assurer un écoulement en régime quasi-stationnaire, pour respecter les

hypothèses de la mécanique des milieux continus et pour minimiser certains phénomènes perturbateurs classiques des suspensions concentrées [2], [5]. Parmi eux, il faut noter tout particulièrement le faible volume d'échantillon utilisé qui oblige à réaliser un grand nombre de mesures et surtout la difficulté de réaliser le même bain avec pourtant une formulation inchangée. De ce fait, pour faciliter les mesures, l'enduit retenu présente une formulation simplifiée. Son système pigmentaire est composé d'un seul pigment : du carbonate de calcium. Son unique liant est un latex styrène butadiène. Les mesures aux trois rhéomètres ont été réalisées à une température identique ( $24 \pm 1$  °C). La viscosité relative de l'enduit a été calculée en considérant que la viscosité du solvant était celle couramment admise pour l'eau (1 mPa.s).

Bien qu'il soit de conception très différente par rapport aux postes industriels, le poste Dixon a été choisi par souci de commodités (volume nécessaire de sauce faible, simplicité de mise en oeuvre). Les vitesses de ce poste sont également très inférieures à celles rencontrées habituellement dans les installations industrielles ( $1000 \text{ m.mn}^{-1}$ ). Pour les essais réalisés, la vitesse a été fixée à  $60 \text{ m.mn}^{-1}$ . De ce fait, les vitesses de cisaillement maximums sous la lame sont situées approximativement autour de  $10^5 \text{ s}^{-1}$ .

#### **Courbes rhéologiques de l'enduit :**

Avec les méthodologies expérimentales définies, les courbes associées à un rhéomètre ont une allure similaire. Cependant, étant donnée l'impossibilité d'effectuer toutes les mesures (aux trois rhéomètres) avec la même préparation de l'enduit, des décalages subsistent entre elles. Par conséquent, il a été choisi de construire les rhéogrammes globaux à partir des faisceaux de courbes expérimentales associées à chaque rhéomètre (une dizaine pour les rhéomètres rotatifs et trois pour le rhéomètre à capillaire). Ainsi, les rhéogrammes présentés sur la figure 4 ont été obtenus par association des courbes qui se recoupaient le mieux dans la zone centrale du faisceau. Compte tenu de la reproductibilité liée à la préparation et aux mesures rhéologiques (volume faible de l'échantillon), ces rhéogrammes traduisent l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec une erreur comprise entre 15 et 20 % suivant la concentration en particules de l'enduit de référence. Cette incertitude a été estimée à partir de la largeur des faisceaux sur la plage de vitesse de cisaillement comprise entre  $10^2$  et  $10^6 \text{ s}^{-1}$ .

L'enduit expérimenté présente le comportement classique de nombreuses suspensions composées de particules minérales [6]. Ces fluides ont la particularité d'avoir des comportements rhéologiques différents suivant le domaine de vitesse de cisaillement. Ainsi, dans l'exemple de la figure 4 qui traduit l'évolution de la viscosité relative en fonction de la vitesse de cisaillement pour trois concentrations

différentes de l'enduit (66.1, 67.9 et 70.2 % en masse), l'écoulement présente un caractère rhéofluidifiant aux faibles vitesses de cisaillement (inférieures à  $10^4 \text{ s}^{-1}$ ) suivi d'un comportement newtonien en première approximation (de  $10^4$  à  $8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ). Enfin, à des vitesses de cisaillement élevées (supérieures à  $10^5 \text{ s}^{-1}$ ), on peut observer un comportement rhéoépaississant. Ce type d'écoulement dit généralisé a été mis en évidence sur de nombreuses formulations de bains d'enduction [7], [8], [9].

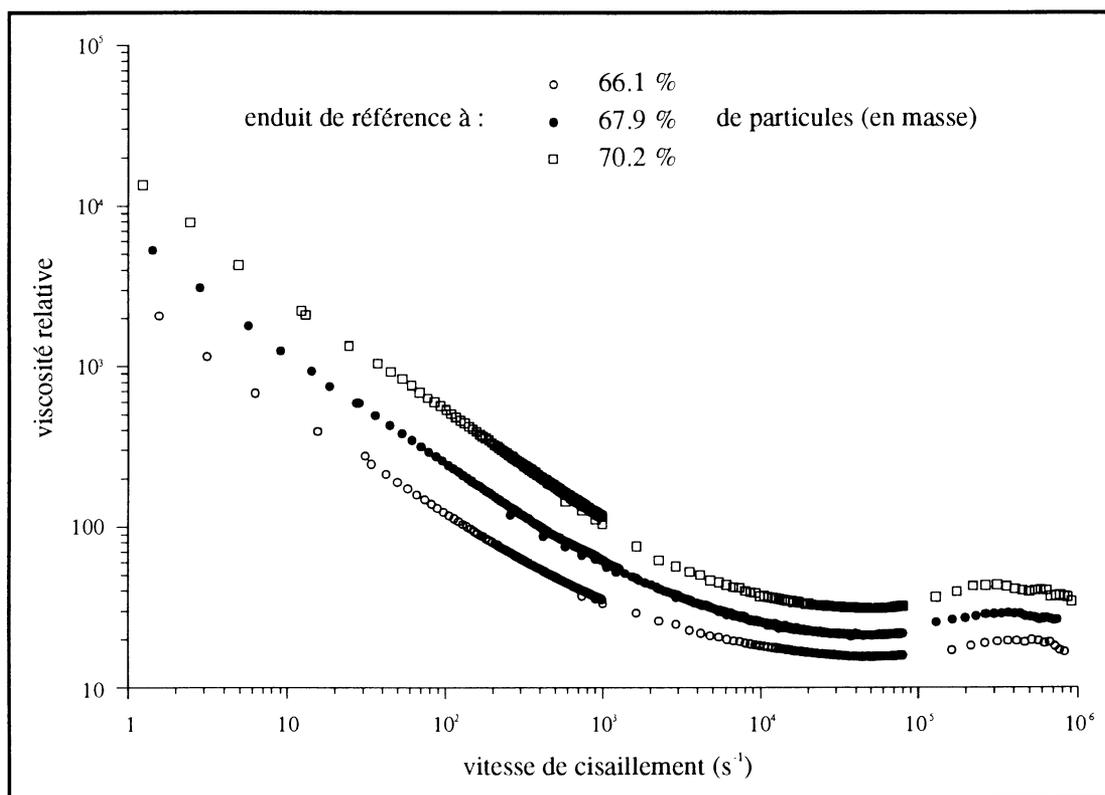


Figure 4 : Rhéogrammes pour différentes concentrations de particules

La concentration en particules s'avère un facteur important de la rhéologie d'un bain d'enduction. Comme présumé, pour une vitesse de cisaillement donnée, la viscosité augmente avec la concentration de l'enduit. Pour une variation inférieure à 6 % de la concentration (de 66.1 à 70.2 %), la viscosité relative a doublé (de 15.9 à 32.3 pour une vitesse de cisaillement de  $8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ). De plus, il y a interdépendance entre la concentration en particules du bain et la vitesse de cisaillement. Dans le cas de la formulation retenue, suivant sa concentration en particules, l'enduit présente trois comportements distincts : un caractère newtonien (comportement I), un caractère rhéofluidifiant (comportement II) et un caractère rhéofluidifiant suivi d'un rhéoépaississement aux vitesses de cisaillement élevées (comportement III). A titre indicatif, les concentrations critiques (en masse) relatives à ces différents caractères rhéologiques sont, respectivement, de 30 % pour le comportement I et entre 55 et 60 % pour le comportement II.

### Détermination de la concentration optimale de l'enduit :

Au moyen d'un poste pilote Dixon, l'enduction d'un support fibreux industriel a été réalisée en modifiant le taux de matières sèches du bain. La partie gauche de la figure 5 représente l'évolution du dépôt associée à la variation de concentration de l'enduit pour deux configurations différentes de réglages du poste. Pour le réglage 1, une modification d'approximativement 5% du taux de matières sèches induit une variation de 65% du dépôt. Bien évidemment, cette évolution est d'autant plus marquée que la force exercée par la lame est faible (variation de 100% de la quantité d'enduit pour le réglage 2). Néanmoins, pour un bain de concentration faible (inférieure à 65% en masse de particules), les deux réglages donnent sensiblement le même dépôt à la surface du papier. Cette observation a déjà été notée par d'autres auteurs [10].

En modifiant les réglages (augmentation de la force exercée par la lame), il est possible de s'affranchir de l'augmentation de la viscosité et de conserver ainsi un dépôt identique. Néanmoins, comme l'illustre la partie droite de la figure 5 qui représente l'évolution des réglages du poste pour deux dépôts imposés en fonction de la concentration de l'enduit, plus l'enduit est concentré, plus la latitude des réglages du poste devient faible. En outre, la modification des réglages est d'autant plus importante que la quantité d'enduit désirée à la surface du support fibreux est faible.

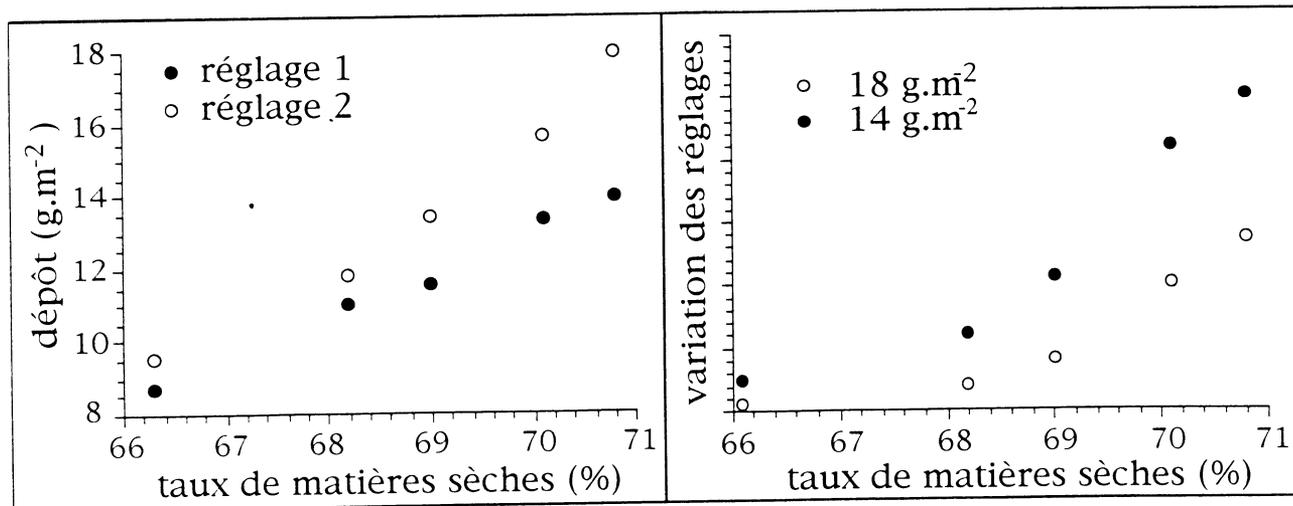


Figure 5 : Evolution du dépôt et des réglages du poste en fonction de différentes concentrations de l'enduit

Outre l'obtention d'un dépôt fixé par consigne, le papetier doit tenir compte également de certains paramètres qualitatifs du produit fini. Parmi eux, les propriétés optiques du papier couché constituent un argument de vente important pour le papetier. Bien qu'elle ne soit pas reliée directement aux propriétés optiques fondamentales, la brillance représente un critère visuel important dans l'apparence d'un papier. Un

papier est dit brillant si, quand on l'éclaire sous un certain angle, la lumière réfléchié suivant l'angle de réflexion défini pour un miroir est intense. Généralement, le papetier a l'habitude de caractériser le papier couché brut par sa brillance vierge (B.V.) et le papier couché imprimé par sa brillance d'impression (B.I.).

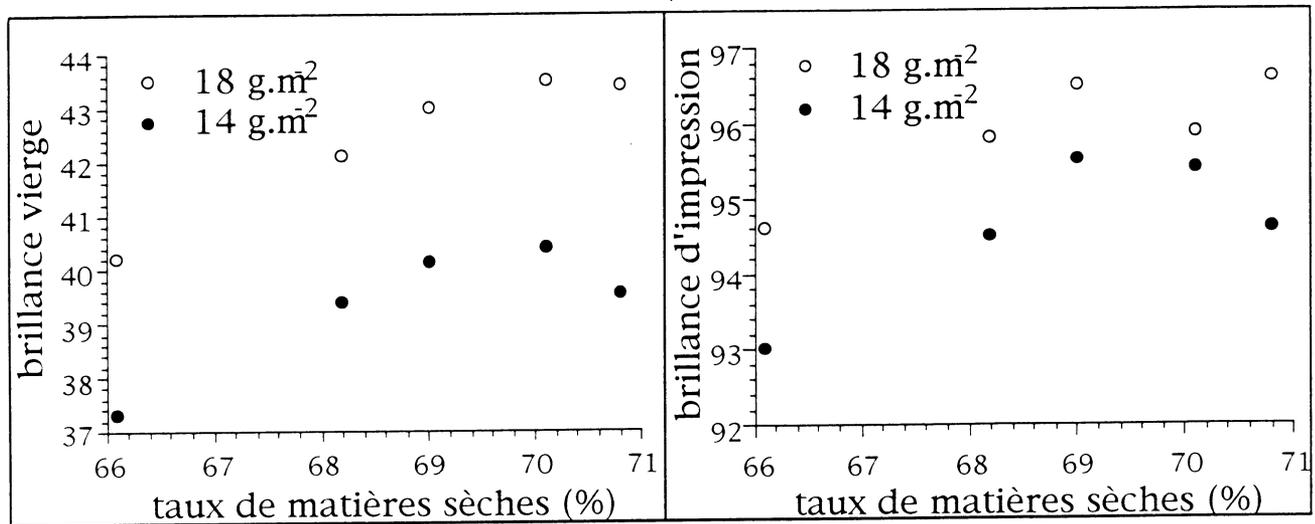


Figure 6 : Evolution de la brillance vierge et de la brillance d'impression en fonction de différentes concentrations de l'enduit

Pour un enduit de concentration identique, la brillance vierge et la brillance d'impression d'un papier de grammage élevé (18 g.m<sup>-2</sup>) est plus importante (entre trois et cinq points d'écart pour la B.V., par exemple). Ces différences sont imputables à une rugosité plus importante du papier de grammage faible (14 g.m<sup>-2</sup>). En effet, la surface fibreuse de ce papier n'est certainement pas entièrement recouverte par la couche d'enduit [11]. Les fibres cellulosiques présentes à sa surface augmentent alors la macroporosité de la feuille ce qui a pour conséquence de diminuer sa brillance. En outre, contrairement à une idée couramment admise, l'augmentation de la matière sèche de l'enduit n'entraîne pas forcément une amélioration notable des brillances du papier couché. En effet, sur la plage de concentration étudiée et pour la formulation retenue, nous remarquons que, pour un taux de matières sèches critique, les deux caractéristiques n'augmentent plus de manière significative et ont même tendance à diminuer. Pour la formulation du bain étudié, la concentration critique semble être située autour de 69 % en masse de particules.

### Conclusions :

La caractérisation expérimentale de la viscosité apparente des suspensions concentrées c'est à dire relative à des fractions volumiques de particules supérieures à 40 %, présente de nombreux problèmes métrologiques. Les artefacts de mesure tel que, par exemple,

l'évaporation du solvant au cours de l'essai ou le faible volume d'échantillon nécessaire à la mesure, entraînent une faible reproductibilité ou des différences importantes suivant l'instrument de mesure utilisé. En outre, ils ont tendance à fausser les propriétés réelles de la suspension et à conduire à des interprétations erronées. Avec la formulation simplifiée de l'enduit, les méthodologies expérimentales que nous avons définies ont permis de considérer les mesures comme indépendantes du rhéomètre utilisé. Elles ont ainsi facilité la construction d'un rhéogramme caractéristique du comportement rhéologique du bain enducteur étudié sur une plage importante de vitesses de cisaillement.

Le comportement rhéologique d'un enduit dépend des interactions entre ses différents ingrédients. Les propriétés optiques du papier couché en dépendent également car elles conditionnent l'arrangement des entités pendant le séchage. Pour une formulation donnée, nous avons mis en évidence expérimentalement l'existence d'une concentration optimale c'est à dire une concentration qui réalise le meilleur compromis entre le procédé de fabrication et les propriétés optiques du papier couché. Un tel résultat montre qu'il n'est pas intéressant de prendre une concentration supérieure à la concentration critique. En effet, si tel était le cas, on se retrouverait avec un enduit de viscosité plus importante (donc des problèmes pour atteindre le dépôt souhaité) sans pour autant améliorer les propriétés optiques du produit fini.

**Annexe :** expressions de  $R_e$  et  $N_E$

$$R_e = \frac{\rho \cdot U \cdot l_{\text{carac}}}{\eta_{\infty}} \qquad N_E = \frac{\eta_{\infty} \cdot U \cdot l_{\text{carac}}^2}{D}$$

où  $\rho$  représente la masse volumique de l'enduit,  $U$  la vitesse moyenne d'écoulement,  $D$  le module de rigidité en flexion de la lame,  $l_{\text{carac}}$  une longueur caractéristique de la géométrie de la zone d'étranglement et  $\eta_{\infty}$  la viscosité de l'enduit à des vitesses de cisaillement élevées.

**Bibliographie :**

- [1] BEAZLEY K.M.  
"The significance of rheology in blade coating"  
Paper Technology & Industry, n° 1, pp. 22-25, (1978)
- [2] FAURE J.P.  
"Procédé d'enduction à lame traînante - Rhéologie des sauces et des papiers"  
Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Univ. Bordeaux I, n° 1230, (1995)
- [3] PRANCKH F.R., SCRIVEN L.E.  
"The physics of blade coating of a deformable substrate"  
Tappi, vol. 73, n° 1, pp. 163-173, (1990)

- [4] BOUSFIELD D.W.  
 "Prediction of velocity and coat-weight limits based on filter-cake formation"  
 Tappi, vol. 77, n° 7, pp. 161-171, (1994)
- [5] FAURE J.P., RABOT Y., VIDAL F., POUYET J.  
 "Rhéométrie par capillaire"  
 A.T.I.P., vol. 45, n° 6, pp. 227-230, (1991)
- [6] CHAFFEY C.E.  
 "Mechanisms and equations for shear thinning and thickening in dispersions"  
 Colloid and Polymer Science, vol. 255, pp.691-698, (1977)
- [7] LAUN H.M., HIRSCH G.  
 "New laboratory tests to measure rheological properties of paper coatings in transient and steady-state flows"  
 Rheologica Acta, vol. 28, pp. 267-280, (1989)
- [8] ROPER III J.A., ATTAL J.F.  
 "Evaluations of coating high speed runnability using pilot coater data, rheological measurements and computer modeling"  
 Tappi, vol. 76, n° 5, pp. 55-61, (1993)
- [9] KURATH S.F., LARSON W.S.  
 "Capillary viscometry on a rheologically complex coating color"  
 Tappi, vol. 73, n° 9, pp. 235-241, (1990)
- [10] KUZMAK J.M.  
 "Bevelled blade coating"  
 Tappi, vol. 69, n° 2, pp. 72-75, (1986)
- [11] KARTOVAARA I.  
 "Coatweight distribution and coating coverage in blade coating"  
 Paperi ja Puu, vol. 71, n° 9, pp. 1033-1042, (1989)

### **Remerciements :**

Les auteurs souhaitent associer toutes les personnes ayant contribué à ces travaux et, plus particulièrement, l'équipe de Smurfitt Worldwide Research Europe chez qui les mesures rhéologiques et les essais sur coucheuse pilote ont été réalisés et le laboratoire du Master où certaines mesures rhéologiques ont été effectuées.

# TENTATIVE DE MODELISATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE SUSPENSIONS COLLOIDALES STABILISEES ELECTROSTATIQUEMENT OU STERIQUEMENT

A. PONTON, D. QUEMADA

Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique (L.B.H.P.)  
CNRS URA 343, Université Paris VII, 2 Place Jussieu - 75251 Paris Cedex 05

## RESUME

Nous proposons une analyse de mesures rhéologiques de suspensions de silice stabilisées soit électrostatiquement soit stériquement, analyse basée sur une approximation de sphères dures. Pour les suspensions stabilisées électrostatiquement, nous avons relié la viscosité non Newtonienne au potentiel d'interaction effectif de Buscall. Nous montrons la possibilité de prédire la viscosité en fonction du gradient de cisaillement.

Dans le cas de la stabilisation stérique, nous avons utilisé un modèle structural de façon à obtenir en particulier la viscosité à faible cisaillement. De sa variation avec la fraction volumique, nous avons pu calculer l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée.

De plus nous avons modélisé les variations du module élastique de cisaillement avec la fraction volumique à l'aide de lois d'échelle.

## ABSTRACT

Rheological measurements of both electrostatically and sterically stabilized silica suspensions are analyzed on the basis of the hard sphere approximation.

For electrostatically stabilized suspensions, non-Newtonian viscosity is related to the Buscall's effective interaction potential. It is shown that shear rate dependence of viscosity can be predicted.

For steric stabilization a structural model is used in order to obtain in particular low shear viscosity. From its dependence with particle volume fraction, adsorbed polymer layer thickness can be deduced. In addition the variations of shear modulus as a function of particle volume fraction are scaled with power law.

## INTRODUCTION

La maîtrise de la stabilité des suspensions colloïdales concentrées trouve toute son importance en considérant les nombreux domaines industriels et biologiques dans lesquels ces systèmes interviennent.

---

Mots Clé : Suspensions colloïdales concentrées-potentiel d'interaction-polymère-adsorption-rhéologie

Dans le cas de suspensions aqueuses, la surface des particules acquiert des charges électriques par réaction acido-basique suivant le pH et la force ionique du milieu. Ces charges sont compensées par l'accumulation des contre-ions présents dans la solution et il se forme ainsi une double couche électrostatique. A faible force ionique, les répulsions électrostatiques entre double-couches favorisent une dispersion homogène de particules.

Lorsque la force ionique du milieu augmente, l'écrantage des charges de surface par les ions en solution entraîne une diminution de la portée des forces électrostatiques. Il en résulte une agrégation des particules sous l'effet des forces de Van der Waals et une déstabilisation de la dispersion. On peut alors utiliser des polymères qui en s'adsorbant sur la surface des particules produisent un effet de protection (stabilisation stérique).

Nous présentons dans ce travail une analyse du comportement rhéologique en régime stationnaire de suspensions colloïdales de particules de silice stabilisées soit électrostatiquement (système I) soit stériquement (système II).

Pour le système I, nous avons utilisé un modèle proposé par Buscall [1] de façon à obtenir le potentiel d'interaction entre les particules à partir des mesures rhéologiques. Cela nous a permis ensuite de calculer la viscosité en fonction du cisaillement.

Le comportement rhéologique du système II a été analysé selon une seconde approche phénoménologique basée sur les interactions écoulement-structure [2] ayant déjà donné des résultats satisfaisants avec le système I [3]. Nous avons pu ainsi calculer l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée à l'aide du concept de fraction volumique effective.

Finalement nous présentons des premiers résultats sur le module élastique décrit par de simples lois de puissance.

## PARTIE THEORIQUE

Afin de modéliser les propriétés rhéologiques de suspensions monodispersées, nous avons adopté une approche phénoménologique.

La viscosité relative de suspensions idéales de particules sphériques, de rayon  $a$  et de fraction volumique  $\Phi$ , s'exprime en fonction d'une fraction volumique d'empilement maximum  $\Phi_m$  ( $\Phi_m = 0,64$ ) sous la forme :

$$\eta_r = \eta / \eta_f = \left( 1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^{-2} \quad (1)$$

où  $\eta_f$  est la viscosité du fluide dispersant.

Pour des suspensions réelles de particules, le concept de fraction volumique effective  $\Phi_{eff}$  permet d'inclure le volume solide et la portée des interactions, tant électrostatiques que stériques, entre les particules. On définit  $\Phi_{eff}$  par :

$$\Phi_{eff} = \Phi \left( \frac{a_{eff}}{a} \right)^3 \quad (2)$$

où  $a_{\text{eff}}$  est un rayon effectif relié au potentiel interparticulaire et s'exprime sous la forme suivante:

$$a_{\text{eff}} = a + \delta \quad (3)$$

La grandeur  $\delta$  est soit proportionnelle à la longueur de Debye (interactions électrostatiques), soit représente la couche de polymère adsorbée (interactions stériques).

#### A/ Modèle de Buscall

Le modèle suppose que le rayon effectif  $a_{\text{eff}}$  dépend de la contrainte de cisaillement  $\sigma$ . En considérant la compétition entre les énergies associées aux forces de cisaillement et aux forces Browniennes, Buscall en déduit l'expression suivante [1] pour le potentiel d'interaction effectif:

$$V_B(2a_{\text{eff}}) \approx kT + \frac{\sigma a_{\text{eff}}^3}{C} \quad (4)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $C$  une constante phénoménologique.

Ainsi on peut estimer  $V_B$  à l'aide des équations (1), (2) et (4) en calculant  $a_{\text{eff}}(\sigma)$  à partir des variations expérimentales de la viscosité  $\eta$  en fonction de  $\sigma$ , identifiées à  $\eta(\Phi_{\text{eff}})$ .

Quand les interactions entre les particules sont principalement d'origine électrostatique, le potentiel  $V_B$  doit s'identifier au potentiel électrostatique  $V_{\text{el}}$  qui s'écrit :

$$V_{\text{el}}(r) = A \exp(-\kappa_{\text{eff}} r) \quad (5)$$

où  $\kappa_{\text{eff}}^{-1}$  est une longueur de Debye modifiée suivant le modèle de Russel [4].

Cette dernière, fonction de la densité de charge  $q$  et de la fraction volumique  $\Phi$  des particules, tient compte en milieu concentré de la présence des contre-ions apportés par les particules et de la réduction du volume de la phase dispersante.

Pour des double-couches électrostatiques peu épaisses et un électrolyte symétrique, le coefficient de proportionnalité  $A$  est:

$$A = 32 \pi \epsilon (kT/e)^2 a \tanh^2(\psi_s e / 4kt) \exp(2a\kappa_{\text{eff}}) \quad (6)$$

avec  $e$  la charge de l'électron,  $\epsilon$  la permittivité de la phase dispersante et  $\psi_s$  le potentiel de surface des particules.

#### B/ Modèle structurel

Nous avons décrit le comportement non Newtonien des suspensions à l'aide d'un modèle structurel développé par l'un des auteurs et décrit en détail dans la référence [2].

L'idée directrice de cette approche est la prise en compte de la formation et de la rupture d'agrégats induites par le cisaillement imposé. Ceci implique que la fraction volumique effective et donc la viscosité dépendent du gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Cette dépendance est gouvernée par l'équation :

$$\eta^{-1,2} = \eta_{\infty}^{-1,2} + \frac{\eta_0^{-1,2} - \eta_{\infty}^{-1,2}}{1 + \left( t_c \dot{\gamma} \right)^p} \quad (7)$$

$\eta_0$  et  $\eta_{\infty}$  sont respectivement les viscosités limites à  $\dot{\gamma} < 1$  et  $\dot{\gamma} > 1$ ,  $t_c$  un temps caractéristique correspondant au point d'inflexion de la courbe  $\eta = f(\dot{\gamma})$  et  $p$  un paramètre phénoménologique relié à la pente en ce point de cette courbe.

Il est important de remarquer que la connaissance de la variation de la viscosité à faible cisaillement  $\eta_0$  en fonction de la fraction volumique permet de calculer l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée pour des suspensions stabilisées stériquement (Eqs. (1), (2) et (3)).

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Matériaux

La suspension de silice utilisée est une suspension (PST1) commercialisée par la société japonaise Nissan Chemical Ltd. La suspension brute est caractérisée par une densité de particules de 2,25 et une faible dispersion en taille (diamètre moyen déterminé par centrifugation de 100 nm). Après un traitement par  $H_2O_2$  et un lavage avec de l'eau pure par ultrafiltration, on obtient une suspension diluée dont la force ionique est  $I = 4.10^{-4}$  M. Cette dernière peut être changée grâce à un échange de solvant par ultrafiltration.

La mesure de la densité des charges de surface de la silice qui proviennent essentiellement de la dissociation des groupes silanol, a été effectuée [5] à l'aide d'une méthode de titration potentiométrique par de la potasse. Cette densité est de l'ordre de  $-25 \text{ mC} \cdot \text{m}^{-2}$  pour le pH d'étude de 7,5 à 7,7.

Le potentiel électrocinétique qui constitue une borne inférieure au potentiel de surface, a été mesuré en milieu très dilué ( $\Phi \approx 10^{-4}$ ).

Les suspensions sont concentrées selon une technique de stress osmotique [6] qui permet d'obtenir des systèmes homogènes à fraction volumique contrôlée variable.

Pour les suspensions stabilisées stériquement, les polymères sont des homopolymères neutres hydrosolubles, polyoxyéthylènes (POE) dont les caractéristiques physico-chimiques sont : masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 5000$ , indice de polydispersité  $I_p = 1,28$ , viscosité intrinsèque  $[\eta] = 0,13 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ , concentration critique de recouvrement  $C^* = 90 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

La quantité adsorbée de polymère par unité de surface de particule a été déduit d'isothermes d'absorption. Ces courbes présentent en général un plateau qui correspond à une quantité maximale de polymère adsorbé  $\Gamma_{\text{max}}$ . ( $\Gamma_{\text{max}} = 0,4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Les échantillons sont caractérisés par le rapport  $\Gamma$  entre la quantité totale de polymère  $\Gamma_{\text{tot}}$  par la quantité maximale de polymère adsorbée au plateau de l'isotherme :  $\Gamma = \Gamma_{\text{tot}} / \Gamma_{\text{max}}$ .

La viscosité de solutions de polymère dans de l'eau pure à différentes concentrations a été mesurée de façon à pouvoir estimer la viscosité du fluide dispersant et exprimer les résultats en termes de viscosité relative :  $\eta_r = \eta / \eta_f$ .

### Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques en écoulement et en régime dynamique ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire [5] avec un rhéomètre Rheometrics RFS-II fonctionnant à vitesse de déformation imposée. La géométrie utilisée est un système cône-plan d'angle  $2^\circ$  et de 25 mm de rayon.

La température, régulée par un bain thermostaté, est maintenue constante à  $20,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Les mesures en régime dynamique ont été restreintes au domaine linéaire pour lequel déformation et contrainte sont proportionnelles. Un premier balayage en amplitude de déformation à fréquence constante (1Hz) est effectuée pour déterminer le domaine où la partie réelle  $G'$  du module de relaxation ( $G^* = G' + iG''$ ) est indépendante de l'amplitude des oscillations. Puis, pour une déformation appartenant à ce domaine, les mesures du module sont faites en faisant varier la fréquence.

Les mesures en écoulement sont effectuées après celles en régime dynamique et la vitesse de balayage en gradient varie de  $0,1$  à  $1100\text{s}^{-1}$ .

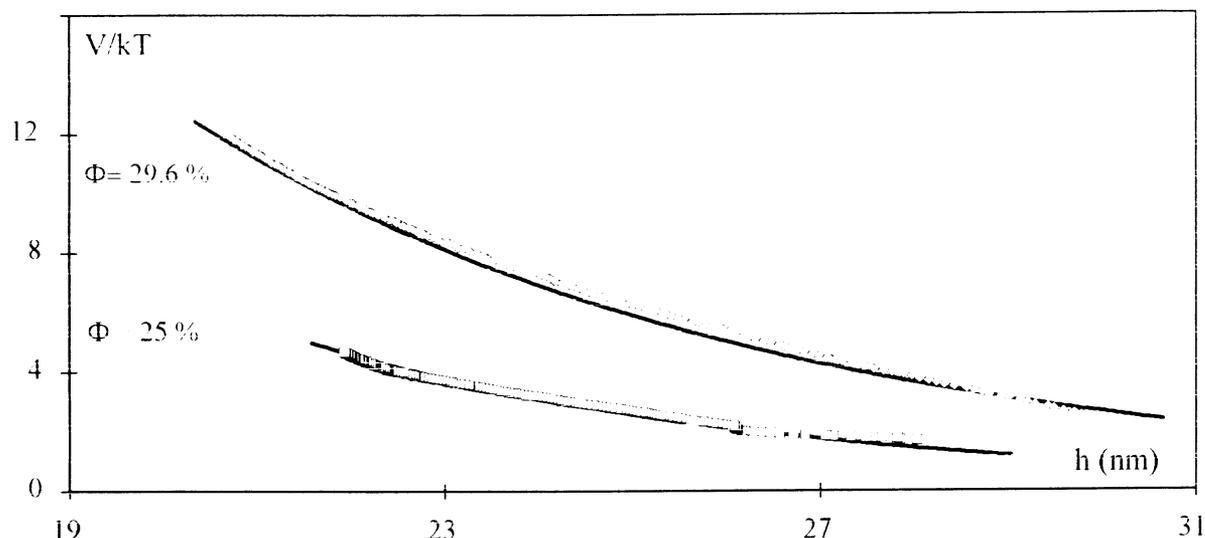
## RESULTATS

### Suspensions stabilisées électrostatiquement

La modélisation des courbes d'écoulement avait été conduite à l'aide du modèle structurel et présentée dans un article précédent [2]. Nous avons pu estimer une valeur du potentiel de surface des particules à partir de la variation de la viscosité limite à faible cisaillement en fonction de la fraction volumique, interprétée en termes de transition de phase.

Nous avons donc utiliser la seconde approche sur les mêmes données rhéologiques.

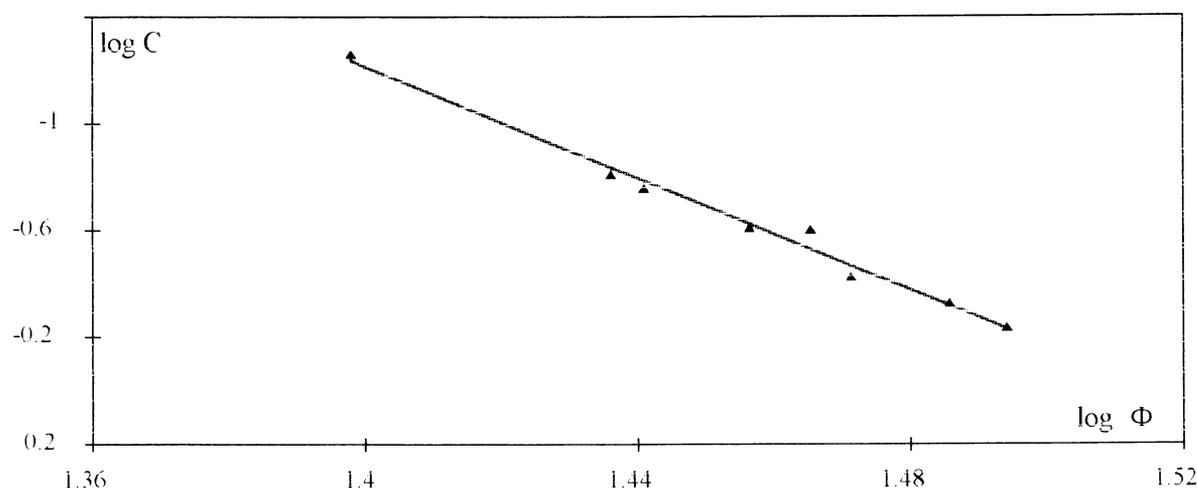
Pour ces suspensions, il est raisonnable de penser que les interactions entre particules sont principalement électrostatiques. Le potentiel d'interaction effectif  $V_B$  doit se réduire au potentiel électrostatique  $V_{el}$ . Dans ce dernier, nous avons fixé la densité de charge intervenant dans la longueur de Debye modifiée à sa valeur mesurée. Le seul paramètre variable est donc le potentiel de surface  $\psi_s$ . On peut donc calculer ce potentiel et la constante phénoménologique  $C$  à partir de la superposition des deux potentiels  $V_B(2a_{eff}) = V_{el}(2a_{eff})$ . Ceci est illustré sur la figure 1 où nous avons représenté  $V_B$  et  $V_{el}$ , normalisés par l'énergie thermique, en fonction de la distance entre surface des particules  $h = 2(a_{eff} - a)$  à deux fractions volumiques.



**Figure 1 : Identification des potentiels de Buscall ( $\square$ ,  $\diamond$ ) et électrostatique (-)  
Silice seule ( $l = 4.10^{-4} \text{ M}$ )**

La superposition est obtenue sur une plage assez étendue de distances  $h$  pour une valeur  $\psi_s$  constante et un paramètre  $C$  dépendant de la fraction volumique. Il est important de remarquer que le potentiel de surface ainsi déterminé est en bon accord avec celui obtenu précédemment avec le premier modèle [3].

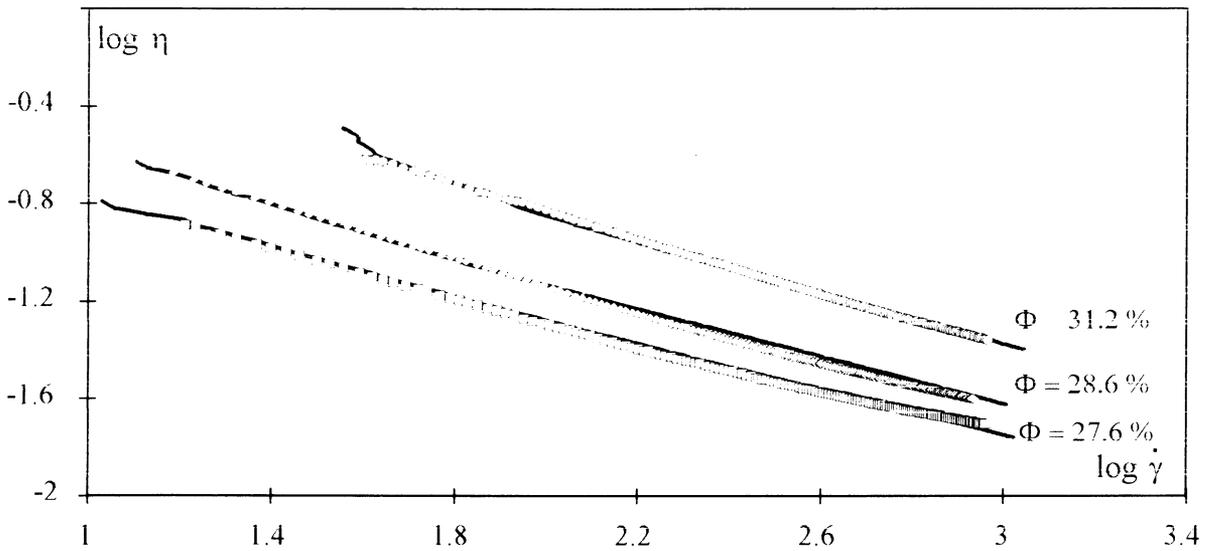
La dépendance en  $\Phi$  du paramètre  $C$  a aussi été observée pour des sphères de silice dispersées dans du cyclohexane [1]. Comme le suggère la figure 2, cette dépendance est bien décrite par une loi en puissance avec nos données expérimentales.



**Figure 2 : Variation de la constante du potentiel de Buscall en fonction de la fraction volumique  
Silice seule ( $l = 4.10^{-4} \text{ M}$ )**

La connaissance de la fonction  $C(\Phi)$  nous a permis de calculer le potentiel  $V_B$  pour une fraction volumique quelconque et de l'utiliser afin de prédire les variations de la viscosité en

fonction du gradient de cisaillement. La figure 3 présente les résultats pour trois fractions volumiques.



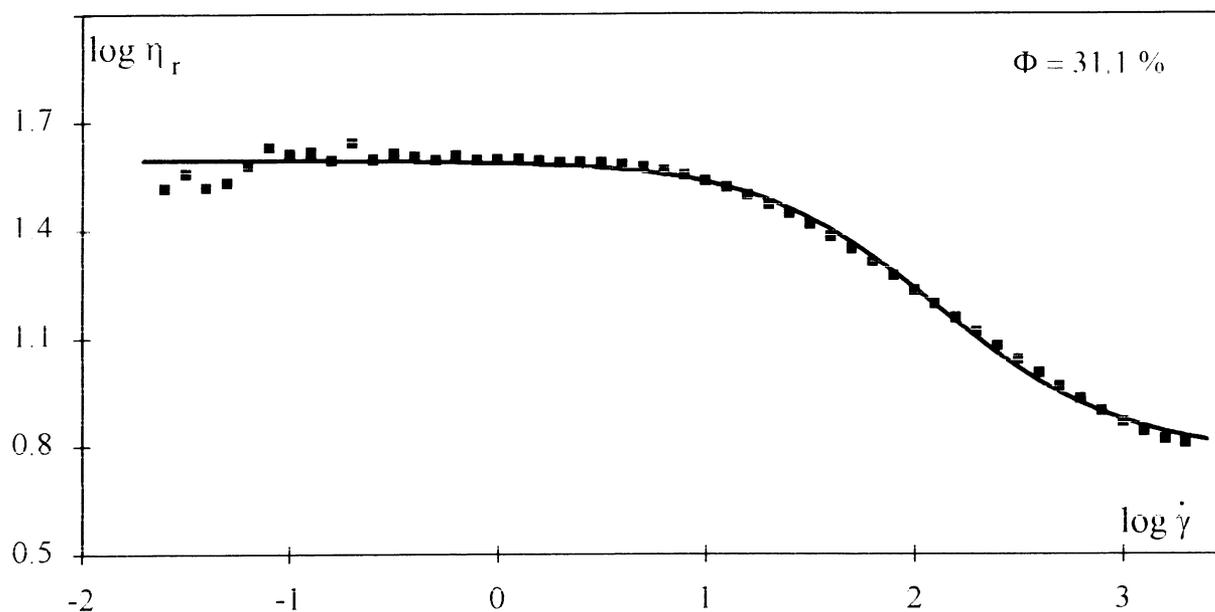
**Figure 3 : Variation de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour les suspensions de silice seule ( $I = 4.10^{-4} M$ ). Les lignes continues représentent les prédictions théoriques à partir du potentiel de Buscall**

Il est important de remarquer que nous obtenons un assez bon accord entre les données expérimentales et les courbes théoriques sans aucun paramètre nouveau ajustable.

### **Suspensions stabilisées stériquement**

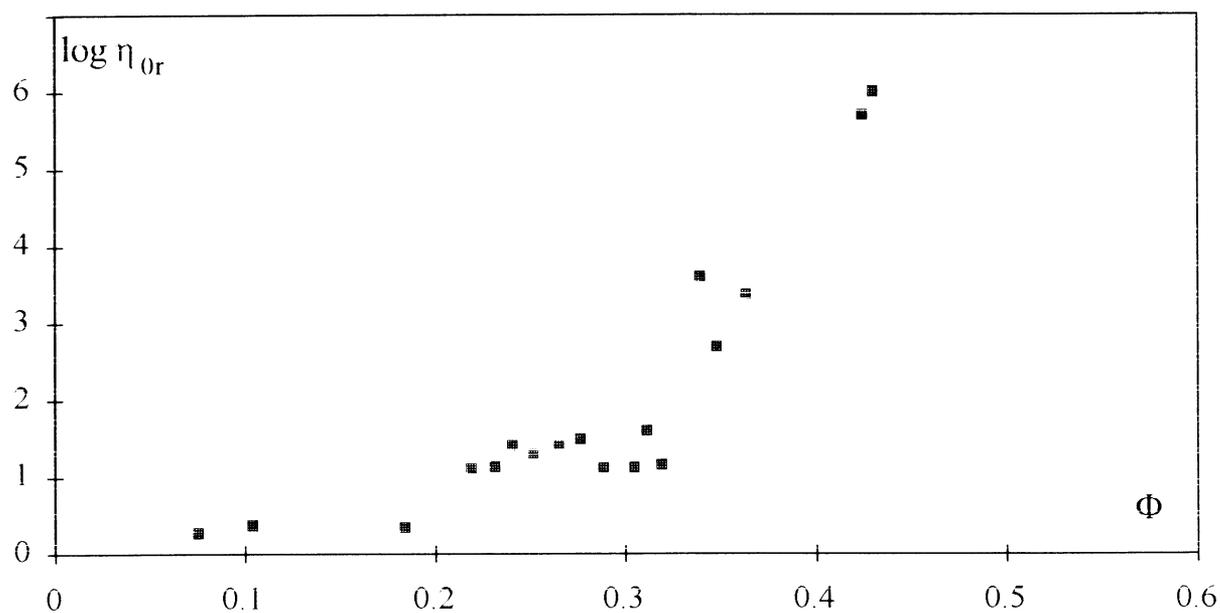
La modélisation à l'aide du modèle structural des courbes d'écoulement de suspensions stables de silice en présence de POE 5000 obtenues pour une force ionique  $I = 1,4.10^{-2} M$  et  $\Gamma = 4$  (25% de polymère adsorbé et 75 % de polymère libre ) a été effectuée pour un ensemble de fractions volumiques de 10 % à 44 %.

Nous donnons un exemple en figure 4 où nous notons la présence d'un large plateau Newtonien aux faibles gradients de cisaillement. Ceci traduit une bonne stabilité par adsorption de POE.



**Figure 4 : Ajustement du modèle structural à un rhéogramme expérimental  
Silice + POE 5000 ( $l = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et  $\Gamma = 4$ )**

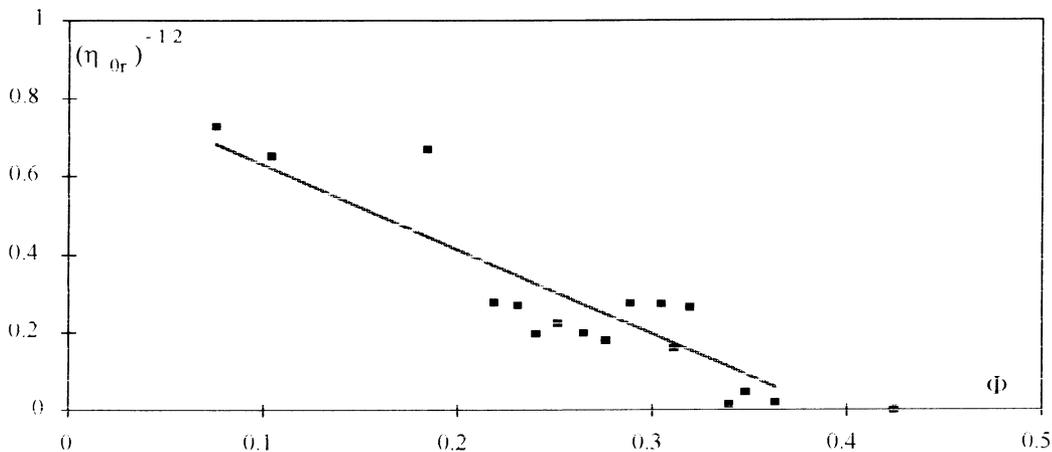
Nous nous sommes donc attachés à déterminer la viscosité relative limite à faibles cisaillement pour l'ensemble des fractions volumiques.



**Figure 5 : Variation de la viscosité relative à bas cisaillement en fonction de la fraction volumique  
Silice + POE 5000 ( $l = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et  $\Gamma = 4$ )**

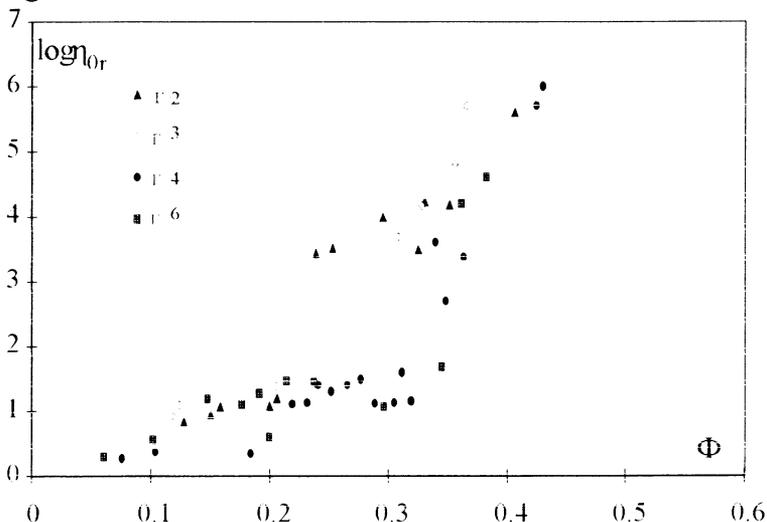
Comme le suggère la figure 5, on observe une divergence de cette viscosité relative autour de  $\Phi = 35\%$ , typique d'une transition que l'on pourrait attribuer au contact des couches de polymère adsorbées.

A partir du concept de rayon effectif décrit dans la partie théorique, nous avons pu calculer l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée. Le résultat est illustré sur la figure 6 où une régression linéaire sur les données permet de déterminer une valeur de 5,6 nm. En considérant la précision des mesures, il est raisonnable de retenir une épaisseur de l'ordre de 6 nm. Cette valeur est en bon accord avec celle que l'on peut calculer avec la formule classique pour les polymères (épaisseur proportionnelle à  $M_n^\alpha$  avec  $\alpha = 0,54$  pour le POE [7]) qui donnerait 7nm.



**Figure 6 : Détermination de la couche de polymère adsorbée  
Silice + POE 5000 ( $l = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et  $\Gamma = 4$ )**

Afin d'étudier l'influence du taux de couverture sur le comportement rhéologique des suspensions, nous avons modélisé les courbes d'écoulement à différents taux. La variation de la viscosité relative à bas cisaillement en fonction de la fraction volumique est illustrée sur la figure 7.



**Figure 7 :  
Variation de la viscosité  
relative à bas cisaillement en  
fonction de la fraction  
volumique pour différents  
taux de couverture  
Silice + POE 5000  
( $l = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ )**

Nous avons analysé les mesures en régime dynamique et plus particulièrement la partie réelle  $G'$  du module de cisaillement selon des concepts de lois d'échelle ( $G' = k \Phi^n$ ). Pour cette analyse seul le régime linéaire est retenu dans les balayages en fréquence. A une fraction volumique donnée, la valeur stationnaire de  $G'$  est déterminée par une régression linéaire des valeurs indépendantes de la fréquence.

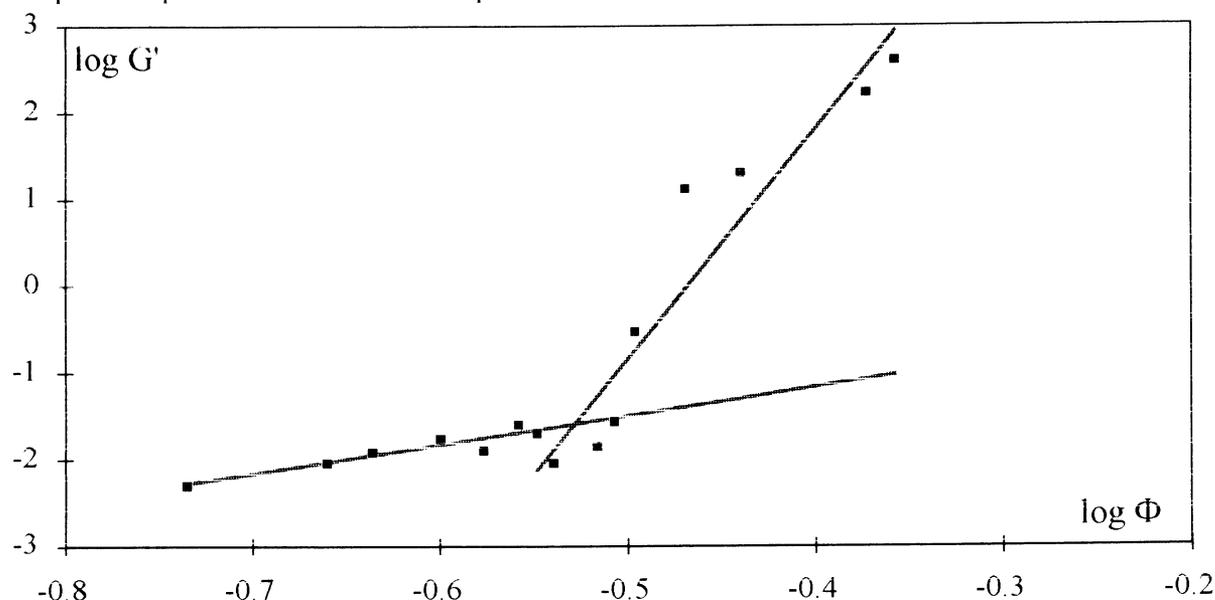
Nous montrons un premier résultat sur la figure 8 où l'on observe nettement une transition pour une fraction volumique  $\Phi_c$  de l'ordre de 35 %. Ce comportement est tout à fait analogue à celui de la viscosité.

Deux régressions linéaires donnent les deux lois en puissances suivantes :

$$G' \approx \Phi^{3.3} \text{ pour } \Phi < \Phi_c$$

$$G' \approx \Phi^{26.5} \text{ pour } \Phi > \Phi_c$$

Les valeurs des exposants sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans des suspensions concentrées de latex [8] par d'autres auteurs qui ont attribué la valeur élevée de l'exposant après la transition au compression des double-couches.



**Figure 8 : Variation de la partie réelle du module de cisaillement en fonction de la fraction volumique**

**Silice + POE 5000 ( $l = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et  $\Gamma = 4$ )**

## CONCLUSION

Nous avons analysé le comportement rhéologique stationnaire de suspensions aqueuses colloïdales stabilisées soit électrostatiquement soit par adsorption de polymère selon deux approches basées sur une approximation de sphères dures.

Dans le cas de la stabilisation par charges, nous avons pu déterminer le potentiel d'interaction effectif à partir des données expérimentales en supposant que le rayon effectif des particules dépend de la contrainte (modèle de Buscall). L'existence d'une constante dans l'expression du potentiel pourrait constituer une limitation du modèle. Toutefois nous avons pu calculer cette

constante par identification avec le potentiel électrostatique. Il a été possible ensuite de prédire les variations de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour différentes fractions volumiques.

Dans le cas de la stabilisation stérique, nous avons utilisé un modèle structural. Nous avons obtenu en particulier la viscosité limite à faible cisaillement. De sa variation avec la fraction volumique il a été possible d'estimer l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée.

Finalement nous avons modélisé des mesures de module élastique de cisaillement à l'aide de lois d'échelle.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1] Buscall R, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87** (1991) 1365-1370

[2] Quemada D, Rheol. Acta **17** (1978) 632-642

[3] Ponton A, Quemada D, Neel O, Les Cahiers de Rhéologie **XII** 2 (1994) 71-79

[4] Russel WB, Saville et Schowalter Colloidal Dispersions Cambridge Univ.Press, Cambridge (1989) 345

[5] Les caractérisations physico-chimiques des suspensions et les mesures rhéologiques ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie de Paris par Neel O et Micouret G (Equipe de Lafuma F)

[6] Parsegian VA, Fuller NL et Rand RP, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76** (1979) 2750

[7] Lafuma F, Wong K, Cabanne B, J. Colloid Interface Sci. **143** (1991) 9

[8] Tadros Th. F. Langmuir **6** (1990) 28-35



## **RHEOLOGICAL INVESTIGATION OF AN ASSOCIATIVELY THICKENED LATEX USING PARALLEL SUPERPOSITION MEASUREMENTS**

B.A. de L. Costello and D. Bell

T.A. Instruments Ltd, Bilton Centre, Cleeve Road, Leatherhead, Surrey KT22 7UQ, U.K.

### **ABSTRACT**

In the technique of parallel superposition the motions of steady shear and oscillation are combined. In this study steady shear and parallel superposition experiments were performed on a latex containing up to 5.0% associative thickener. Although at all thickener concentrations the system was shear thinning, the superposition moduli were found to increase with applied steady shear. This behaviour is attributed to the relaxation times of shear induced structural changes in the dispersion, and the form of the interparticle potential of mean force. In many applications, such as high speed printing and pulsatile pumping, latex dispersions are subjected to processes involving rapid changes in shear rate. Our results suggest that in these circumstances difficulties may be encountered which would not be revealed by conventional steady shear measurements.

### **ABSTRAIT**

Dans cette étude, des mesures en écoulement simple et écoulement/oscillation superposés ont été réalisées sur un latex contenant jusqu'à 5,0% d'épaississant. Bien qu'à toutes les concentrations utilisées le système présente un comportement rhéofluidifiant, une augmentation du module d'oscillation est observée sous cisaillement permanent. Ce est attribué aux temps de relaxation des changements structurels induits par le cisaillement, et la forme du potentiel interparticulaire de la force moyenne. Dans de nombreuses applications telles que l'impression à grande vitesse ou la pulvérisation, les dispersions de latex sont soumises à des processus impliquant de rapides variations de vitesse de cisaillement. Nos résultats suggèrent que, dans ces conditions, des difficultés puissent être rencontrées qui ne seraient pas mises en évidence par des mesures d'écoulement conventionnelles.

**Key words:** parallel, superposition, associative, thickener, latex

## INTRODUCTION

### **Principles of associative thickening**

Surface coating and other formulations based on aqueous latices usually require the addition of rheology modifiers [1]. Since these modifiers have the effect of increasing the viscosity of the system over at least part of the usual shear rate range, they are commonly referred to as thickeners. Conventional, non-associative, organic thickeners are aqueous soluble polymers such as cellulose ethers. Interactions between non-associative thickeners and the other principle components of the formulation, the latex binder and pigment particles, are in general weak or negligible. Formulating with such thickeners is therefore relatively straightforward, as the rheological performance of the complete system can simply be regarded as a combination of those of the thickener and the base formulation.

In contrast associative thickeners rely for their effect partly on strong interactions with other components of the formulation, in particular the latex binder [2]. They are aqueous soluble polymers, but unlike conventional thickeners, each molecule contains at least two hydrophobic groups. These groups accommodate themselves to the aqueous environment either by adsorbing on the surface of the latex particles, or by forming ensembles analogous to micelles. An extensive network is thereby built up throughout the system.

Associative thickeners confer many benefits on surface coatings, but the rheological performance of the complete system differs substantially from those of the thickener and base formulation combined [3], and the problem which this presents to a formulator will be recognised. Investigation of the rheological properties of associatively thickened systems and the mechanisms involved is therefore of considerable importance to the surface coatings industry. In this study we use the rheological technique of parallel superposition to investigate a commercial latex thickened with a commercial associative thickener.

### **Principles of parallel superposition**

The rheological techniques of steady shear and oscillatory shear, and their use in investigating the properties of liquid and semi-solid materials, are well known. In superposition experiments the steady shear and oscillatory motions are applied to the sample simultaneously [4]. The oscillation may be either in the direction of the steady shear (parallel superposition), or at right angles to it (transverse or orthogonal superposition). In both cases superposition moduli, analogous to those of simple oscillation, can be defined. For parallel superposition the shear stress at low amplitudes is given by [5]:

$$\sigma_{yx}(\dot{\gamma}, \gamma_0, t) = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} + G_{\parallel}^*(\omega, \dot{\gamma}, \gamma_0) \cdot \gamma_0 \sin \omega t$$

where  $G_{\parallel}^*$  is the complex parallel superposition modulus,  $\dot{\gamma}$  is the steady shear rate,  $\eta(\dot{\gamma})$  is the steady shear viscosity, and  $\gamma_0$  and  $\omega$  are the amplitude and frequency of the superposed oscillation respectively. Then  $G_{\parallel}' = \gamma_0 \cos \delta$ , and  $G_{\parallel}'' = \gamma_0 \sin \delta$ , where  $\delta$  is the phase angle between the shear stress and the shear strain. The superposition can cause an interference from one motion on the response of the other, oddities such as negative values for the storage modulus may result, and interpretation of the results is difficult [6]. If the amplitude of oscillation is sufficiently low, however, a linear region is observed in which the steady shear flow is not affected. In this region the oscillation probes the shear induced steady state structure.

## **EXPERIMENTAL**

### **Materials**

Manufacturers information on the resin used in this study gave the composition as 100% acrylic latex, supplied at 46-47% solids, pH 9.0-9.5, specific gravity (dry powder) 1.13, (wet powder) 1.06.

The thickener used was a commercial polyether urea polyurethane associative thickener, supplied at 25% solids in 80:20 water:diethylene glycol ether; specific gravity 1.03.

### **Instrument**

This work was carried out on a controlled strain Weissenberg Rheogoniometer manufactured by TA Instruments. A 2.0°, 5.0 cm diameter, cone and plate geometry was used throughout.

### **Sample details**

Three samples were prepared, containing 1.0%, 2.0% and 5.0% thickener (total formulation) by weight (manufacturers recommendation 0.4% - 6.0%). Experiments were performed on each of these samples, along with the base (unthickened) latex. Steady shear measurements were performed over the shear rate range  $10^{-3}$  -  $10^3$   $\text{sec}^{-1}$ . Oscillatory measurements were performed at frequencies from 0.1 - 100 Hz, superposed on steady shears of zero, 1 and 10  $\text{sec}^{-1}$ . All experiments were performed at 20°C. For the oscillatory experiments, results presented are compilations of two data sets. Data in the range 0.1 - 10 Hz were obtained using a high compliance, low natural frequency torsion bar, and in the range 5 - 100 Hz using a low compliance, high natural frequency torsion bar. Excellent overlap was achieved between the data sets for each experiment.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

Steady shear viscosity results for the latex as supplied, and containing 1.0%, 2.0% and 5.0% thickener, are presented in Figure 1. In all cases the viscosity was seen to decrease with shear rate, approximately following a power law, but with asymptotic values for the viscosity at high and low shear rates. Similar results for both unthickened and thickened latices have been reported many times [7].

For the oscillation experiments linearity tests were conducted to determine an appropriate operating amplitude. It was found that, within experimental error, the moduli were independent of amplitude to a strain of at least 0.05, and data presented are those obtained at an amplitude of 0.02.

Figure 2 shows  $G_{11}'$  and  $G_{11}''$  against frequency for all four samples at zero shear rate. As has been reported by previous workers for similar systems [8], both moduli are found to increase with frequency. It can be seen that the besides increasing the viscosity, the thickener greatly increases the elasticity of the system. Figures 3 and 4 show  $G_{11}'$  and  $G_{11}''$  against frequency at steady shear rates of 1  $\text{sec}^{-1}$  and 10  $\text{sec}^{-1}$  respectively. Again the trends in the moduli are as expected.

Figure 5 shows  $G_{11}'$  and  $G_{11}''$  against frequency at steady shear rates of zero, 1  $\text{sec}^{-1}$  and 10  $\text{sec}^{-1}$  for the unthickened latex. It can be seen that at all shear rates  $G_{11}'' > G_{11}'$  over the entire frequency range. However an interesting feature of the data is that for  $G_{11}'$  the zero shear

values lie between those of the  $1 \text{ sec}^{-1}$  and the  $10 \text{ sec}^{-1}$  shear rates. This feature is discussed in detail below.

Figures 6 to 8 show  $G_{\parallel}'$  and  $G_{\parallel}''$  against frequency at steady shear rates of zero,  $1 \text{ sec}^{-1}$  and  $10 \text{ sec}^{-1}$  for the samples containing 1.0%, 2.0% and 5.0% thickener respectively. It can be seen that in all cases the moduli increase with steady shear rate. This trend is the reverse of that which has been reported by other workers for polymers and liquid crystals [5,6,9,10], and to the authors' knowledge has not previously been reported for any system. Indeed it does seem remarkable that for shear thinning systems in which the steady state viscosity decreases with shear rate, the dynamic rheological functions increase with frequency. The reasons for this are likely to be thermodynamic in origin.

It has been suggested that the origin of shear thinning in latices is the displacement of the particles from random (Brownian) positions at zero shear, into two or one dimensional structures (rafts and strings) which align in the shear field. Structures of this type have been reported both for real systems and for computer simulations; the subject has recently been reviewed by Chen et.al. [11]. The experimental data presented here suggest that such structures are formed with or without the presence of thickener. However for dispersions in general, the high frequency limit of the storage modulus,  $G_{\parallel}'(\infty)$ , is proportional to the second derivative of the interparticle potential of mean force (the free energy of interaction between adjacent particles),  $d^2E(R)/dR^2$ , or, what is equivalent, the derivative of the interparticle force,  $dF(R)/dR$ , where  $R$  is the centre-centre distance between adjacent particles [12].

Characteristic times for structural changes are relatively long, and in the linear viscoelastic region we are therefore probing the form of the potential of mean force. There are a number of contributions to this potential for complex dispersions, in particular van der Waals attraction, and repulsion due to electrostatic double layer interactions, or steric overlap of adsorbed surfactant or polymer layers. The form of the potential is governed by the magnitude of each of these contributions. Although the potential of mean force is not directly available in the present case, it is reasonable to postulate that for the unthickened latex the form of its third derivative is not monotonic. In other words, the shear induced structures formed result in a reduction in the interparticle separation with increasing shear rates, but the derivative of the interparticle repulsive force is greater at longer and shorter separations than at intermediate separations. A sigmoidal repulsion of this form has been predicted by de Gennes for sterically stabilised dispersions [13].

For the thickened latices the presence of the associative thickener increases the repulsive force between the particles at low separations, where the thickener molecules are compressed away from entropically more favourable configurations. De Gennes' theory predicts an approximately exponential repulsion at separations of high compression of the adsorbed polymer, in which case, of course,  $d^nE/dR^n$  is monotonic for all values of  $n$ , and the observed trend in  $G_{\parallel}'(\infty)$  is predicted.

The implications that these observations have for the surface coatings technologist are clear. For those processes in which the shear rate changes encountered are slow (brushing, pouring, pumping etc.) the steady state viscosities of the material are all that need be considered. However for those processes in which the shear rate changes more rapidly than can be accommodated by structural changes in the material (high speed printing, pulsatile pumping) difficulties may be encountered which the steady state viscosity will not reveal.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Prof. Ken Walters for a valuable and stimulating discussion of these data and his many helpful comments. They would also like to thank the management of TA Instruments Inc. for permission to publish this work.

## CONCLUSIONS

It has been shown that a latex thickened with an associative thickener is shear thinning, but that the parallel superposition moduli increase with applied shear rate. It is argued that this is due to the reduction in the interparticle separation at high shear rates, combined with a monotonic decrease in the third derivative of the interparticle potential of mean force. For surface coatings technologists the implication is that for most purposes the steady state viscosity is a reasonable guide to the performance of a material in application, but that under conditions in which the change in shear rate is rapid, for example pulsatile pumping and high speed printing, the use of conventional rheological techniques is insufficient. Superposition measurements are required in these circumstances.

## REFERENCES

- 1, Blake, D.M., in "*Handbook of Coatings Additives*", vol 1, p43 (Calbo, L.J., ed.), Marcel Dekker, New York, 1987.
- 2, Schaller, E.J. and Sperry, P.R., loc.cit., p105.
- 3, Reynolds, P.A., Prog. Org. Coatings, 20, 393, 1992.
- 4, Walters, K., "*Rheometry*", p201, Chapman and Hall, London, 1975.
- 5, Moldenaers, P. and Mewis, J., J. Rheology., 37, 367, 1993.
- 6, Booij, H.C., Rheologica Acta, 5, 213, 1966.
- 7, Russel, W.B., Saville, D.A. and Schowalter, W.R., "*Colloidal Dispersions*", p457, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- 8, Tadros, Th. F., Liang, W-P, and Luckham, P.F., J. Colloid Interface Sci., 160, 183, 1993.
- 9, de Cleyn, G. and Mewis, J., J. Non-Newtonian Fluid Mechanics, 9, 91, 1981.
- 10, Jones, T.E.R. and Walters, K., J. Phys. A, 4, 85, 1971.
- 11, Chen, L.B., Ackerson, B.J., and Zukoski, C.F., J. Rheology, 38, 193, 1994
- 12, Buscall, R., Langmuir, 8, 2077, 1992.
- 13, de Gennes, P.G., Adv. Colloid Interface Sci., 27, 189, 1987.

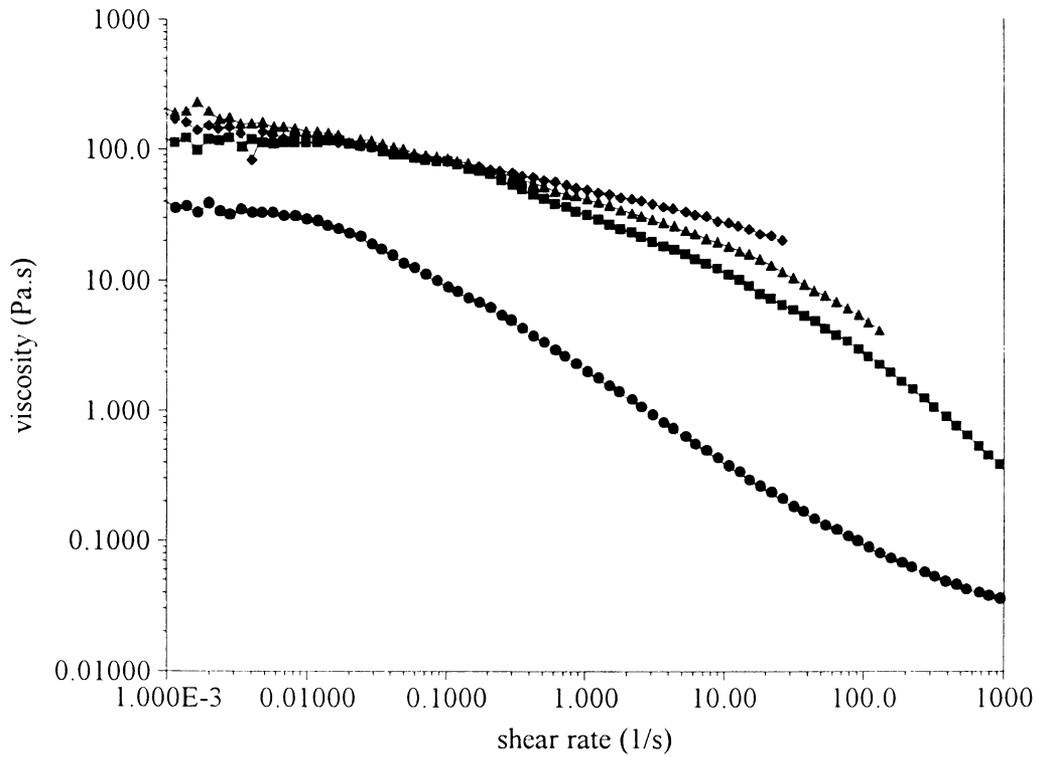


Figure 1: Viscosity against shear rate for latex at all thickener concentrations  
 ● no thickener    ■ 1.0% thickener    ▲ 2.0% thickener    ◆ 5.0% thickener

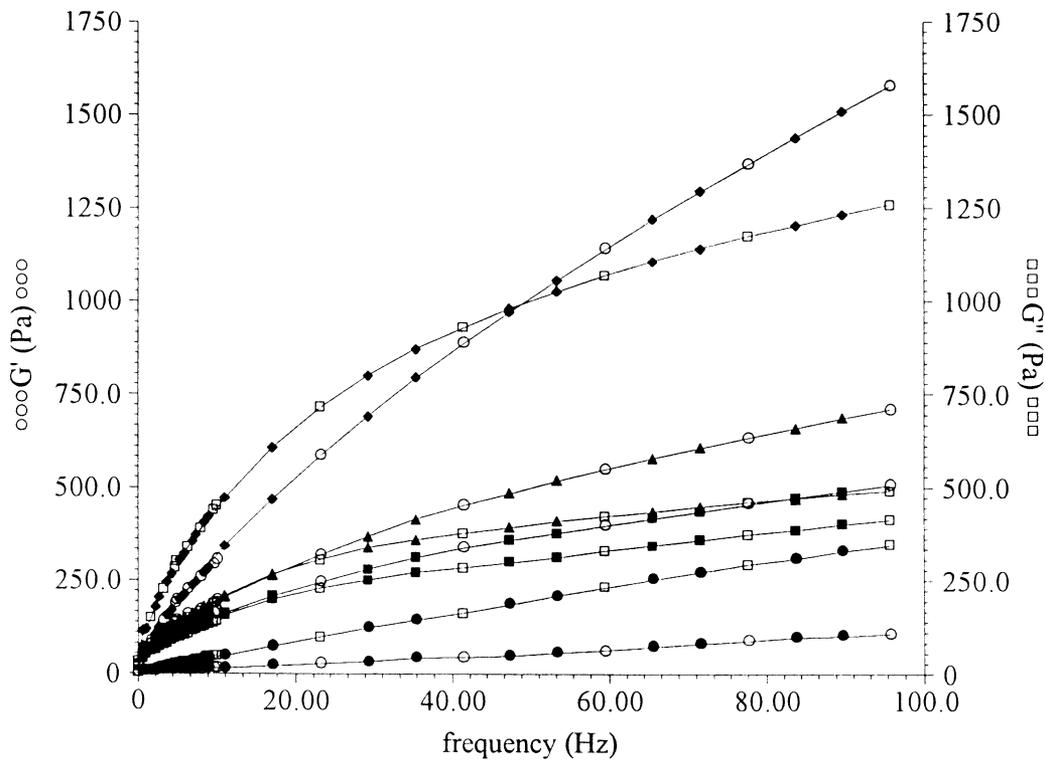


Figure 2: Dynamic moduli for all thickener concentrations at zero shear  
 ● no thickener    ■ 1.0% thickener    ▲ 2.0% thickener    ◆ 5.0% thickener  
 ○ storage modulus    □ loss modulus

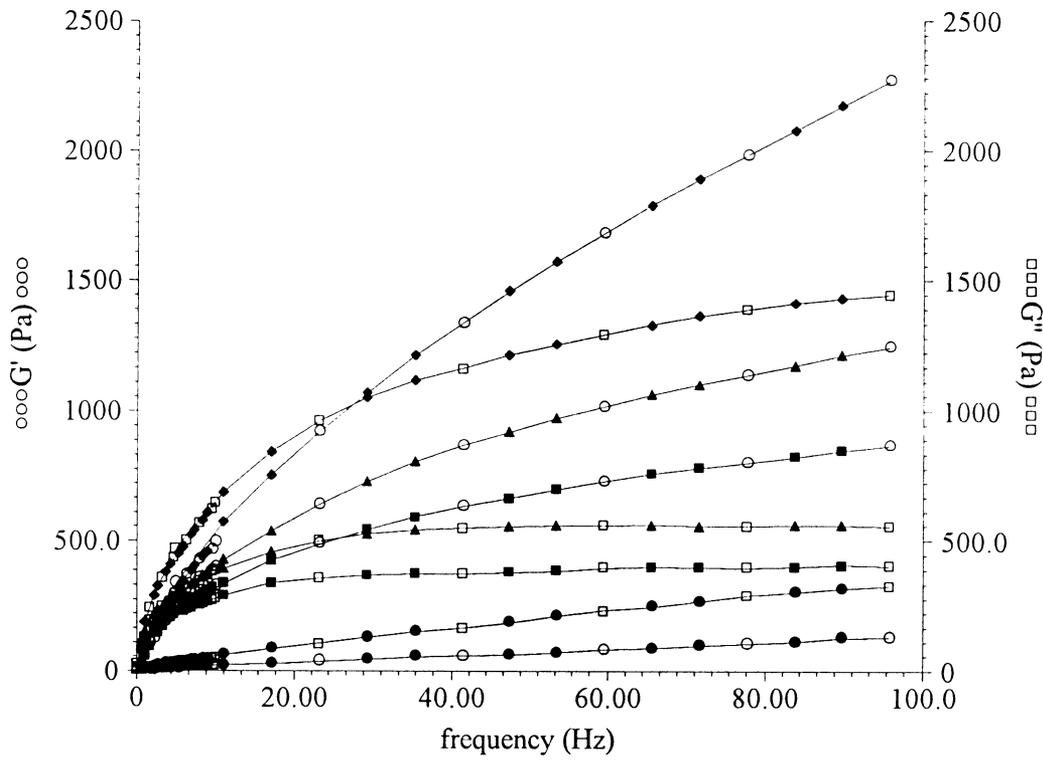


Figure 3: Dynamic moduli for all thickener concentrations at 1 sec<sup>-1</sup>

● no thickener      ■ 1.0% thickener      ▲ 2.0% thickener      ◆ 5.0% thickener  
 ○ storage modulus      □ loss modulus

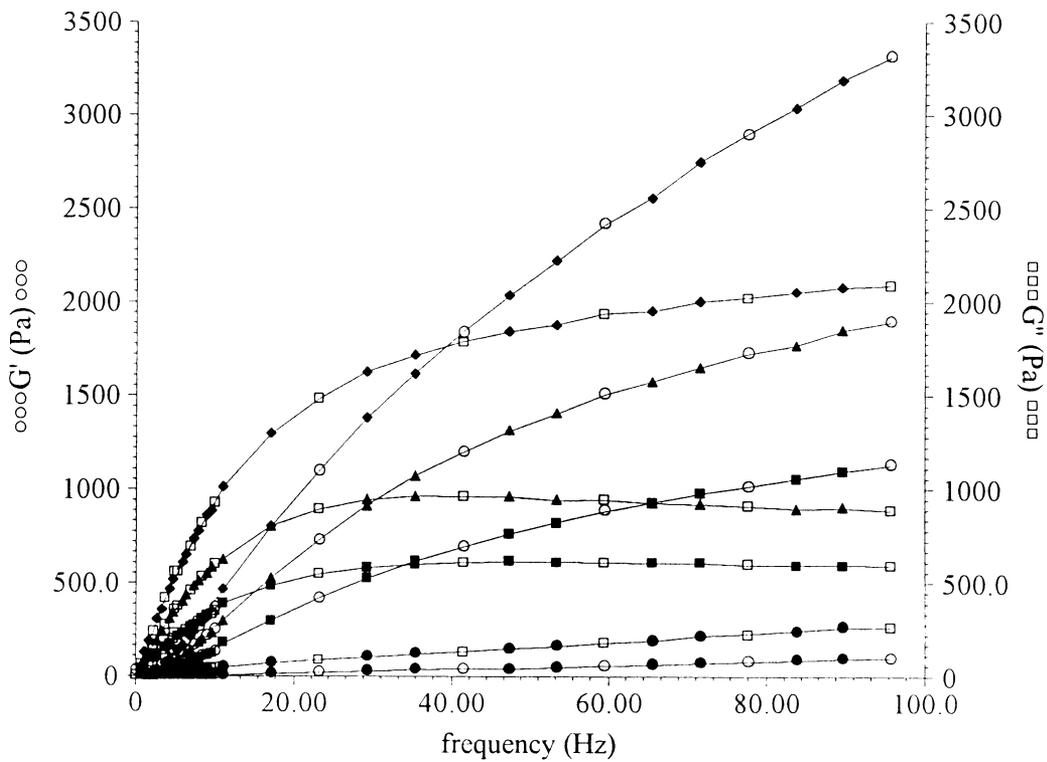


Figure 4: Dynamic moduli for all thickener concentrations at 10 sec<sup>-1</sup>

● no thickener      ■ 1.0% thickener      ▲ 2.0% thickener      ◆ 5.0% thickener  
 ○ storage modulus      □ loss modulus

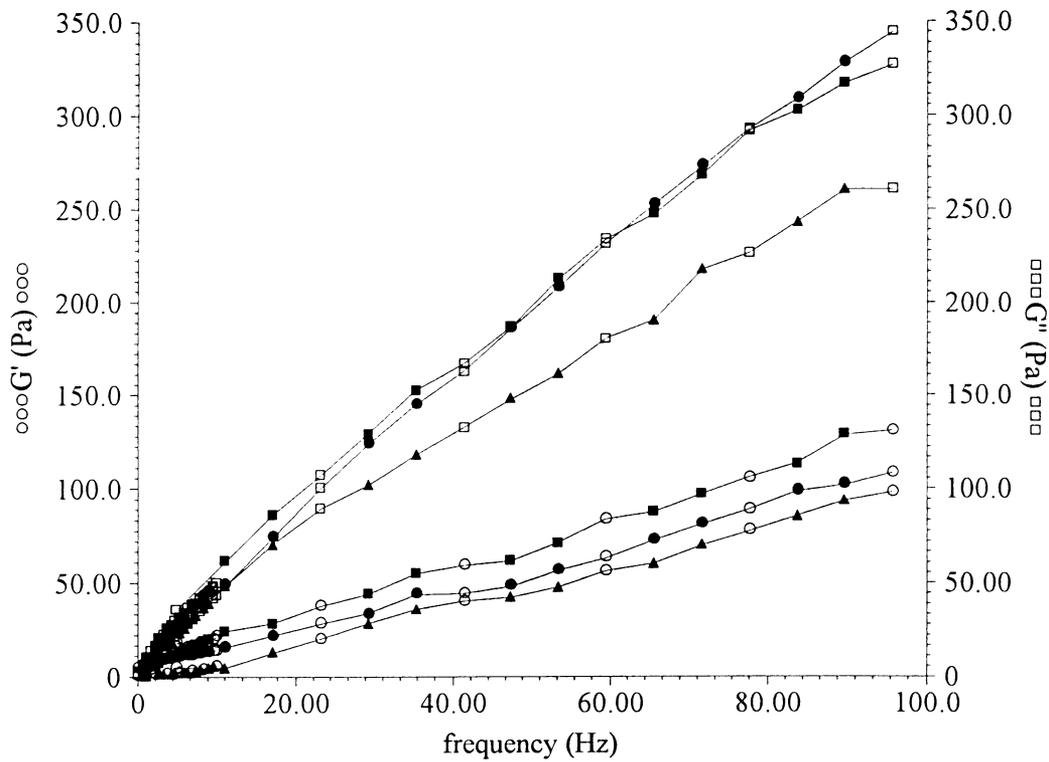


Figure 5 Dynamic moduli of unthickened latex at all shear rates

● zero shear    ■ 1 sec<sup>-1</sup>    ▲ 10 sec<sup>-1</sup>  
 ○ storage modulus    □ loss modulus

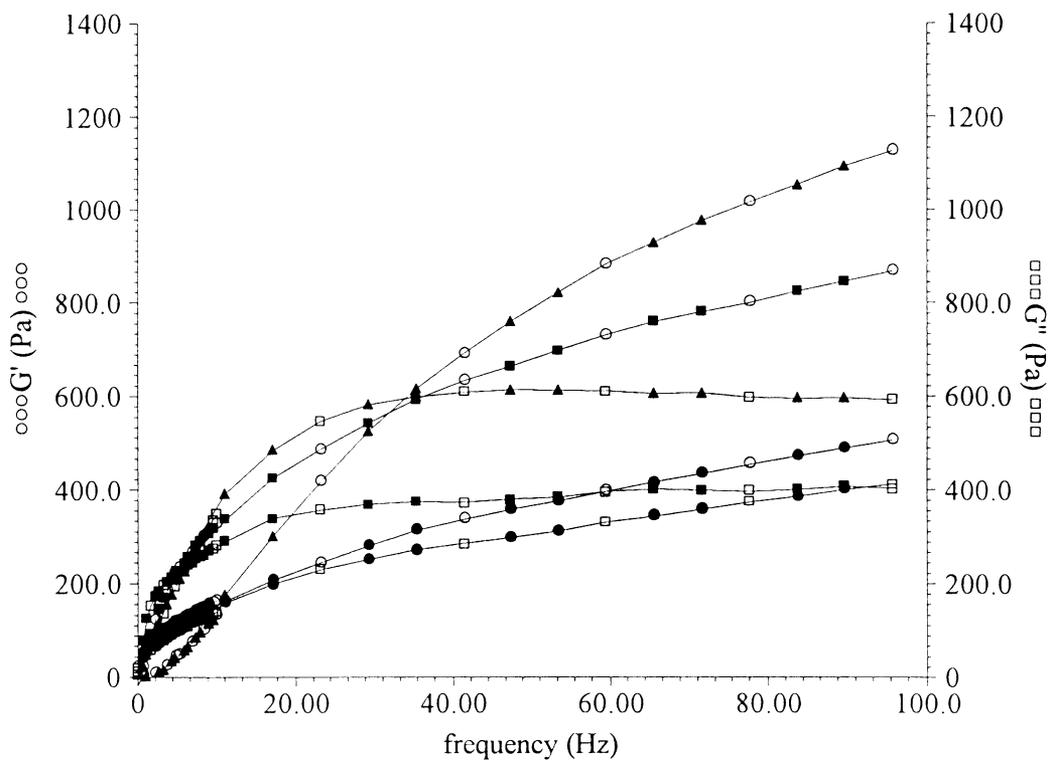


Figure 6: Dynamic moduli of latex with 1.0% thickener at all shear rates

● zero shear    ■ 1 sec<sup>-1</sup>    ▲ 10 sec<sup>-1</sup>  
 ○ storage modulus    □ loss modulus

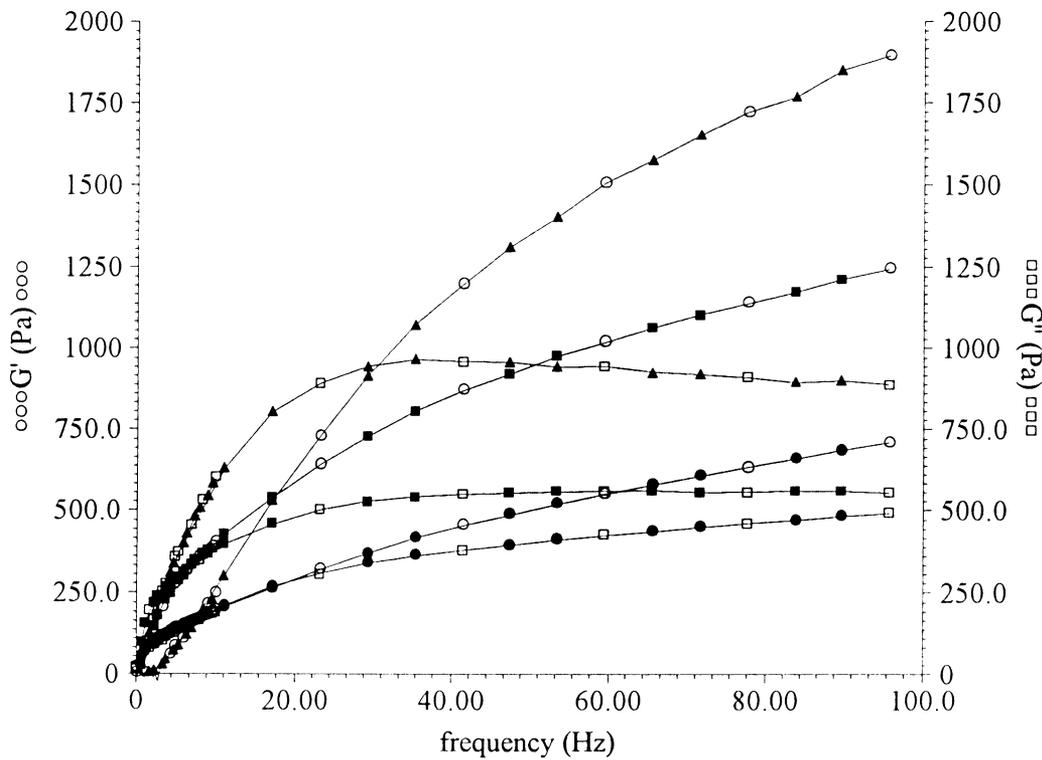


Figure 7: Dynamic moduli of latex with 2.0% thickener at all shear rates

● zero shear    ■ 1 sec<sup>-1</sup>    ▲ 10 sec<sup>-1</sup>  
 ○ storage modulus    □ loss modulus

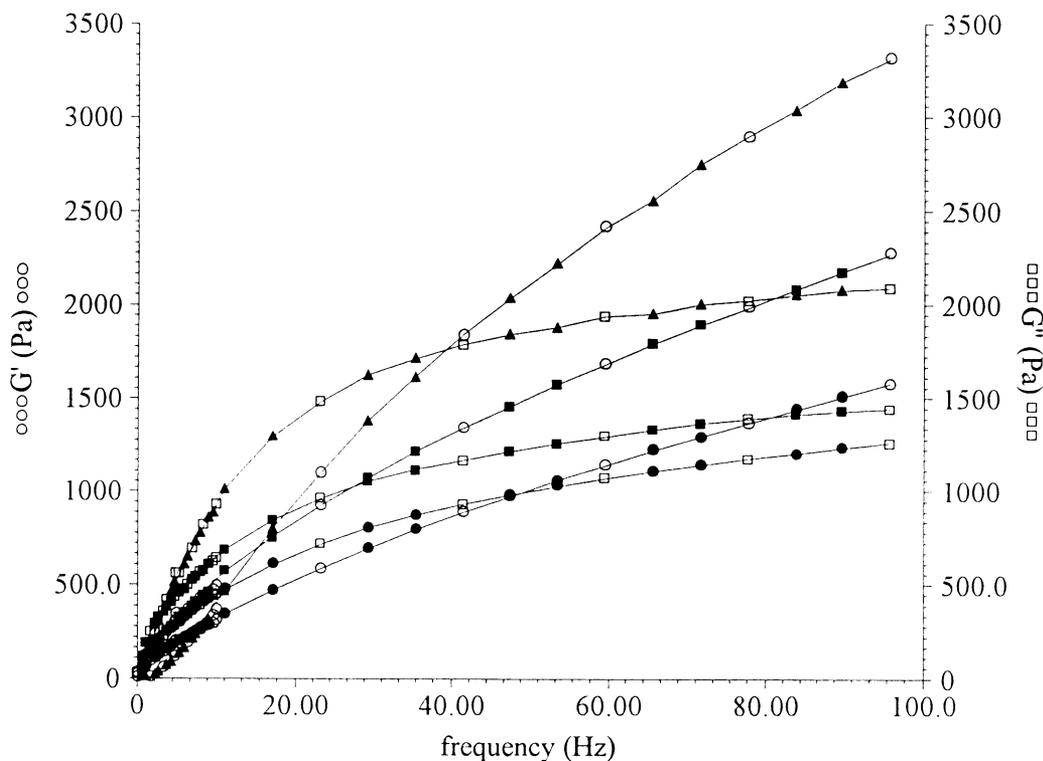


Figure 8: Dynamic moduli of latex with 5.0% thickener at all shear rates

● zero shear    ■ 1 sec<sup>-1</sup>    ▲ 10 sec<sup>-1</sup>  
 ○ storage modulus    □ loss modulus



# SUSPENSIONS COLLOIDALES CONCENTRÉES INFLUENCE DE LA TAILLE ET DE LA CONCENTRATION EN ELECTROLYTE SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

B. Dumont, C. Graillat, A. Guyot, J. Guillot\*, I.M. Krieger\*\*

\* LCPP/CNRS BP 24- 69390 Vernaison.

\*\* Case Western reserve University, Cleveland, Ohio, USA.

**Résumé.** On a étudié le comportement rhéologique de latex polystyrène à stabilisation électrostatique, de taille de particule comprise entre 50 et 175 nm. Les mesures rhéologiques sont effectuées avec un rhéomètre V10 Suck, fonctionnant sur le principe de la déformation imposée avec un système de mesure Couette (cylindres coaxiaux), en mode écoulement et oscillation.

On a pu montrer que suivant la taille et la quantité de sel ajouté les latex ont un comportement plastique, pseudoplastique ou newtonien. Outre les variations de viscosité en fonction de la fraction volumique, pour des valeurs élevées de celle-ci, on a étudié les variations du seuil de contrainte et du module élastique  $G'$ .

**Abstract.** This work concerns the rheological behavior of polystyrene latex when one varies two parameters : the size of the particle and the electrolyte content. Polystyrene latexes of different sizes (50-100-175 nm) were synthetized in batch; they were characterized in size and in surface charge density, and they were neutralized with NaOH. The rheological measurements were carried out with a Suck V10 rheometer.

To be in the "plateau "regime, where the electroviscous effects are screened and the viscosity constant, one adds a salt (NaCl) so that the ratio  $R$  ( $C_{\text{electrolyte}}/C_{\text{counterions}}$ ) will be between 1 and 5. For the latexes of differing sizes, one observes first a drop in viscosity on adding electrolyte, because of screening by the counterion, then a plateau at low viscosity (hard-sphere regime).

Mots clé: rhéologie suspensions concentrées; influence concentration électrolyte.

## I Introduction

Les dispersions solide liquide(1), parmi lesquelles se classent en particulier les colloïdes polymères, trouvent des applications aussi bien dans le domaine industriel: agroalimentaire, peintures, cosmétiques, tests médicaux... que dans celui de la recherche appliquée ou fondamentale. On dispose maintenant de colloïdes modèles qui permettent de modéliser le comportement rhéologique des latex et d'obtenir des relations entre la synthèse et les propriétés de ceux-ci.

Ces suspensions, suivant leur concentration (2, 3, 4, 5), peuvent se présenter sous différents aspects : liquides de plus ou moins grande viscosité, gel viscoélastique ("soft solid") (6) ou encore pâte plastique, caractérisée par l'existence d'un seuil de contrainte (7). Elles peuvent être faiblement floculées ou coagulées, avec formation d'agrégats plus ou moins compacts.

La rhéologie des suspensions est déterminée par la balance de trois paramètres : diffusion brownienne, interactions hydrodynamiques représentées par le nombre de Péclet, et les forces interparticulaires. Les interactions qui doivent être prises en compte pour la compréhension des mécanismes de stabilité peuvent être de différents types : effets de double couche, répulsifs ou attractifs, effets stériques principalement dûs à des polymères adsorbés, effets attractifs de Van der Waals. Toutes ces interactions plus ou moins importantes sont déterminées essentiellement par la fraction volumique, la taille des particules, la force ionique du milieu.... Dans le cas des systèmes de particules chargées on observe des effets électrovisqueux, primaire et surtout secondaire, se traduisant par une augmentation de viscosité due à l'augmentation du rayon effectif de la particule

L'objectif de ce travail est l'étude du comportement rhéologique de latex polystyrène bien caractérisés en taille, entre 50 et 175 nm, et en densité de charge superficielle, jusqu'à 2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Pour être dans la région de plateau où les effets électrovisqueux sont écrantés et la viscosité constante, on ajoute un sel monovalent NaCl de sorte que le rapport  $R = C \text{ électrolyte}/C \text{ contre-ions}$  soit compris entre 1 et 5. Après la mise en évidence de l'existence éventuelle d'un seuil de contrainte et l'établissement d'une loi de comportement (8) (Ostwald, Casson...), on suivra les variations du module complexe de cisaillement  $G^*$  et en particulier celles de la composante élastique  $G'$

## II Processus expérimental.

### Synthèse et caractérisation des latex

Les latex sont synthétisés en batch à 70°C en présence d'un émulsifiant anionique SDS ou zwitterionique NC12 suivant la taille désirée; l'utilisation de ce dernier type d'émulsifiant permettra d'obtenir des latex de très petite taille et de plus très monodisperse en distribution. Le système amorceur peut être, suivant la densité superficielle de charge  $d$  :

- un mélange de persulfate de potassium et d'un amorceur azoïque (faible densité de charge)

- le persulfate de potassium seul ( $d$  voisin de  $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )

- le mélange persulfate de potassium + métabisulfite de sodium pour augmenter la densité de charge superficielle.

Un exemple de formulation est le suivant :

eau (g)	900
styrène(g)	92
émulsifiant NC12 (g)	11
amorceur $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (g)	0,75

La vitesse d'agitation est de 250 tours/minute.

Les latex sont lavés, généralement sur résines échangeuses d'ions, dosés par la méthode conductimétrique puis neutralisés par NaOH. On ajoute ensuite NaCl de manière à ce que la valeur de  $R = \text{concentration en électrolyte} / \text{concentration en contre-ions}$  soit comprise entre 1 et 5. Des taux de solide de 20% ont pu être obtenus, valeur à laquelle ont été faites les comparaisons de viscosité.

Dans le cas des latex préparés avec un émulsifiant zwitterionique, la dialyse simple ou contre le dodécylsulfate ne permet pas de le retirer complètement.

La taille des latex est mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DDL) et par microscopie électronique à transmission (MET); cette dernière méthode donne aussi la polydispersité en taille.

### Comportement rhéologique

L'appareil utilisé est un rhéomètre V10 Suck fonctionnant sur le principe de la déformation imposée, équipé d'une cellule de Couette à cylindres coaxiaux, ou Mooney-Ewart, en mode écoulement et oscillation. Dans ce dernier cas on fait d'abord à une fréquence déterminée un balayage en déformation pour déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire. On effectuera ensuite un balayage en fréquence, et l'on suivra les variations des composantes élastique  $G'$  et visqueuse  $G''$  du module complexe de cisaillement, ainsi que celles de l'angle de perte  $\delta$  caractérisant les interactions entre les particules.

### III Résultats. Discussion.

#### 1-Caractéristiques des latex étudiés :

Diamètre des particules (DDL) (nm)	Densité de charge superficielle ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
57	0,6
108	0,75
175	0,2

#### 2-Rhéologie

a-A partir des courbes d'écoulement on a pu montrer l'existence d'un seuil d'écoulement pour des latex de petite taille (50 nm), désionisés ou neutralisés partiellement ou totalement; lorsqu'on ajoute du sel ( $R > 2$ ), on obtient très rapidement la floculation du latex.

Pour un latex de 108 nm - 20% taux de solide, on observe une évolution de la loi de comportement suivant la quantité de sel ajouté : là encore existe d'un seuil de contrainte jusqu'à la neutralisation, la loi de Casson s'appliquant généralement avec un bon coefficient de corrélation; pour les latex additionnés de sel, on observe d'abord que la loi d'Ostwald s'applique pour  $R = 2$ , puis le comportement est newtonien ( $R=5$ ). (Fig. 1)

Pour la fraction volumique choisie ( $\Phi = 0,2$ ), on tend vers une viscosité newtonienne constante à tous les gradients de vitesse quand on ajoute l'électrolyte; en fait l'effet électrovisqueux devient négligeable dès que le rapport  $R$  dépasse 1. (Fig. 2)

#### b- Régime oscillant.

A partir du diagramme à fréquence fixe, on déterminera les valeurs du seuil de contrainte en prenant la valeur de  $\tau_{\max}$  correspondant à une valeur de  $\delta$  différente de zéro (début de l'écoulement) Pour un latex de 57 nm, 20% taux de solide, on trouve une valeur comparable à celle qui est obtenue à partir de la courbe en écoulement. ( $\tau = 5 \text{ Pa}$ ). (Fig. 3)

Pour une valeur de la déformation fixée à 1%, on est dans la zone de déformation dans laquelle les lois de la viscoélasticité linéaire s'appliquent. On fait varier la fréquence  $\omega$  entre  $10^{-1}$  et  $10^2 \text{ rad. s}^{-1}$  et l'on suit en particulier la variation de la composante élastique  $G'$ . Pour des latex de grande taille (165-175 nm) on a tracé la courbe de variation de  $G'$  en fonction de la fraction volumique, et l'on remarque qu'une loi puissance du type  $G' = K\Phi^n$  s'applique. (Fig. 4)

## Résumé. Conclusion.

Dans ce travail on a montré que les latex polystyrène ont un comportement différent suivant la taille et la quantité de sel ajouté. Pour un latex de taille intermédiaire (108nm), l'ajout de sel augmente la force ionique, on passe d'un comportement plastique à un comportement newtonien.

Par contre pour des petites particules, les latex désionisés, qui se présentent sous forme de gel élastique, présentent une composante élastique  $G'$  du module de cisaillement et un seuil de contrainte  $\tau_s$  relativement élevés ( $\tau_s$  de l'ordre de 20 Pa pour un latex polystyrène 57 nm (diamètre des particules), 20% de taux de solide). Quand on ajoute du sel au latex neutralisé, on atteint rapidement la concentration critique de coagulation (C.C.C).

Des travaux récents de A. Ponton et D. Quemada (10) montrent que les mesures de viscosité non newtonienne de suspensions colloïdales peuvent être analysées en termes d'un potentiel effectif d'interaction proposé par Buscall (11). Ce dernier auteur propose, en considérant la compétition entre les énergies associées aux forces de cisaillement et au mouvement brownien, une relation de la forme:  $V_{\text{eff}}(a_{\text{eff}}) \approx kT + \sigma a_{\text{eff}}^3/C$  entre la contrainte de cisaillement  $\sigma$  et le potentiel effectif. ( $k$  constante de Boltzmann,  $T$  température et  $C$  constante phénoménologique). Une relation de ce type devrait pouvoir être appliquée aux latex polystyrène à basse concentration en électrolyte.

## Références

- 1-D. de kee and C.F. Chan Man Fong, Polym. Eng. and Sci., **34** n°5, (1994)
- 2-H. Kanai; R.C. Navarette, G.W. Macosko and L.E. Sriver, Rheol. Acta **31**, 333 (1992)
- 3-J.F. Brady, Chem. Physics, **99** (1), 567, (1993)
- 4-N.J. Wagner and R. Klein, Colloid and Polymer Sci., **269**, 295 (1991)
- 5-H.L. Laun and R.Bung, J. Rheol. **36** (4), 743 (1992)
- 6-K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt and O. Kramer, Makromol. Chem., Macromol. Symp. **76**, 49 (1993)
- 7-H.A. Barnes, Theor. and App. Rheol. Proc. XIth Int. congress of Rheology, Elsevier Publisher 1992.
- 8-G.G. Philippov, A.I. Gorbunov and V.N. Kestelman, J.A.P.S. **49**, 1589 (1993)
- 9-I.M. Krieger and M. Eguiluz, Trans of the Soc. of Rheology, **20** 1, 29 (1976)
- 10-A. Ponton and D. Quemada, Progr. Colloid Polym Sci. **98**, 103 (1995)
- 11- R. Buscall Proc XIth Congr on Rheology, Brussels, Belgium 591 (1992)

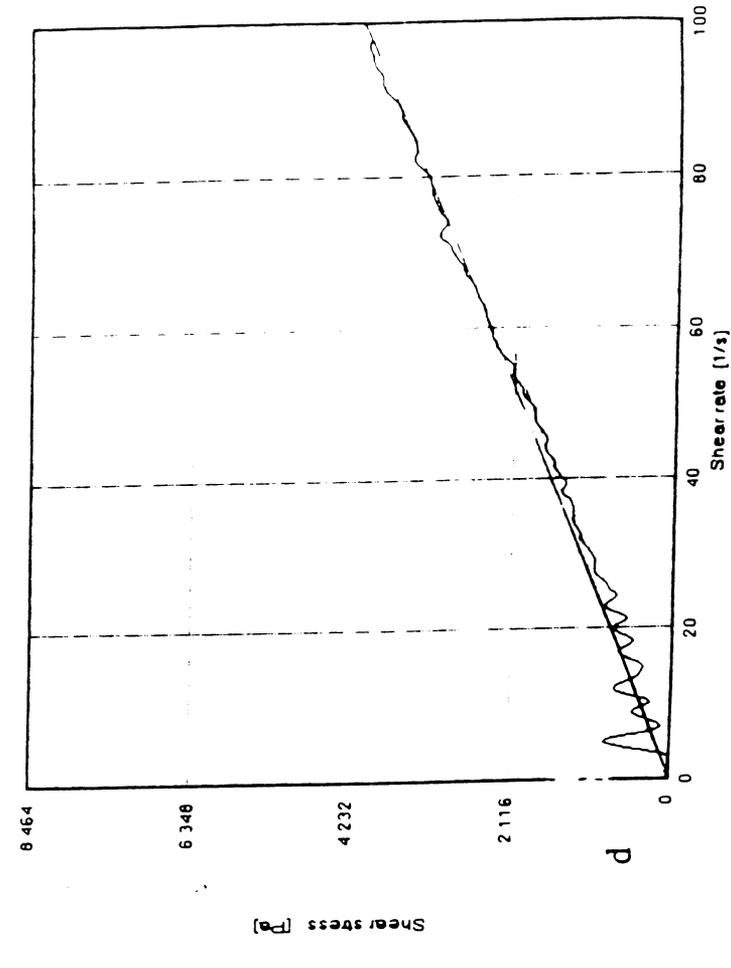
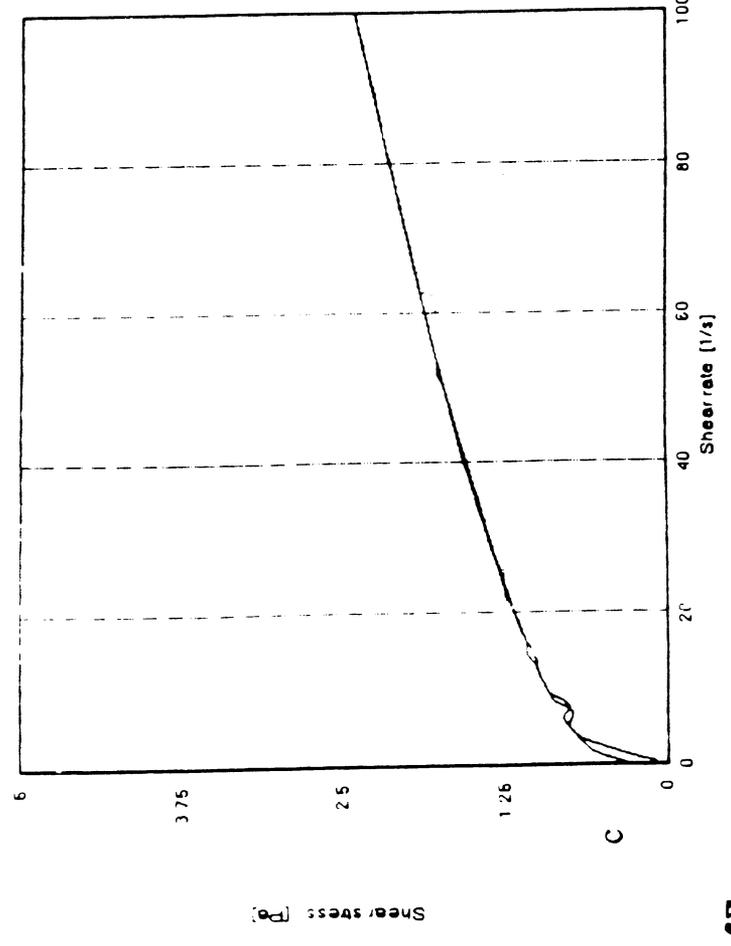
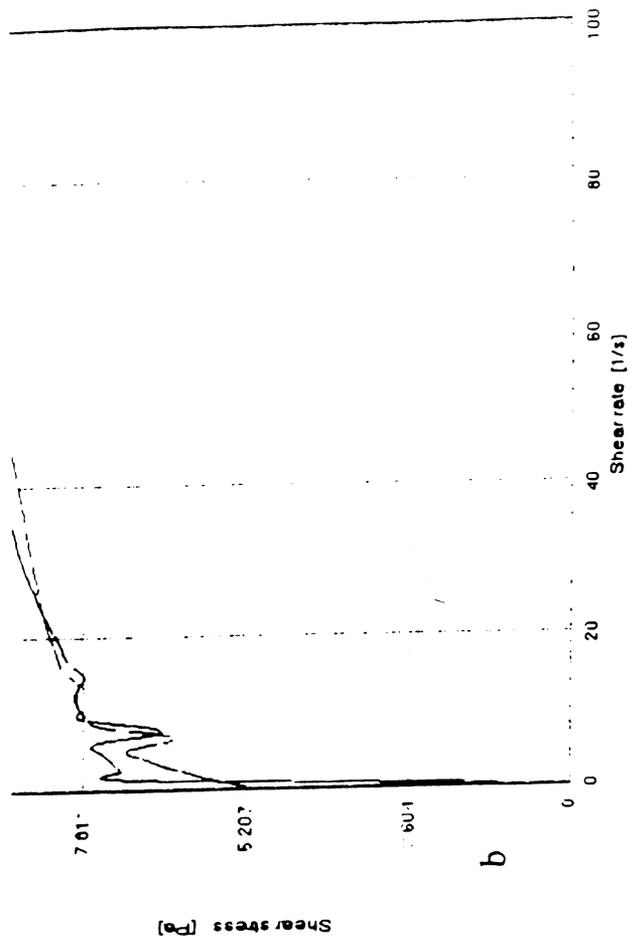
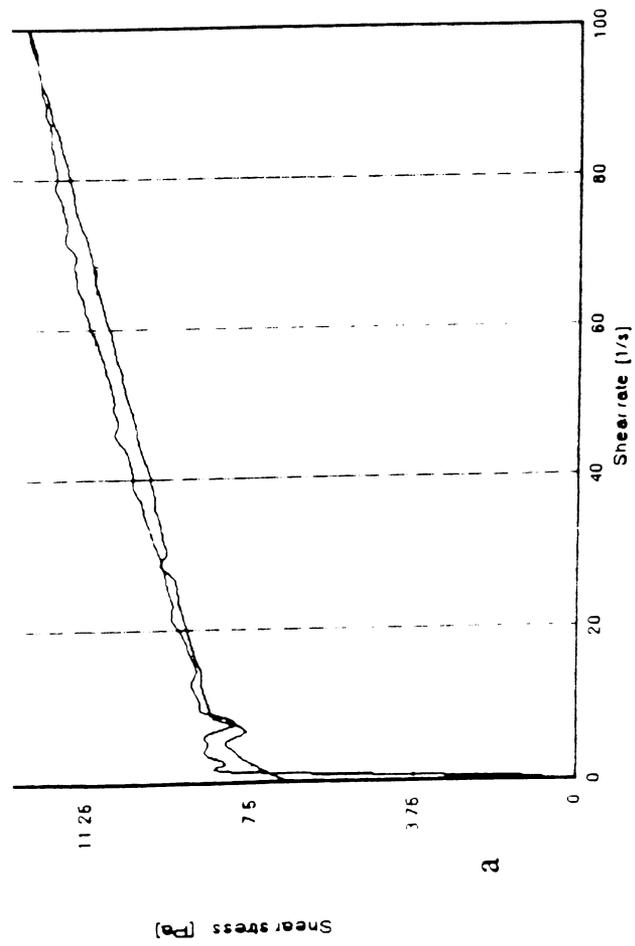


Fig.1 Latex Polystyrène : Courbes contrainte (Pa)-grad.vitesse de cisaillement  
 a b c d : 20% taux de solide  $R=0.5$   $R=1$   $R=2$   $R=5$

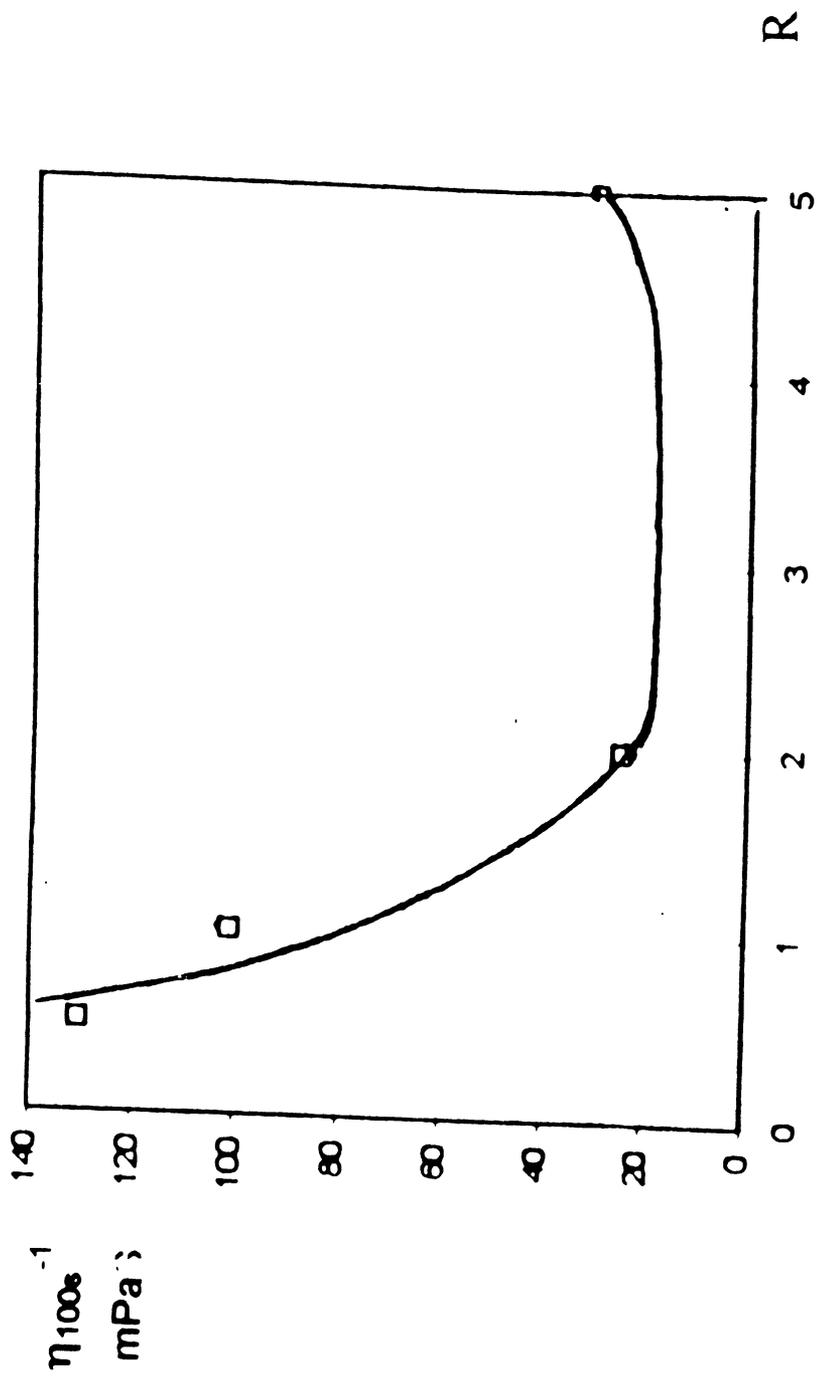
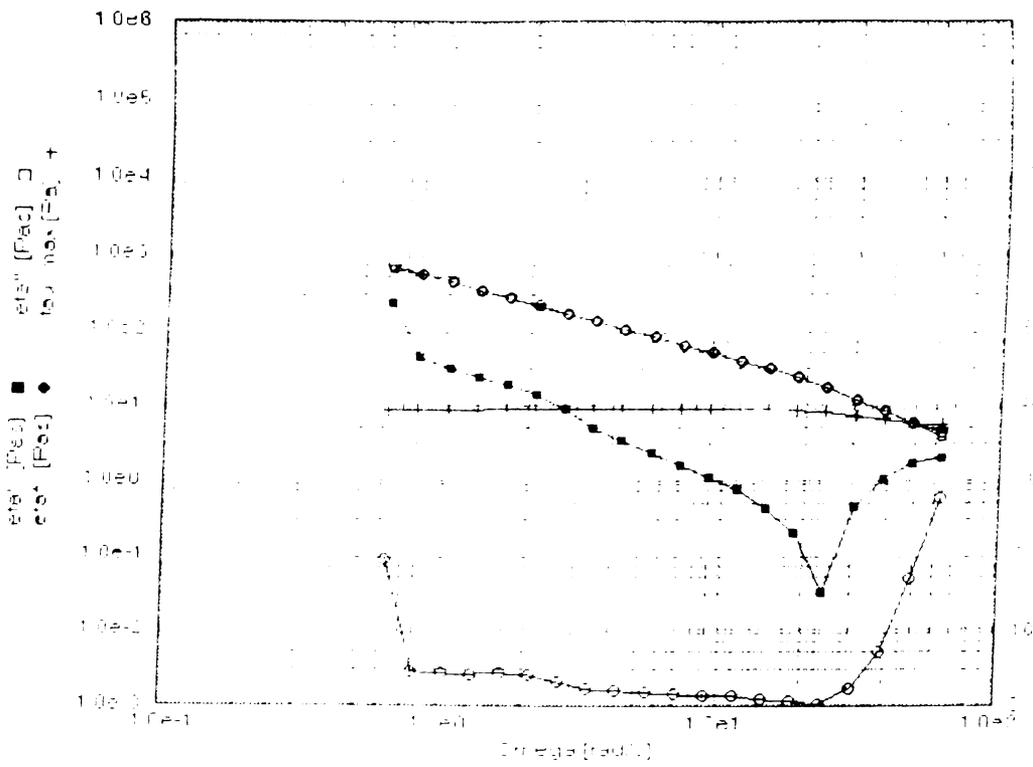


Fig.2 Latex polystyrène 108nm Variation de la viscosité  $\eta_{100s}^{-1}$  en fonction du rapport concentration en électrolyte / concentration en contre ion ( 20% taux de solide)



Omega [rad/s] 1 000

Temp [°C] 21 0

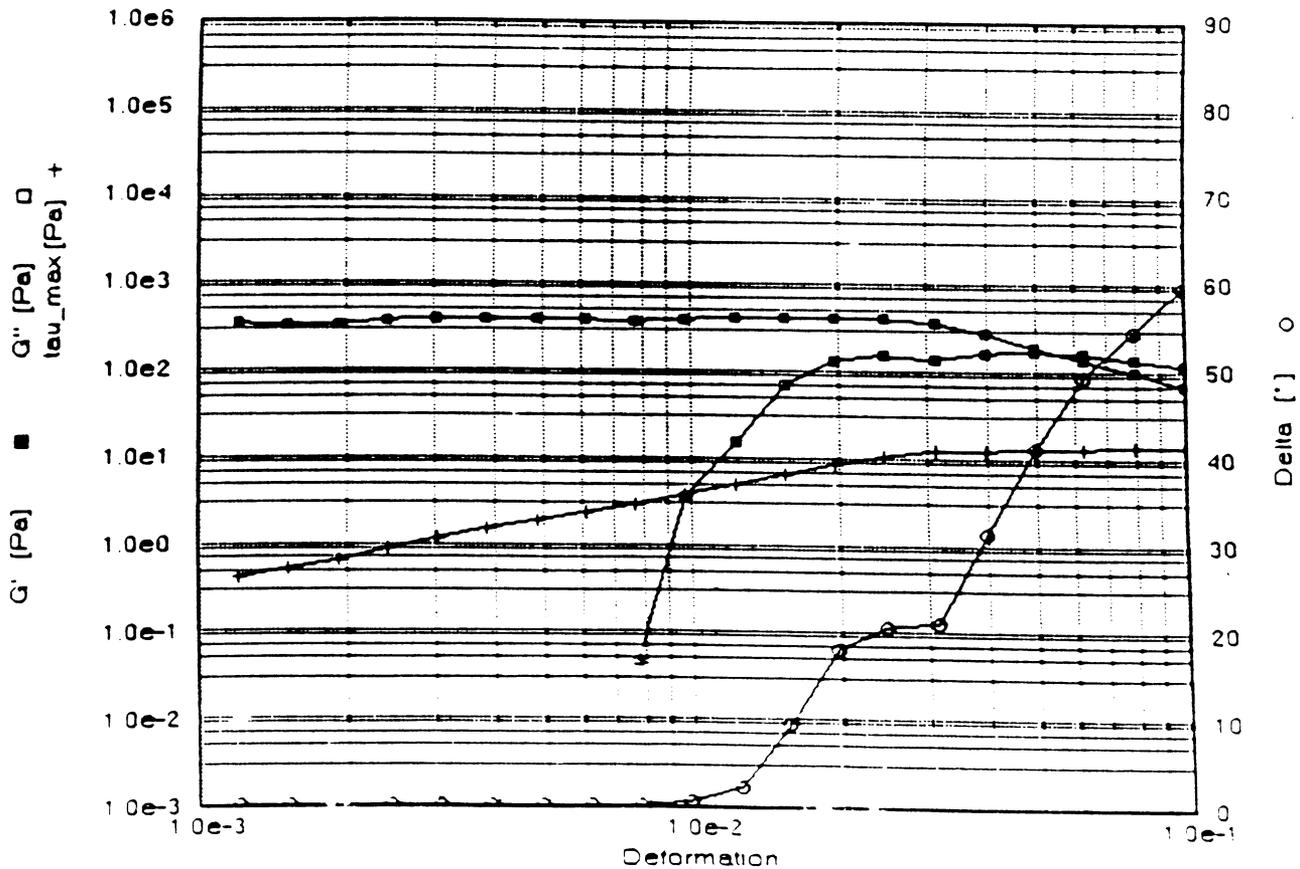


Fig. 3 Latex Polystyrène 57 nm 20% taux de solide, neutralisé

Variations des composantes  $G'$ ,  $G''$  du module de cisaillement, de l'angle de perte  $\delta$  et de la contrainte maximum  $\tau_{max}$  en fonction de la déformation (fréquence 1 rad./s). (En bas)

Variations de  $\eta'$ ,  $\eta''$ ,  $\delta$ ,  $\tau_{max}$  en fonction de la fréquence (1% de déformation) (En haut)

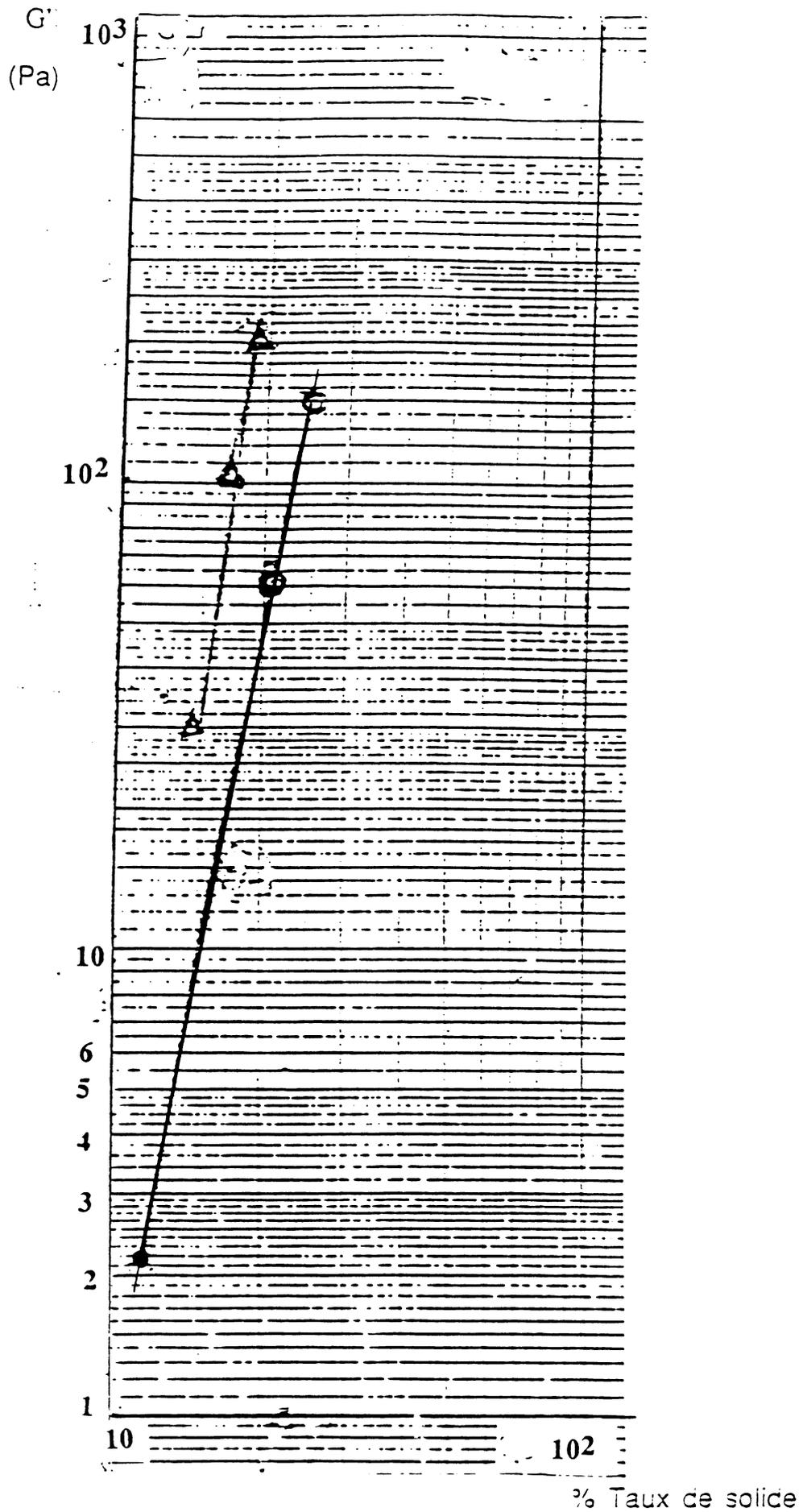


Fig. 4 latex Polysyrène. Variations de  $G'$  ( Pa) en fonction du taux de solide.  $\circ$  175 nm 0.2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$   $\triangle$  165 nm 1.8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



## IDENTIFICATION DES CONSTANTES ELASTIQUES DU BOIS JUVENILE DE PIN MARITIME

Patrick Lac, Jean-François Dumail  
Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux  
(CNRS/INRA/Université Bordeaux I)  
Domaine de l'Hermitage BP10 33610 Cestas Gazinet

Résumé : On étudie le problème d'identification des constantes élastiques d'un matériau orthotrope cylindrique à partir d'essais de compression et de cisaillement réalisés sur une éprouvette cubique de faible encombrement. La fonction écart utilisée porte sur des extensions, mesurées et calculées par éléments finis, entre un centre et des points de mesure sur les faces du cube. Trois essais de compression et trois essais de cisaillement sont traités simultanément. La minimisation est effectuée par l'algorithme quasi newtonien BFGS. Le gradient de la fonction objectif est calculé semi-analytiquement. Des exemples numériques reposant sur des mesures expérimentales fictives montrent que l'identification de sept constantes, sur neuf souhaitées, est tout à fait correcte.

Abstract : The aim of this work is to identify the nine independent elastic stiffness parameters of a cylindric orthotropic material from compression and shear tests performed on small cubic specimen. The deviation function is built from the extensions of different points chosen on each faces of the specimen, with respect to the center of the corresponding face. Extensions are measured and calculated through a finite element method. Three compression tests and three shear tests are analyzed simultaneously. The minimum of the deviation function is found with the quasi newtonian algorithm BFGS. The gradient of the objective function is calculated with a semi-analytical method. Numerical examples based on fictive experimental measurements indicate that the identification of 7 on the 9 expected constants, is accurate.

Mots clé: Elasticité, orthotropie cylindrique, moindre carrés, éléments finis, algorithme BFGS.

## Introduction

Le bois juvénile est le bois formé durant les premières années de croissance cambiale d'un verticille donné. Ce terme est réservé aux cernes proches de la moelle qui se différencient de ceux proches de l'écorce, désignés comme bois adulte, lorsque la section étudiée comporte un nombre de cernes suffisant. Ce concept est principalement utilisé pour traduire l'évolution des propriétés du matériau bois, dans une hypothèse de diminution du taux de rotation des plantations.

Rechercher tous les termes de la loi de comportement élastique est une approche relativement originale dans le cadre d'une étude sur le bois juvénile, pour lequel on mesure le plus souvent les seuls module d'élasticité (MOE) et module de rupture (MOR) dans la direction longitudinale, du fait de l'importance de ces propriétés dans la construction bois. La connaissance de la matrice des rigidités [C] est néanmoins très intéressante à plusieurs égards. Premièrement, d'un point de vue fondamental, il est intéressant d'évaluer l'effet du changement de la structure anatomique observé dans cette zone sur la valeur des différents termes de [C] et sur les coefficients d'anisotropie. Deuxièmement, la connaissance de cette matrice est indispensable à la réalisation des modèles numériques actuellement développés pour comprendre les problèmes de séchage et d'usinage du bois juvénile. Elle semble également nécessaire à la réalisation d'études plus complètes sur le bois juvénile dans les différents domaines de la rhéologie du bois (mécanique de la rupture, comportement différé, ...).

La détermination des termes de [C] se fait habituellement à partir d'essais statiquement déterminés, par l'application d'un champ de contrainte connu et la mesure des déformations induites. Parmi les diverses méthodes qui sont utilisées pour le matériau bois, il en est une qui permet de déterminer tous les termes de la matrice à partir d'essais de compression et de cisaillement sur une seule éprouvette cubique : la méthode du cube unique. Cette méthode est particulièrement intéressante dans le cadre de notre étude sur le bois juvénile. Elle permet, en effet, de réaliser sur une seule et même éprouvette tous les essais nécessaires, ceci en restant dans la zone juvénile du fait des faibles dimensions de l'échantillon choisi. Elle n'est cependant pas applicable directement au bois juvénile puisque du fait de la forte courbure des cernes et de la variation radiale des propriétés les essais sont statiquement indéterminés.

Afin de résoudre ce problème, nous proposons l'application d'une procédure d'identification et démontrons la faisabilité de la démarche à partir d'une expérimentation numérique.

## Matériels et méthodes

### *A - Comportement mécanique du bois juvénile*

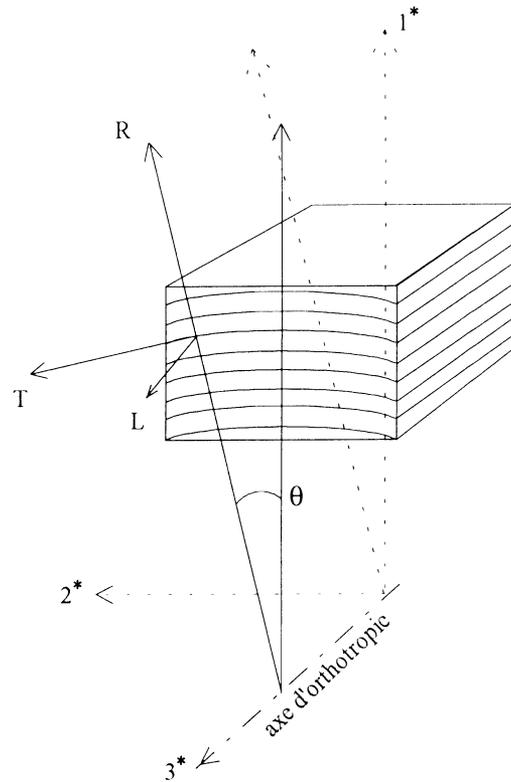
Les travaux présentés ci-dessous se limitent à la recherche d'une matrice [C] moyenne dans la zone juvénile, c'est à dire que des deux particularités importantes du bois juvénile, seule la courbure des cernes est considérée. Un modèle permettant de prendre en compte la variation des propriétés du matériau avec la distance à la moelle est en cours de développement au LRBB. Le bois juvénile est donc considéré comme un matériau orthotrope cylindrique. Son comportement est décrit par neuf constantes élastiques indépendantes à déterminer dans le repère matériel associé  $\vec{R}, \vec{T}, \vec{L}$ . L'expression de cette

loi de comportement est différente dans un repère géométrique  $\vec{1}^*, \vec{2}^*, \vec{3}^*$  lié à l'éprouvette.

En considérant la direction  $3^*$  confondue avec le fil en tout point, le passage d'un repère à l'autre se limite à une rotation d'angle  $\theta$  autour de  $3^*$  (Figure 1). Le comportement du matériau s'exprime alors en chaque point du cube, dans le repère géométrique  $\vec{1}^*, \vec{2}^*, \vec{3}^*$  par la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} C_{11}^* & C_{12}^* & C_{13}^* & 0 & 0 & C_{16}^* \\ C_{21}^* & C_{22}^* & C_{23}^* & 0 & 0 & C_{26}^* \\ C_{31}^* & C_{32}^* & C_{33}^* & 0 & 0 & C_{36}^* \\ 0 & 0 & 0 & C_{44}^* & C_{45}^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{54}^* & C_{55}^* & 0 \\ C_{61}^* & C_{62}^* & C_{63}^* & 0 & 0 & C_{66}^* \end{bmatrix}$$

Le calcul de l'angle  $\theta$  en tout point du cube est subordonné à l'introduction de la notion d'axe d'orthotropie. La définition de cet axe permet de tenir compte précisément du débit de la pièce, mais également de sa position dans la grume par l'intermédiaire du calcul du rayon au point courant. Ce calcul se fait simplement à partir de l'équation de l'axe d'orthotropie et des coordonnées du point courant. Notons que dans le cas du bois, l'axe d'orthotropie est confondu avec la moelle (Figure 1).



**Figure 1 :** Rotation du repère matériel dans le plan  $\vec{1}^*, \vec{2}^*$  et définition de l'axe d'orthotropie.

### *B - Méthode du cube unique appliquée au bois juvénile*

Le principe de la méthode du cube unique, mise au point par SEICHEPINE (1980), est de réaliser plusieurs essais de compression et de cisaillement sur une seule et même éprouvette cubique ( $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ ) en réalisant des rotations successives de celle-ci. Les faibles dimensions de l'éprouvette et la difficulté de réaliser correctement les essais préconisés nécessite qu'une attention particulière soit apportée aux conditions expérimentales.

Le principe de rotations successives permet de réaliser trois essais de compression et six essais de cisaillement par éprouvette, dans les trois directions  $\vec{1}^*, \vec{2}^*, \vec{3}^*$  du repère géométrique. Si l'on choisi de négliger la courbure des cernes, hypothèse d'orthotropie cartésienne, la mesure des déformations, sur les quatre faces libres lors de chaque essai de compression permet alors de déduire directement les termes  $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}$  de la matrice des rigidités. Dans le cas des essais de cisaillement, les mesures sur les deux faces libres permettent de déduire les termes  $C_{44}, C_{55}, C_{66}$ .

Lorsque la courbure des cernes est importante, comme c'est le cas pour le bois juvénile, la déduction directe des termes de  $[C]$  n'est plus possible. Les essais de la méthode du cube unique sont statiquement indéterminés. Dans le cas, par exemple, d'une simulation de compression dans la direction  $\bar{1}^*$ , on constate que dans une zone d'environ 60 mm autour de la moelle les hypothèses d'homogénéité et d'uniaxialité du champ de contraintes ne sont pas admissibles et que la contrainte appliquée au centre de la face RT est environ 15% supérieure à celle attendue.

### *C - Procédure d'identification*

Pour permettre l'utilisation des mesures recueillies à partir de cette méthode, nous proposons donc l'utilisation d'une procédure d'identification des constantes élastiques à partir de simulations numériques par éléments finis. Cette démarche nous permet de limiter les hypothèses associées aux essais mis en oeuvre, à la seule hypothèse de frottement nul à l'interface plateau-éprouvette. Dans une évolution future, il pourrait évidemment être possible de prendre en compte un coefficient de frottement différent de zéro.

La méthode consiste à annuler la différence entre le champ des déplacements expérimental  $U^*$ , dont nous mesurons la valeur aux  $N_{ptex}$  points de mesure, et le champ des déplacements  $U$  calculé par éléments finis aux mêmes points. Notons qu'un point de mesure fait référence à la fois à une position géométrique sur l'éprouvette et à un type d'essai.

Cet énoncé se traduit par la construction d'une fonction coût  $J$ , que l'on cherche à minimiser en agissant sur les composantes  $C_{ij}$  de la matrice des rigidités.

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{ptex}} (U_i - U_i^*)^2$$

La minimisation de  $J$  est réalisée à partir de la méthode quasi-newtonienne BFGS qui constitue, dans le cadre de notre application, un compromis intéressant entre les méthodes du gradient et la méthode de Newton (ROUX, 1984). On notera désormais  $C_j$  les variables d'optimisation de manière générale, plutôt que  $C_{ij}$ . La correspondance entre  $C_j$  et  $C_{ij}$  n'est nécessaire qu'au niveau de la programmation et ne sera pas précisée.

### *C1 - Modélisation de l'éprouvette et des essais*

Les essais modélisés sont trois essais de compression, dans les trois directions d'orthotropie, et trois essais de cisaillement correspondant au cisaillement des plans RT, TL et LR. Cette description suppose que la force est dirigée dans la direction indiquée par la première lettre du plan. Par exemple, le cisaillement du plan RT est consécutif à un effort exercé dans la direction radiale. Les trois essais de cisaillement ont été choisis parmi les six possibles, de façon à ce que chacun des termes  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$ , soit représenté par un essai. L'essai dans le plan RT met en évidence  $C_{55}$ . Les essais dans les plans TL et LR favorisent la mesure de  $C_{66}$  et  $C_{44}$ .

Dans le code de calcul que nous avons développé les six essais sont simulés sur le même maillage éléments finis ; seuls changent les conditions limites, les sollicitations et les liaisons des déplacements nodaux sur les faces où est exercée la sollicitation. Ce choix permet de traiter quasi-parallèlement les six essais : dès qu'une matrice élémentaire est calculée elle est assemblée dans les six matrices de rigidités globales. Notons cependant qu'aucune

considération de symétrie ne peut être prise en compte du fait de cette organisation du programme.

### C2 - BFGS

Un algorithme général d'optimisation non linéaire engendre une séquence de points selon le schéma

$$C^{k+1} = C^k + \tau^k Z^k$$

$Z^k$  est une direction de recherche,  $\tau^k$  est le pas de progression le long de  $Z^k$ . Les divers algorithmes disponibles diffèrent par la manière dont ils construisent la direction de recherche.

L'algorithme BFGS, utilisé pour déterminer la direction de recherche  $Z^k$  est basé sur la détermination d'une matrice  $H^k$  définie positive.  $H^k$  est une approximation de l'inverse du Hessien de la fonction coût  $J$ .

$$Z^k = -H^k g^k$$

$g^k$  est le gradient de la fonction objectif en  $C^k$  soit  $g^k = \nabla_c J(C^k)$ .  $C^k$  est le vecteur contenant les variables  $C_j$  à l'itération  $k$ .

La matrice  $H$  est initialisée par l'utilisateur, souvent à la matrice identité, puis  $H^k$  est modifiée à chaque itération de l'algorithme général afin d'obtenir  $H^{k+1}$  et de calculer la nouvelle direction de recherche  $Z^{k+1}$ . La formule de correction s'écrit :

$$H^{k+1} = H^k + \Delta^k$$

C'est cette formule de correction qui différencie les méthodes à métrique variable DFP, où la correction est de rang 1, et BFGS, où la correction est de rang 2.

Pour BFGS, la matrice  $\Delta^k$  peut être formulée ainsi :

$$\Delta^k = \left(1 + \frac{(\gamma^k)^T H^k \gamma^k}{(\delta^k)^T \gamma^k}\right) * \frac{\delta^k (\delta^k)^T}{(\delta^k)^T \gamma^k} - \frac{\delta^k (\gamma^k)^T H^k + H^k \gamma^k (\delta^k)^T}{(\delta^k)^T \gamma^k}$$

avec  $\delta^k = C^{k+1} - C^k$  et  $\gamma^k = g^{k+1} - g^k$

Notons que la convergence globale de cet algorithme n'a été démontrée que dans le cas d'une fonction quadratique définie positive.

Pour le calcul du pas de progression le long de  $Z^k$  un algorithme dit économique a été utilisé. Un pas est calculé qui n'est pas optimum mais qui satisfait aux règles de GOLDSTEIN (MINOUX, 1983) de diminution de la fonction objectif et de conservation de la définie positivité de la matrice  $H$

### C3 - Calcul des sensibilités

L'algorithme BFGS utilise le gradient  $g$  de la fonction coût  $J$  pour calculer la nouvelle direction de recherche  $Z^k$ .

$$g_j = \frac{\partial J}{\partial C_j} = \sum_{i=1}^{N_{ptex}} (U_i - U_i^*) \frac{\partial U_i}{\partial C_j} \quad (j=1,9)$$

Les dérivées  $\frac{\partial U_i}{\partial C_j}$  ( $i=1, N_{ptex}$ ) sont extraites des six gradients des déplacements nodaux  $\nabla_c q$  auxquels on accède par dérivation des équations d'équilibre.

$$Kq = F \Rightarrow K \frac{\partial q}{\partial C_j} = - \frac{\partial K}{\partial C_j} q$$

[K] est la matrice de rigidité globale de la structure. Elle est obtenue par assemblage des matrices élémentaires  $k^e$ .

$$\text{Si } \varepsilon^e = Bq^e \text{ et } \sigma^e = C\varepsilon^e$$

$$k^e = \int_v B^T C B dv \quad \text{et} \quad K = \sum_e A^{eT} k^e A^e$$

[B] contient les dérivées des fonctions d'interpolations de l'élément, [A] correspond à la matrice des connectivités de l'élément, et [C] est la matrice des rigidités du matériau. Ainsi ce sont 54 systèmes linéaires qui doivent être résolus pour calculer le gradient  $\nabla_c U$  dont on déduit  $g = \nabla_c J$ . A ce volume de calcul déjà important il faut ajouter celui nécessaire à la constitution des seconds membres.

Les dérivées de la matrice [K] sont obtenues par l'assemblage des dérivées des matrices élémentaires  $k^e$ . En effet :

$$\frac{\partial k^e}{\partial C_j} = \int_v B^T \frac{\partial C}{\partial C_j} B dv \quad \text{et} \quad \frac{\partial K}{\partial C_j} = \sum_e A^{eT} \frac{\partial k^e}{\partial C_j} A^e$$

Les  $\frac{\partial C}{\partial C_j}$  sont les dérivées par rapport aux  $C_j$  de la matrice des rigidités C. Les neuf variables étant indépendantes les dérivées  $\partial C / \partial C_j$  sont donc des matrices 9\*9 constantes où seul le terme correspondant à  $C_j$  est non nul et égal à 1. Il en résulte que les 54 matrices  $\frac{\partial K}{\partial C_j}$  sont indépendantes du point  $C^k$ , elles sont donc calculées avant d'entrer dans la procédure d'optimisation et stockées sur disque.

## Résultats

Les essais numériques présentés ci-dessous sont réalisés avec un maillage de l'éprouvette en 64 éléments briques à 20 noeuds et 27 points d'intégration. Les résultats permettent de soutenir l'hypothèse de départ selon laquelle les composantes  $C_j$  optimisées correspondent aux propriétés  $C_{ij}$  du matériau sur lequel ont été réalisées les mesures expérimentales lorsque le minimum de J est atteint. Ceci n'est pas a priori évident puisqu'aucun élément ne nous permet d'affirmer que J est une fonction convexe des  $C_{ij}$ . Le principe de la validation numérique est de suivre l'évolution de la fonction objectif et des variables à optimiser, lorsque, partant d'un point de départ quelconque mais admissible au sens où la matrice de

rigidité globale est définie positive, on cherche à retrouver un point idéal prédéfini. Comme pour ce point idéal, il est possible de calculer numériquement les valeurs des déplacements aux points de mesure choisis, on peut créer de "fausses mesures expérimentales". Ce point idéal correspond pour cette étude à la matrice de rigidité du pin maritime adulte.

Afin d'illustrer notre propos, nous présentons deux simulations réalisées avec l'algorithme BFGS associé à la règle de GOLDSTEIN (Figure 2 et 3, Tableau 1). Dans ce cas, nous avons adopté une fonction objectif particulière exprimée à partir d'extensions mesurées entre un centre o et un point de mesure i Soit :

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{ptex}} (\epsilon_i - \epsilon_i^*)^2$$

$\epsilon_i^*$ : extension mesurée du segment  $[o,i]$ ,

$\epsilon_i$ : extension calculée du segment  $[o,i]$ ,

$$\text{avec } \epsilon_i = \sqrt{\sum_{p=1}^3 (X_{ip} + U_{ip} - X_{op} - U_{op})^2} - \sqrt{\sum_{p=1}^3 (X_{ip} - X_{op})^2}$$

$X_{ip}$ : coordonnées du noeud i avant déformation,

$X_{op}$ : coordonnées du centre o avant déformation,

$U_{ip}$ : composantes du déplacement du noeud i,

$U_{op}$ : composantes du déplacement du centre o.

Trois points de mesures ont été choisis sur chaque face libre non redondante, soit un total de 27 points (18 pour les essais de compression et 9 pour les essais de cisaillement). On peut remarquer la bonne minimisation de la fonction coût J, et la faible différence existant entre les termes idéaux et les termes identifiés. Seuls  $C_{44}$  et  $C_{55}$  ne sont pas correctement identifiés et ne subissent pratiquement aucune variation. On peut d'ailleurs remarquer que même en partant de la valeur idéale de  $C_{44}$  et  $C_{55}$ , on n'obtient pas une valeur correcte de ces termes (deuxième simulation du Tableau 1).

n° IT	J	Variables optimisées								
		C11	C12	C13	C22	C23	C33	C44	C55	C66
1	4.18E-04	1407.4	687.44	557.46	1077.3	786.47	10977	1515	1250	300
35	5.19E-07	1270.3	564.56	710	960.02	628.34	11798	1501.7	1236.1	200.25
70	1.82E-07	1289.7	577.41	726.86	970.13	646.56	11953	1517.4	1239.2	200.36
1	1.84E-03	3407.4	187.44	1757.5	377.33	586.47	15977	1615	1350	600
182	1.17E-06	1277.8	560.31	680.07	957.74	570.28	11850	1705.2	1295.3	199.47
364	4.89E-09	1306.5	586.53	755.15	976.6	683.01	11972	1750	1276.2	200.01
PI	1.00E-15	1307	587	757	977	686	11977	1615	1350	200

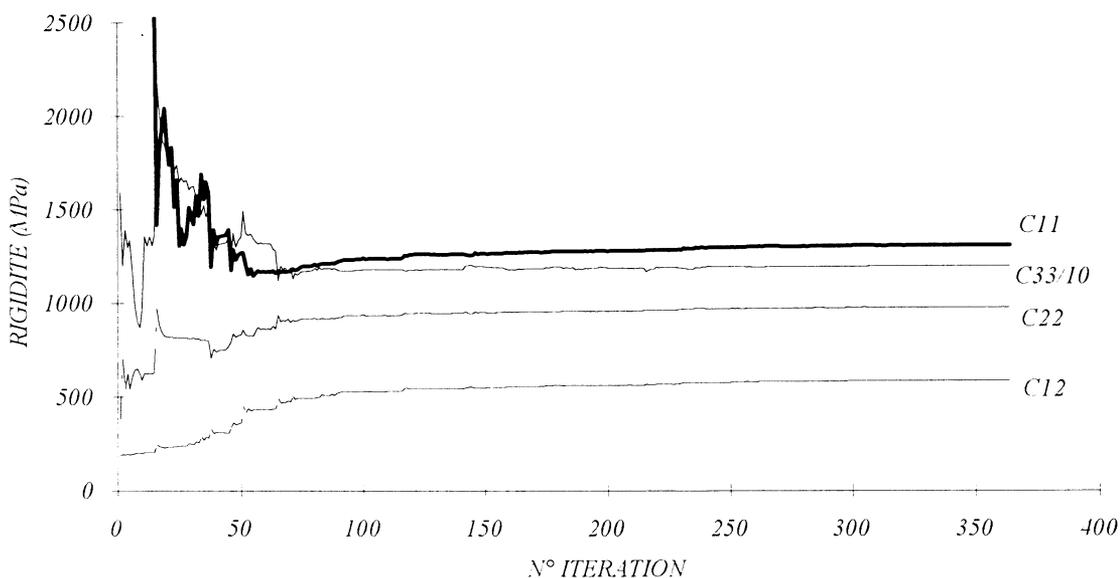
**Tableau 1** : Simulations 3D à 3 essais de compression et 3 essais de cisaillement Points de départ proches et éloignés. Algorithme BFGS - GOLDSTEIN.

$C_{44}$  et  $C_{55}$  sont les rigidités de cisaillement dans le plan TL et RL. Le cisaillement de ces plans provoque des déformations angulaires qui sont généralement très faibles, et dont la détermination est très délicate au niveau expérimental. Il est cependant étonnant que la réalisation des essais de cisaillement de la méthode du cube unique ne permettent pas d'augmenter la sensibilité de la fonction objectif aux variations de ces composantes. Cela provient peut-être du fait que les essais de cisaillement introduits comportent également une part de compression importante. Ils ont en effet été conçu dans un cadre très particulier, et sortis de celui-ci, il est très possible qu'ils ne soient plus adaptés.

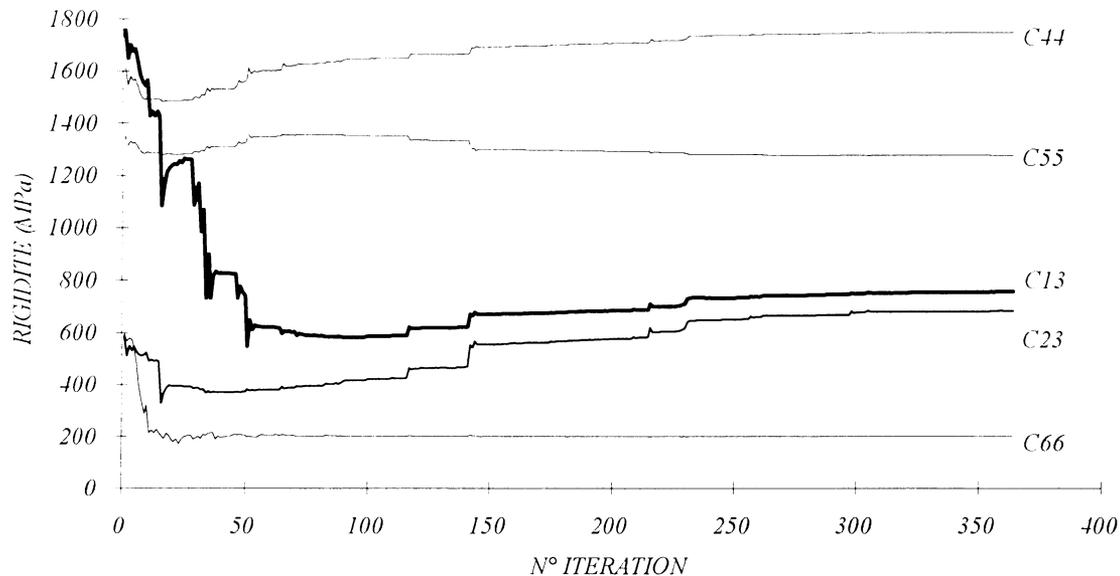
Notons que si la procédure d'optimisation peut nous permettre, du fait de son caractère numérique, d'atteindre des valeurs de la fonction objectif très faibles, il ne faut pas perdre de vue l'incertitude de mesure existant sur les  $\varepsilon_i^*$ . Il y a donc une limite au-delà de laquelle il n'est plus possible d'assurer que les  $C_j$  optimisés sont effectivement ceux correspondant au matériau testé, la fonction objectif n'ayant plus de signification physique. Le test que nous avons choisi d'appliquer est basé la signification des déformations mesurées. La procédure doit être stoppée dès que toutes les déformations calculées appartiennent à l'intervalle de confiance de chacune des mesures, soit si :

$$\varepsilon_i^k \in [\underline{\varepsilon}_i^*; \overline{\varepsilon}_i^*] \forall i \text{ avec } \underline{\varepsilon}_i^* = \varepsilon_i^* - 0.2\mu\text{m} \text{ et } \overline{\varepsilon}_i^* = \varepsilon_i^* + 0.2\mu\text{m}$$

L'exemple présenté ici ne tient pas compte de ce test d'arrêt. Compte tenu du temps de calcul prohibitif (290h sur station HP 710) nous avons stoppé manuellement la procédure après avoir vérifié la bonne identification des variables.



**Figure 2 :** Identification de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ . Simulation 3D à 3 essais de compression et 3 essais de cisaillement. Point de départ éloigné. Algorithme BFGS - GOLDSTEIN. 364 itérations de BFGS, 1300 calculs de J. Temps de calcul : 290h.



**Figure 3 :** Identification de  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{44}$ . Simulation 3D à 3 essais de compression et 3 essais de cisaillement. Point de départ éloigné. Algorithme BFGS - GOLDSTEIN. 364 itérations de BFGS, 1300 calculs de J. Temps de calcul : 290h.

Le phénomène d'instabilité de l'algorithme BFGS que l'on peut constater figures 2 et 3 pendant les 70 premières itérations est principalement dû aux recherches économiques qui sont effectuées le long des directions de descente. La solution consistant à utiliser un algorithme précis du calcul du pas de progression au cours des premières itérations pallie à ce phénomène d'instabilité. On peut remarquer cependant l'efficacité d'un algorithme économique puisque pour 364 itérations de BFGS seulement 1300 calculs de la fonction objectif J sont effectués.

## Conclusions

L'identification des termes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{66}$  est très correcte, mais les termes  $C_{44}$  et  $C_{55}$  n'ont pas été obtenus. Les diverses simulations ont montré que s'il était possible d'identifier  $C_{44}$  et  $C_{55}$ , cela se ferait pour des valeurs de J très faibles, et donc que les termes calculés n'auraient aucune signification. On peut donc conclure que pour identifier  $C_{44}$  et  $C_{55}$ , il est nécessaire d'envisager d'autres solutions que celles actuellement mises en oeuvre. On peut penser que le choix d'une fonction objectif plus sensible aux déformations angulaires que ne l'est celle que nous avons choisie est une bonne solution. Il serait également possible de modifier les essais de cisaillement de la méthode du cube unique, de façon à accentuer le cisaillement. Mais l'outil tel qu'il est conçu actuellement nous permet déjà d'accéder à sept termes de la matrice [C], et ce même à partir des seuls essais de compression. La validation numérique nous a permis de nous rassurer sur le bien fondé de notre idée. Nous avons pu noter que l'identification des sept composantes était tout à fait correcte, on note des différences de l'ordre de 20 MPa avec le point idéal.

Au niveau expérimental, plusieurs solutions sont envisagées pour permettre la mesure de plusieurs valeurs simultanément. Si l'analyse d'image semble être le procédé idéal, il est pour l'instant plus réaliste de penser à l'utilisation de jauges de contraintes ou de capteur à lames (notamment celui développé par SEICHEPINE (1980) dans le cadre de sa méthode du cube unique).

## Références Bibliographiques :

- BENTSEN B.A., SENFT J., 1986 : "Mechanical and anatomical properties in individual growth rings of plantation-grown eastern cottonwood and loblolly pine." *Wood and Fiber Science*, 18(1), 1986, pp. 23-38.
- DUMAIL J.F., 1995 : "Caractéristiques physiques et mécaniques du bois juvénile de Pin maritime (*Pinus Pinaster ait*)" Thèse de l'université Bordeaux I, France, 1995.
- DHATT G., TOUZOT G., 1984 : "Une présentation de la méthode des éléments finis." 2ème édition, Maloine S.A. Editeur.
- GUITARD D., 1987 : "Mécanique du matériau bois et composites." Collection Nabla, Cépadues Editions. Toulouse.
- MEGRAW R.A., 1985 : "Wood quality factors in loblolly pine." Tappi Press Atlanta, Georgia, 89 pp.
- MINOUX M., 1983 : "Programmation mathématique : Théorie et algorithmes. Tome 1." Editions DUNOD, France, 294pp.
- ROUX J., 1984 : "De la méthode de NEWTON à la méthode BFGS : théorie et pratique (première partie)." E.D.F. Bulletin de la direction des études et recherches, Série C Mathématiques, Informatique N°2, 1984, pp 95-121.
- SEICHEPINE J.L., 1980 : "Mise au point d'une méthode expérimentale destinée à l'identification de la matrice des complaisances élastiques de solides anisotropes : application aux matériaux bois." Thèse de l'INPL, France, 1980.

# EFFETS DE TRAITEMENTS CHIMIQUES UTILISES POUR LES PÂTES CHIMICOTHERMOMECHANIQUES SUR LES PROPRIETES MECANQUES DE L'EPICEA SOUMIS A DES ESSAIS DE COMPRESSION OU DE CISAILLEMENT

*Martine Rueff - Eric Sarrazin*

Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers URA CNRS 1100  
Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques - INPG  
BP 65 -38402 Saint-Martin d'Hères cedex -FRANCE

L'obtention de pâtes à papier à haut rendement dans l'industrie papetière nécessite l'utilisation de moyens mécaniques. Pour certains types de pâtes, on soumet les copeaux de bois à un prétraitement thermique et/ou chimique avant défibrage. Lors de leur passage entre les disques du défibreux, ces copeaux subissent des efforts de compression et de cisaillement dont résulte l'individualisation des fibres.

Afin de mieux comprendre les mécanismes du défibrage et les conséquences de ces prétraitements, nous avons entrepris une étude rhéologique du comportement du bois en compression et en cisaillement. Nous avons observé une forte diminution du module d'élasticité du bois ainsi que de l'énergie à la rupture pour les traitements qui le font gonfler et le modifient chimiquement. Ces variations de propriétés sont en relation avec l'évolution de la consommation d'énergie au premier stade du défibrage ; malheureusement l'énergie utile ne représente qu'une faible partie de la consommation d'énergie. En parallèle, des observations en microscopie électronique à balayage, nous ont permis de noter une modification de l'aspect des zones de fractures sous l'effet des traitements.

In the paper-making industry, high yield pulps are produced by means of a mechanical operation. Some qualities of pulps require a thermal and/or chemical pretreatment of the wood prior to defibration. In the defibrors, the chips are subjected to compression and shear forces which result into fibre liberation.

Investigations have been undertaken in order to better understand the mechanisms of defibration and the effects of the pretreatments. A rheological study of wood behaviour under compression and shear was carried out. A large decrease of the elastic modulus and the energy to failure was noticed due to the swelling and the chemical modifications. These variations in the mechanical properties are in relation with the variations in energy consumption at the first stage of defibering ; unfortunately, the net energy is low in comparison with the total energy at defibering. In parallel, samples were observed by means of scanning electron microscopy ; it was found that the treatments could modify the aspect of the fracture zones.

MOTS CLES : Pâte à papier - défibrage - prétraitements chimiques - compression - cisaillement

## Introduction

Dans l'industrie papetière, l'obtention de pâtes à haut rendement nécessite l'utilisation de raffineurs à disques pour transformer des copeaux de bois en pâte à papier. Selon le procédé, les copeaux de bois peuvent être ramollis par chauffage et traitement chimique avant de subir l'opération de défibrage mécanique. Entre les disques du raffineur, les copeaux subissent des forces de compression et de cisaillement qui conduisent à une séparation des fibres.

Une des préoccupations de l'industrie est de minimiser la consommation d'énergie au défibrage mais plus encore de produire des pâtes de bonne qualité. Le problème du défibrage recouvre divers aspects, d'une part la compréhension et l'optimisation du fonctionnement des appareils, d'autre part une bonne connaissance des propriétés du matériau à traiter.

Nous avons entrepris au laboratoire une étude rhéologique, en vue de mieux comprendre les mécanismes du défibrage. Nous utilisons un banc de barres de Hopkinson pour des essais de compression à grande vitesse de déformation et une presse équipée pour des essais de compression ou de cisaillement à petite vitesse de déformation. Nous nous intéressons à l'évolution des propriétés rhéologiques du bois en fonction du traitement auquel il est soumis (nature des agents chimiques, température) en vue d'expliquer en partie l'évolution de la consommation d'énergie au premier stade du défibrage. En complément, l'examen des zones de fracture par microscopie électronique à balayage, nous permet de juger des modifications du matériau, qui peuvent avoir des conséquences sur l'aptitude à la mise en pâte.

### 1 - Nature des échantillons et des traitements

Nous avons préparé des échantillons à partir de morceaux de bois prélevés dans des rondins d'épicéa destinés à une utilisation papetière, de diamètre 15 cm environ, dont la masse volumique du bois sec à l'air variait entre 400 et 470 kg/m<sup>3</sup>. La forme de l'échantillon est adaptée au type d'essai : pastille de 20 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur pour les essais de compression, plaquette de 30 mm de longueur, 15 mm de largeur et d'épaisseur 6 mm pour les essais de cisaillement. Le bois étant un matériau anisotrope, nous avons orienté les échantillons par rapport aux directions principales.

Avant d'analyser l'effet des prétraitements chimiques, il convient d'étudier l'effet d'un simple traitement à l'eau. Des échantillons ont été placés en atmosphère humide, jusqu'à atteindre l'équilibre d'humidité, soit imprégnés sous vide jusqu'à saturation. Ces traitements à l'eau ou à la vapeur d'eau sont utilisés dans l'industrie pour les pâtes mécaniques et thermomécaniques. Les prétraitements du bois pour l'obtention de pâtes chimicothermomécaniques, consistent en général en une cuisson de courte durée dans une liqueur de sulfite de sodium contenant éventuellement de la soude ou du carbonate de sodium. Des échantillons de bois ont donc été imprégnés, comme pour le traitement à l'eau, dans des solutions de sulfite de sodium à 100 g/l, sulfite de sodium à 100 g/l et soude à 20 g/l ou sulfite de sodium à 100 g/l et carbonate de sodium à 27 g/l. Ils ont ensuite subi une cuisson à 100 ou 130 °C. Ces traitements font gonfler les fibres du fait de l'adsorption d'ions hydroxydes par la cellulose et les hémicelluloses. A forte température il se produit également des coupures de liaisons par hydrolyse des polysaccharides, et, dans le cas de l'utilisation des sulfites, une sulfonation de la lignine.

### 2 - Comportement du bois en compression à grande vitesse de déformation

#### 2.1 - Description de la méthode

Cette méthode, datant du début du XX<sup>ème</sup> siècle, a été développée par Hopkinson dès 1914 [1] pour étudier le comportement mécanique de solides soumis à des sollicitations brèves,

notamment la résistance de blindages à l'impact de balles. Elle fut améliorée successivement par Davies en 1948 [2] et Kolsky en 1949 [3] pour mesurer des propriétés rhéologiques dynamiques. Des bancs de barres de Hopkinson en compression ont été utilisés pour l'étude de nombreux matériaux, polymères solides, bétons... Un tel dispositif a déjà été employé au laboratoire pour l'étude du comportement rhéologique de bois de feuillus [4-6]. Cette étude a montré que l'on pouvait considérer le bois comme un matériau élastique pour de faibles déformations.

Le dispositif est composé de deux barreau en zicral de diamètre 22 mm entre lesquels l'échantillon est pris en sandwich (figure 1). Un marteau, propulsé par air comprimé, génère une onde de compression dans le barreau amont. L'onde incidente se partage aux interfaces entre une onde transmise et une onde réfléchi. Il se produit des réflexions multiples au sein de l'échantillon ; c'est pourquoi la méthode est appelée sans propagation d'onde. Des jauges de contrainte collées sur les barreaux permettent de détecter les contraintes. Le module de l'échantillon est déterminé par ajustement de la courbe calculée de contrainte dans le barreau aval et de la contrainte enregistrée. La méthode de traitement est décrite dans [5] et [6].

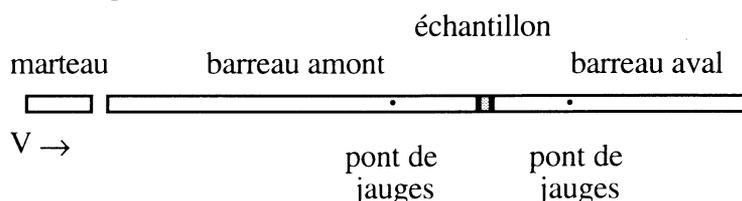


Figure 1 : Représentation schématique du banc de barres d'Hopkinson

## 2.2 - Résultats

### 2.2.1 Cas d'un traitement à l'eau

Les résultats pour un traitement à l'eau figurent dans les deux tableaux suivants.

DIRECTION RADIALE						
Humidité de l'échantillon (%)	12	15	18	29	165	178
Module élastique (MPa)	420	280	220	260	600	640
Coefficient de variation (%)	16	8,5	17	23	13	18
Limite élastique (MPa)	3,9	2,0	2,1	0,45	-	0,35
Contrainte maximale (MPa)	4,8	4,6	4,2	2,5	1,7	2,9
Déformation permanente (%)	2,1	1,1	0,9	0,5	0,3	0,1

Tableau 1 : Propriétés mécaniques de l'épicéa en fonction de l'humidité de l'échantillon . Essai de compression à grande vitesse de déformation à 20°C dans la direction radiale.

DIRECTION TANGENTIELLE						
Humidité de l'échantillon (%)	12	15	18	29	185	193
Module élastique (MPa)	190	210	190	200	380	500
Coefficient de variation (%)	18	5,1	6,8	6,8	11	7,5
Limite élastique (MPa)	-	1,3	1,4	0,35	0,40	0,30
Contrainte maximale (MPa)	-	-	-	-	-	-
Déformation permanente (%)	0,7	0,3	0,4	0,4	-	0,2

Tableau 2 : Propriétés mécaniques de l'épicéa en fonction de l'humidité de l'échantillon. Essai de compression à grande vitesse de déformation à 20°C dans la direction tangentielle.

La figure 2 représente l'évolution du module d'élasticité de l'épicéa dans la direction radiale en fonction de l'humidité absolue de l'échantillon. Les tendances pour le module dans la direction tangentielle sont analogues, le premier point étant à considérer avec réserve car la masse volumique du bois était 8% plus faible que pour les autres essais. La courbe peut se décomposer en deux parties :

- Jusqu'au point de saturation des fibres le module décroît. Les parois des fibres absorbent de l'eau, ce qui les fait gonfler et les ramollit.
- Au-dessus du point de saturation, l'eau remplit les lumens des fibres. L'eau ne peut pas être expulsée en des temps très courts ; elle se comporte comme un solide et augmente donc le module d'élasticité.

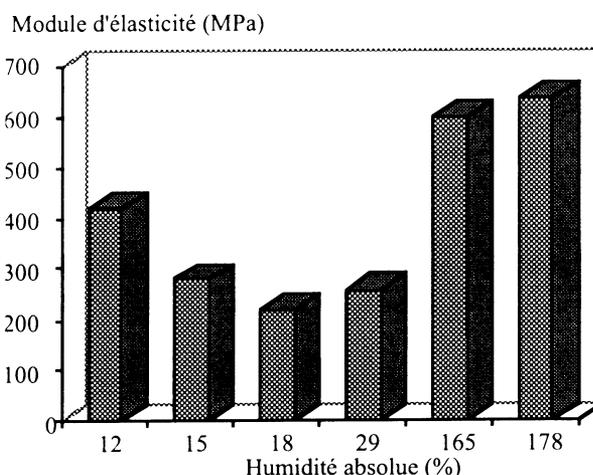


Figure 2 : Evolution du module d'élasticité de l'épicéa dans la direction radiale en fonction de l'humidité de l'échantillon.

Le comportement jusqu'au point de saturation des fibres est analogue aux données de la littérature pour les faibles vitesses de déformation. Il en diffère au-delà. Ce résultat confirme les observations déjà faites pour des bois feuillus [5,6], dont la structure est différente de l'épicéa et est comparable à des mesures effectuées par une méthode ultrasonore [7].

Lors de cuissons à l'eau on observe également une diminution du module. Cette diminution est dû à la coupure de liaisons par hydrolyse qui conduit également à un ramollissement du matériau. Dans ce type de traitement le module élastique a une valeur de 220 MPa dans la direction radiale et 190 MPa pour la direction tangentielle, ce qui représente une diminution par 2 ou 3 du module par rapport au module d'un échantillon saturé en eau.

### 2.2.2 Cas de traitements au sulfite de sodium en présence d'alcali

Pour améliorer la qualité des pâtes à haut rendement, on utilise des agents chimiques qui font gonfler le bois (soude, carbonate de sodium) et peuvent le modifier chimiquement (sulfite de sodium) de façon à faciliter la séparation des fibres. Les résultats après traitement avec ces agents figurent dans le tableau suivant.

Traitement	Orientation	
	Radiale	Tangentielle
Sulfite de sodium	200	190
Soude et sulfite de sodium	170	170
Sulfite de sodium, 10 min / 100°C	190	160
Soude et sulfite de sodium, 10 min / 100°C	130	140
Soude et sulfite de sodium, 10 min / 130°C	90	100

Tableau 3 : Evolution du module d'élasticité de l'épicéa (en MPa) en fonction des traitements chimiques - Essai de compression à grande vitesse de déformation à 20°C.

Nous observons, par comparaison avec un traitement à l'eau à température ambiante, que le traitement avec le sulfite de sodium seul ne modifie pas le module d'élasticité. A cette température aucune réaction de sulfonation de la lignine ne peut se produire et donc ce traitement ne donne pas de résultat différent d'un traitement à l'eau.

L'ajout de soude ou un traitement à 100°C permettent d'abaisser le module d'élasticité du fait de l'adsorption d'une plus grande quantité d'ions hydroxyles, qui se traduit par un plus fort gonflement du bois. Un traitement à 130°C entraîne une sulfonation de la lignine (avec coupure de chaînes macromoléculaires) et une diminution encore plus marquée des propriétés.

Nous avons également noté l'influence de la température d'essai sur le module d'élasticité. Plus on élève la température, plus on observe une diminution du module. En effet dans le cas d'une température d'essai de 90°C, pour un traitement soude et sulfite et une cuisson à 100°C pendant 10 minutes le module passe de 130 MPa à 20°C en direction radiale à 80 MPa et de 140 MPa à 20°C en direction tangentielle à 110 MPa.

### *2.3 - Effets des essais mécaniques sur la structure du bois*

Des échantillons soumis à des essais de compression à grande vitesse de déformation ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Dans le cas des échantillons comprimés dans la direction radiale, c'est-à-dire avec une force perpendiculaire aux fibres et parallèle aux rayons ligneux, nous observons un endommagement des fibres (photographie n°1). Les fibres sont déformées et des plissements apparaissent sur la paroi interne. Pour les échantillons traités à l'eau, dans la même direction, il est à noter que les fibres sont nettement moins abîmées (photographie n°2). Cet effet est dû au renforcement du matériau par la présence du liquide à l'intérieur des lumens, la contrainte sur le solide est plus faible, et sans doute aussi à la plus grande plasticité des parois du fait de leur hydratation.

### *2.4 - Conclusions*

Ces essais de compression à grande vitesse de déformation nous ont permis de noter que les propriétés du bois diminuent du fait de l'hydratation des parois ou d'une modification chimique conduisant à des coupures de liaisons. La seule exception est une rigidification lors d'une imprégnation à l'eau, à saturation. Les traitements chimiques l'emportent sur cet effet.

D'un point de vue pratique, ce comportement peut être relié à des difficultés de conduite de défibreurs produisant de la pâte thermomécanique, lorsque les copeaux sont saturés.

## **3 - Essais de cisaillement à petite vitesse de déformation**

Lors de leur passage entre les disques du défibreur, les copeaux subissent des forces de compression mais également des forces de cisaillement. Développée au laboratoire, cette presse permet de réaliser aussi bien des essais de cisaillement que des essais de compression à faible vitesse de déformation. Nous l'avons utilisée en mode de cisaillement dans le cadre de cette étude.

### *3.1 - Description du banc d'essai*

Cette presse est constituée d'une mâchoire métallique dans laquelle on encastre l'échantillon (figure 3). Un piston carré vient appuyer sur l'échantillon créant ainsi deux plans de cisaillements. L'ensemble est contenu dans une chambre étanche permettant d'effectuer des essais en température et sous pression. Le déplacement du piston est assimilé au déplacement de l'échantillon. La force exercée est mesurée par un capteur relié à la mâchoire inférieure. Les signaux des deux capteurs sont enregistrés en continu par un calculateur, grâce à une carte de conversion analogique/numérique.

Nous devons souligner que les mâchoires n'ont pas la forme préconisée pour des essais de cisaillement classiques. Nos essais s'apparentent à des essais de poinçonnage, plus représentatifs des phénomènes dans un défibreur.

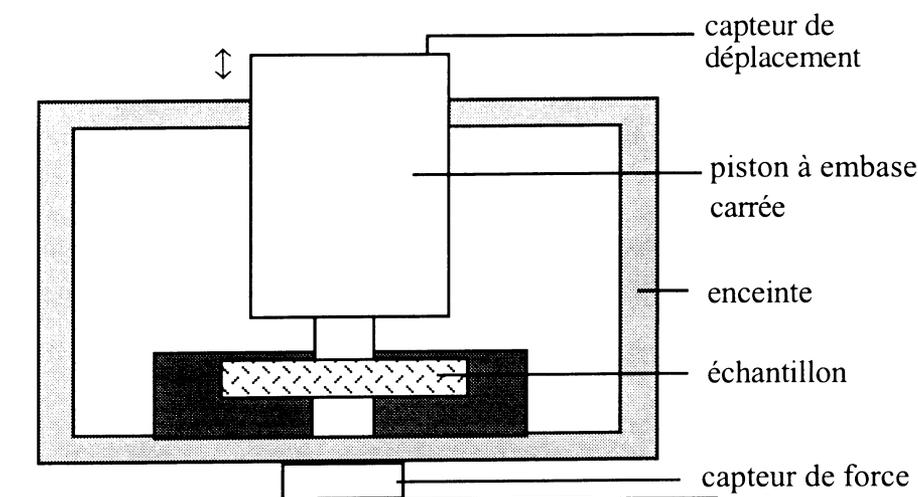


Figure 3 : Représentation schématique du banc d'essai de cisaillement

### 3.2 - Résultats

Les traitements déjà présentés ont été repris pour ces essais. Dans le cas présent, il convient de tenir compte de l'orientation des échantillons. Six directions principales de coupes sont possibles RL, RT, TR, TL, LR, LT. Par exemple RL signifie plan de cisaillement (RoL) avec effort dans la direction radiale. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux 4 à 7. Les coefficients de variations des modules sont indiqués entre parenthèses.

Remarque : dans le tableau 4, figure le module de cisaillement apparent calculé à partir de la courbe force-déplacement. On peut démontrer que ce module est proportionnel au module de cisaillement vrai [8].

TRAITEMENT	RL	TL	RT	TR	LR	LT
Sec	62(19)	64 (23)	176(28)	215(21)	159(19)	105(25)
P.S.F	56(18)	43(23)	140(29)	111(20)	-	-
Eau	51(16)	47(22)	117(22)	109(29)	46(15)	55(23)
Soude/sulfite	32(36)	31(15)	98(36)	76(30)	-	-
Carbonate/sulfite, 10min/130°C	32(11)	31(19)	61(29)	58(27)	47 (7)	54(29)
Soude /sulfite,10min/130°C	25(17)	24 (11)	57(16)	57(19)	36(24)	40(21)

Tableau 4 : Module apparent de cisaillement de l'épicéa - Essai de cisaillement à 20°C.

TRAITEMENT	RL	TL	RT	TR	LR	LT
Sec	1,5	1,5	4,3	3,6	3,6	4,9
P.S.F	0,81	1,1	1,9	3	-	-
Eau	0,7	0,8	1,4	2,1	2,2	2
Soude/sulfite	0,16	0,21	1,1	1,4	-	-
Carbonate/sulfite, 10min/130°C	0,33	0,52	-	-	1,15	1,09
Soude/sulfite,10 min/130°C	0,21	0,27	0,46	0,54	0,95	0,85

Tableau 5 : Limite élastique de l'épicéa en cisaillement (MPa) - Essai de cisaillement à 20°C.

TRAITEMENT	RL		TL		RT		TR		LR		LT	
	$\sigma$	$\epsilon$										
Sec	3,2	42	3,1	36	11	22	9,4	41	12	11	10	16
P.S.F	3,2	47	3,7	29	4,6	39	7,5	24	-	-	-	-
Eau	2,8	54	4,1	47	6,2	52	7,2	44	5	16	4,3	14
Soude/sulfite	3,0	49	1,7	37	6,1	47	4,8	46	-	-	-	-
Carbonate/sulfite, 10 min/130°C	1,3	49	1,1	54	-	-	-	-	4,3	16	3,7	14
Soude /sulfite, 10 min/130°C	1,9	56	1,3	39	3,2	15	3,9	54	2,4	17	2,7	22

Tableau 6: Contrainte (MPa) et déformation (%) à la rupture de l'épicéa.  
Essai de cisaillement à 20°C.

TRAITEMENT	RL	TL	RT	TR	LR	LT
Sec	0,68	0,72	2,37	2,16	1,1	1,2
P.S.F	1,49	1,05	2,23	1,96	-	-
Eau	1,32	1,53	2,87	2,44	0,80	0,75
Soude/sulfite	0,77	0,71	2,45	1,75	-	-
Carbonate/sulfite, 10 min/130°C	1,08	0,91	-	-	0,81	0,71
Soude /sulfite, 10 min/130°C	0,68	0,41	0,81	0,91	0,46	0,62

Tableau 7 : Energie à la rupture ( $J/cm^2$ ) de l'épicéa - Essai de cisaillement à 20°C.

On peut remarquer qu'un traitement chimique provoque un abaissement du module de cisaillement (tableau 4). Comme dans le cas des essais de compression, cette diminution est due au gonflement des fibres et le cas échéant à une sulfonation intense de la lignine. Un traitement avec du carbonate de sodium, base plus faible que la soude, fait moins gonfler le bois, des propriétés plus élevées.

En ce qui concerne l'énergie à la rupture, on peut noter que cette valeur peut être divisée de façon significative, c'est-à-dire un facteur 2. L'énergie à fournir pour séparer les fibres doit être réduite dans le procédé industriel. Malheureusement d'autres facteurs sont à prendre en compte et notamment la consommation d'énergie à vide des appareils.

### 3.3- Analyse des zones de fractures

Nous avons entrepris une analyse des zones de fracture des échantillons cisailés par microscopie électronique à balayage. Nous avons observé que l'aspect de surface de cisaillement peut être complètement différent selon le type de traitement. Dans les échantillons secs (photographie n°3), les fibres ont leurs parois tangentielles ou radiales cassées lorsque l'effort de cisaillement est parallèle au fil du bois. Avec un traitement soude/sulfite la surface est bien plus lisse (photographie n°4). Dans ce cas précis, la fracture se produit au niveau de la lamelle mitoyenne. Nous avons noté que la fracture peut se déplacer dans la paroi selon les conditions de prétraitement du copeau. Pour des temps d'imprégnation courts, elle

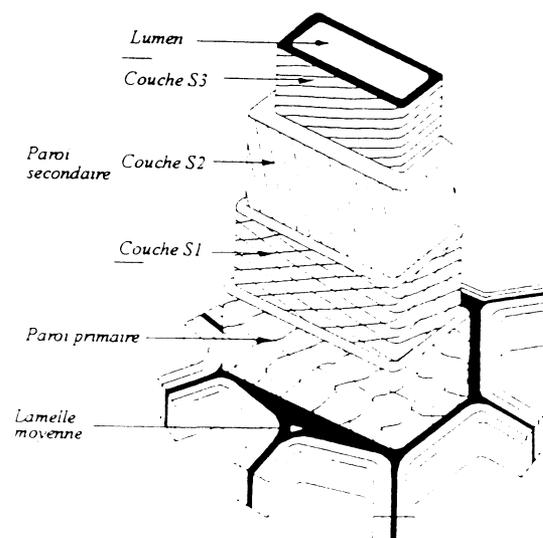


Figure 4 : Représentation schématique de la structure d'une fibre de bois.

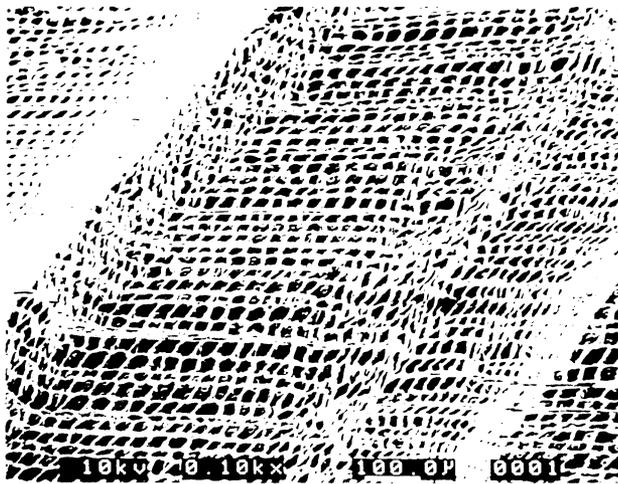


Photo 1 : Epicea sec soumis à un essai de compression à grande vitesse de déformation dans la direction radiale.

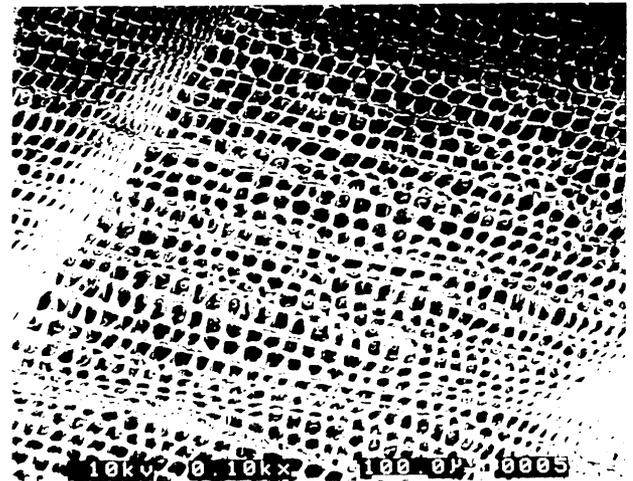


Photo 2 : Epicea traité à l'eau soumis à un essai de compression à grande vitesse de déformation dans la direction radiale.

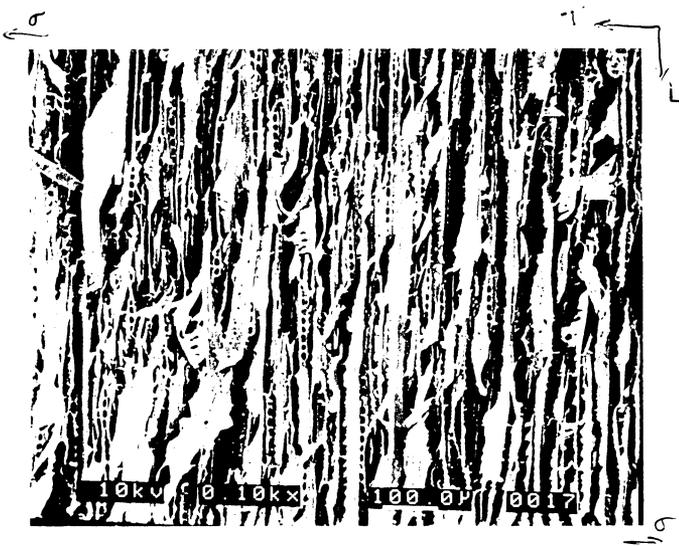


Photo 3 : Aspect de surface de fracture-Epicea sec et cisailé à 20°C.



Photo 4 : Aspect de surface de fracture Epicea traité avec une solution de soude/sulfite et cisailé à 20°C.

se produit au niveau de S1 ou S2 dans les zones mal imprégnées ; nos observations sont alors analogues à des illustrations déjà publiées [9].

#### 4 - Conclusions

Nous avons soumis des échantillons d'épicéa à des essais de compression à grande vitesse de déformation ainsi qu'à des essais de cisaillement à faible vitesse de déformation. Divers paramètres tels que la nature du traitement chimique, la température ou encore l'orientation de l'effort par rapport à l'échantillon ont été pris en compte.

Nous avons trouvé que le module d'élasticité en compression et que le module apparent de cisaillement diminuent sous l'effet des traitements chimiques. Seule l'imprégnation à l'eau conduit à un module d'élasticité plus grand en compression à grande vitesse de déformation. Dans le cas du cisaillement nous avons constaté que l'énergie à la rupture s'abaisse considérablement sous l'effet de traitement chimique. Tous ces facteurs sont à relier à l'hydratation des parois des fibres et aux éventuelles coupures de liaisons (hydrolyse, sulfonation).

L'analyse par microscopie électronique à balayage a permis de montrer l'effet d'un traitement chimique sur l'aspect et la localisation de la zone de séparation des fibres.

Cependant d'autres facteurs sont à prendre en compte d'un point de vue industriel. Il s'agit de trouver un bon compromis entre consommation d'énergie et qualité de la pâte à produire.

#### Références bibliographiques

- [1] HOPKINSON, J. *A method of measuring the pressure in the detonation of high explosives or by the impact of bullets*. Philosophical Transaction of the Royal Society of London, Series A, Vol, 213, p437-456, 1914.
- [2] DAVIES, R. M. *A critical study of the Hopkinson pressure bar*. Philosophical Transaction of the Royal Society of London, Series A, Vol, 240, p375-457, 1948.
- [3] KOLSKY, H. *An investigation of the mechanical properties of materials at very high rates of loading*. Proceedings of the physical Society, Section B, Vol, 62, p 676-700, 1949.
- [4] BRISSAUD, J. M. *Rhéologie du bois*. D.E.A de l'INPG en Génie des Procédés, 1989.
- [5] ROCABOY, A. C. *Contribution à l'étude du défibrage du bois*. Thèse de doctorat de l'INPG, 1992.
- [6] RENAUD, M. ; RUEFF, M. ; ROCABOY, A. C. *Mechanical behaviour of saturated wood under compression. Part I : Behaviour of wood at high rates of strain* (à paraître)
- [7] MINAMISAWA, A. ; OSAWA, A. ; SAKAI, H. ; TAKAGI, K. *Moisture effects on the ultrasonic velocities in woods*. IEEE 90 U.S. symposium, Honolulu, 4-7 décembre 1990.
- [8] BAUDIN, G. ; CHARUEL, R. ; SILVY, J. *Comportement rhéologique du bois soumis à une contrainte de cisaillement*. Compte-rendu de fin d'études d'une recherche financée par la D.G.R.S.T, décision d'aide n°78-7-2550, 1980.
- [9] SALMEN, L. ; KORAN, Z. *Svensk papperstidning* 9 R90-R95, 1985.



# ÉVOLUTION DE LA MOBILITÉ DU MÉTAL LIQUIDE EN FONCTION DU TAUX DE SOLIDIFICATION LORS DE L'ÉLABORATION DE MATÉRIAUX COMPOSITES À MATRICE MÉTALLIQUE PAR IMPRÉGNATION

M. DANIS, M. ABOULFATAH, E. LACOSTE, J.M. ROBERT  
Laboratoire de Génie Mécanique - LGM - IUT"A"  
Université Bordeaux I - F-33405 TALENCE Cedex - France

*Résumé* : La simulation numérique des procédés d'élaboration des matériaux composites à matrice métallique par imprégnation nécessite la résolution des équations de la chaleur et de Darcy. Pour cela, il est nécessaire d'introduire dans le modèle numérique des paramètres physiques : les mesures de paramètres thermiques sont classiques, mais les paramètres liés au transfert de masse, viscosité dynamique du métal liquide et perméabilité de la préforme fibreuse pour un taux de solidification donné, sont beaucoup plus difficiles à déterminer. Nous proposons ici une méthode de caractérisation de la mobilité du métal, rapport de la perméabilité à la viscosité dynamique qui intervient dans l'équation de Darcy. Après avoir présenté le modèle physique sur lequel repose notre méthode de caractérisation, la procédure expérimentale est décrite. Enfin, les résultats sont présentés, et un modèle d'évolution de la mobilité du métal liquide en fonction du taux de métal solidifié dans la préforme est proposé.

*Abstract* : The numerical simulation of metal matrix composites processing by liquid infiltration implies the coupled resolution of the heat and Darcy equations. Such an approach requires the availability of physical parameters. Thermal parameter measurements are classical, but parameters related to mass transfer, *i.e.* dynamic viscosity of liquid metal and permeability of fibrous preform with a given solidified fraction of metal, are uneasy to characterize. In this paper we propose a method for determining the metal mobility, *i.e.* the ratio between permeability and metal dynamic viscosity which is involved in the Darcy equation. The experimental procedure is described after the presentation of the physical model used in the interpretation method. Then the experimental results are presented, and a model for mobility evolution as a function of the solidified metal fraction is proposed.

## I. INTRODUCTION

Les matériaux composites à matrice métallique sont actuellement en fort développement, et parmi les techniques d'élaboration, l'injection et le forgeage liquide, ou squeeze-casting, sont des méthodes souvent envisageables du point de vue industriel en raison de la productivité liée à ces modes d'élaboration de pièces. Dans ces deux techniques, il s'agit de faire pénétrer un métal liquide ou un alliage au sein d'une préforme fibreuse : on parle de technique d'élaboration par imprégnation.

Les expérimentations concernant l'élaboration de matériaux composites à matrice métallique par imprégnation se rapprochent de la fonderie classique, et elles s'avèrent donc très coûteuses. Pour cette raison, il est particulièrement intéressant de pouvoir simuler numériquement les phénomènes d'infiltration et de solidification du métal liquide au sein de la préforme fibreuse afin d'optimiser les paramètres de coulée. Cependant, il faut être

*Mots clés* : mobilité, mesure, milieu poreux, solidification, matériaux composites à matrice métallique

conscient que la qualité d'une simulation numérique repose sur une bonne connaissance des paramètres physiques introduits dans le modèle. Certains paramètres physiques, par exemple les conductivités thermiques et chaleurs volumiques des différents constituants, ne nécessitent pas de techniques de mesure particulières et figurent souvent dans les banques de données. En revanche, les paramètres régissant l'écoulement du métal liquide au sein de la préforme sont beaucoup moins connus et il n'existe pas actuellement de technique permettant de les caractériser lorsque la solidification du liquide est associée à l'infiltration : c'est cette caractérisation qui fait l'objet de ce travail.

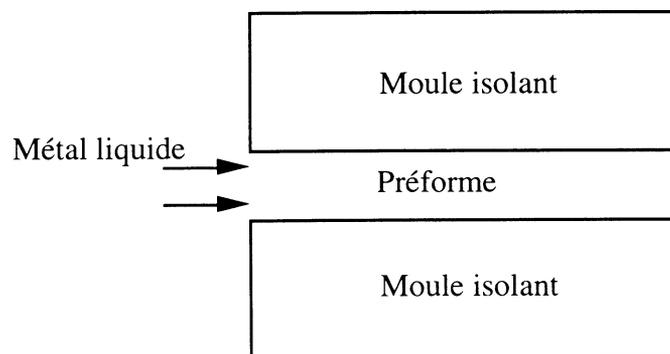
Lors de l'élaboration d'un matériau composite à matrice métallique par imprégnation, le métal liquide s'écoule et se solidifie au sein d'une préforme fibreuse. Le modèle classiquement admis à l'échelle de la fibre [1,2] suggère que le métal se solidifie sur les fibres. Avec cette hypothèse, plusieurs phénomènes peuvent expliquer un fort accroissement de la pression à l'injection pour maintenir un débit d'infiltration constant : i) la longueur imprégnée sur laquelle on doit appliquer la loi de Darcy s'accroît ; ii) la solidification du métal sur les fibres induit une chute de la porosité, et donc de la perméabilité ; iii) enfin, même si la mesure s'avère très délicate, on peut penser que la viscosité du métal augmente au voisinage de la température de solidification.

Un paramètre permet de prendre en compte les effets combinés de l'évolution de la viscosité  $\mu$  du métal liquide, et de la perméabilité  $K$  du milieu poreux : il s'agit de la mobilité du métal liquide qui est égale au rapport  $K/\mu$ . C'est d'ailleurs ce rapport qui intervient dans les logiciels de simulation d'imprégnation, d'où l'utilité de connaître ce paramètre pour calculer la pression d'injection.

L'étude expérimentale présentée ici a permis de caractériser l'évolution de la mobilité  $K/\mu$  du métal liquide en fonction du taux de solidification dans le milieu poreux. Le traitement des données expérimentales nécessite l'utilisation d'un modèle théorique qui est tout d'abord détaillé. Le dispositif expérimental et la procédure de dépouillement des résultats sont ensuite décrits, et une synthèse des résultats expérimentaux est présentée. Enfin, un modèle d'évolution de la mobilité avec le taux de solidification du métal au sein de la préforme est proposé.

## II. MODÈLE PHYSIQUE

Dans l'approche monodimensionnelle des procédés d'élaboration de matériaux composites à matrice métallique par imprégnation, on peut considérer que le métal liquide s'écoule au sein d'une préforme fibreuse placée entre deux parois d'un moule isolant thermique (Fig.1). Les phénomènes de transferts couplés de masse et de chaleur sont alors décrits par les équations de Darcy et de conservation de la chaleur.



*Figure 1* : Modèle 1D du procédé d'élaboration par imprégnation

### II.1. Équations décrivant le phénomène, conditions aux limites

Le conduit, muni de la préforme fibreuse, est assimilé à un milieu poreux de porosité  $\Phi$  avec  $\Phi=(1-V_f)$  où  $V_f$  est la fraction volumique de solide (fibres + métal solidifié). Si on suppose

négligeables les forces de pesanteur et si le débit n'est pas trop fort [3], l'équation de Darcy régit l'écoulement du métal suivant la relation :

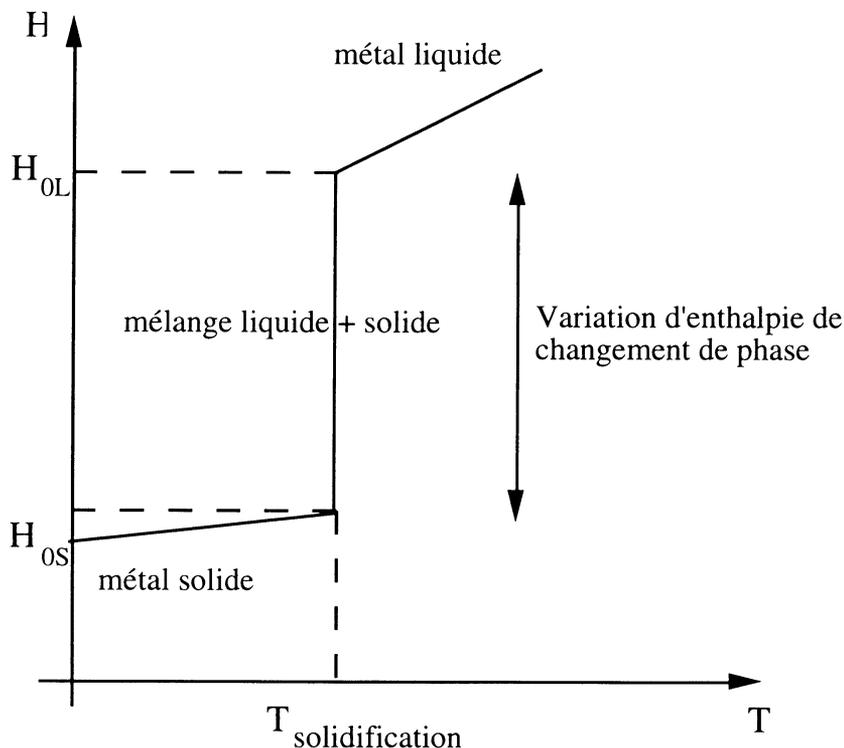
$$V_0 = - \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (1)$$

où  $V_0$  est la vitesse de filtration de Darcy,  $K$  la perméabilité,  $\mu$  la viscosité dynamique du métal liquide et  $P$  la pression. La perméabilité  $K$  est hétérogène puisqu'elle dépend de la porosité et donc de la quantité de métal solidifié dans la préforme. La mesure de la viscosité du métal au voisinage de sa température de solidification présente des difficultés sérieuses, c'est la raison pour laquelle nous considérerons dans la suite le rapport  $(K/\mu)$  qui représente la mobilité du métal au sein de la préforme fibreuse et dont les effets sur la pression d'injection peuvent être quantifiés.

Afin de rendre compte plus facilement des phénomènes de solidification du métal lors de l'écoulement, les transferts thermiques sont décrits à l'aide d'une formulation en enthalpie (Fig.2) de l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda^* \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (V_0 h_L) \quad (2)$$

où  $h$  représente l'enthalpie globale,  $T$  la température,  $\lambda^*$  la conductivité thermique du milieu équivalent,  $h_L$  l'enthalpie du métal liquide et  $t$  le temps. Afin de simplifier l'écriture, la formulation en température a été conservée pour le terme conductif ; en effet, l'expression de la température en fonction de l'enthalpie est délicate puisqu'elle fait intervenir les fractions volumiques des différentes phases en présence, préforme ou préforme saturée de métal [4].



**Figure 2** : Enthalpie d'un métal pur en fonction de la température

La solution de l'équation (2) nécessite un traitement numérique, mais si l'on suppose que la vitesse d'injection du métal est suffisamment élevée pour que le terme conductif soit négligeable devant le terme convectif, alors le problème monodimensionnel se réduit à la résolution d'une équation hyperbolique dont la formulation en température s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{(\rho c)_L}{(\rho c)^*} V_0 \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3)$$

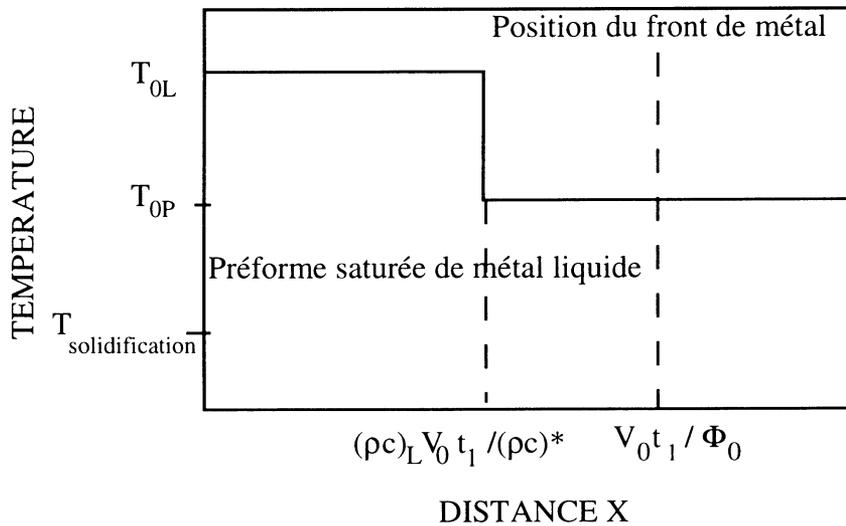
où  $(\rho c)_L$  est la chaleur volumique du métal liquide et  $(\rho c)^*$  la chaleur volumique du milieu équivalent.

Initialement, la préforme est à une température  $T_{0P}$ , et elle est saturée de vide. A l'instant  $t = 0$ , l'injection du métal à la température  $T_{0L}$  commence. Les conditions aux limites sont les suivantes :

i) la température d'entrée du métal dans le domaine est  $T_{0L}$  ; ii) la température à l'extrémité libre de la préforme est égale à  $T_{0P}$  ; iii) la vitesse d'injection de Darcy reste constante et égale à  $V_0$ , ce qui implique une vitesse d'avancée du front de métal liquide égale à  $V_0/\Phi_0$  avec  $\Phi_0$  la porosité de la préforme vierge.

## II.2. Solution du problème monodimensionnel

La solution de l'équation (3) est représentée sur la figure 3. On constate que la discontinuité de la température ne coïncide pas avec la position du front de métal dans le conduit.



**Figure 3** : Solution analytique 1D à un instant  $t_1$  quand  $T_{0P} > T_{\text{solidification}}$

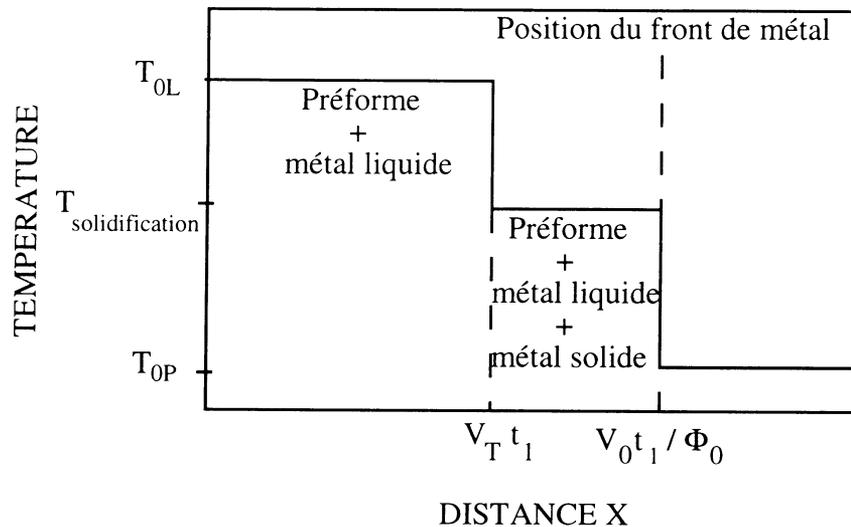
Physiquement, cette solution n'a de signification que dans le cas où la température initiale de la préforme  $T_{0P}$  est supérieure à la température de solidification du métal. Dans le cas contraire, il faut tenir compte des restitutions d'énergie relatives aux variations d'enthalpie entre liquide et solide,  $L_{\text{solidification}} = H_{0L} - H_{0S}$  (Fig.2) ; la solution physique du problème peut alors être schématisée telle que la représente la figure 4. Il est possible de calculer analytiquement le taux de solidification du métal dans la partie de la préforme fibreuse à température  $T_{\text{solidification}}$  ; ce taux de solidification  $F_s$  est constant et égal à [5] :

$$F_s = \frac{(1 - \Phi_0) (\rho c)_f (T_{\text{solidification}} - T_{0P})}{\Phi_0 L_{\text{solidification}}} \quad (4)$$

avec  $(\rho c)_f$  la chaleur volumique des fibres.

A partir du taux de solidification, des calculs de bilans thermiques permettent de déduire la vitesse d'avancée du front thermique  $V_T$  qui est également constante [5] :

$$V_T = \frac{(\rho c)_L}{(\rho c)^* + (1 - \Phi_0) (\rho c)_f \left( \frac{T_{\text{solidification}} - T_{0P}}{T_{0L} - T_{\text{solidification}}} \right)} V_0 \quad (5)$$



**Figure 4** : Solution analytique 1D à un instant  $t_1$  quand  $T_{0P} < T_{\text{solidification}}$

On peut remarquer alors que le rapport volumique  $\chi$  entre la préforme en présence de métal totalement liquide et la préforme en présence de métal solidifié est constant dans le temps ; ce rapport  $\chi$  est égal au rapport de la vitesse du front thermique  $V_T$  sur la vitesse du front de métal  $V_0/\phi_0$  ; on obtient donc :

$$\chi = \frac{\Phi_0 (\rho c)_L}{(\rho c)^* + (1-\Phi_0) (\rho c)_f \left( \frac{T_{\text{solidification}} - T_{0P}}{T_{0L} - T_{\text{solidification}}} \right)} \quad (6)$$

Ainsi, dans le cas monodimensionnel présenté, il est possible de connaître à chaque instant le champ de température et le taux de solidification. Ce modèle sera utilisé pour interpréter nos résultats expérimentaux et en déduire l'évolution de la mobilité du métal au sein de la préforme en fonction du taux de métal solidifié sur les fibres.

### III. EXPÉRIMENTATION

Le principe de la mesure de la mobilité du métal au sein de la préforme repose sur la mesure de la pression d'injection et de la vitesse de Darcy du métal. Il est donc nécessaire de concevoir un dispositif d'injection de métal liquide permettant de se rapprocher du modèle monodimensionnel décrit au paragraphe précédent [6].

#### III.1 Dispositif expérimental

Ce dispositif est destiné à saturer une préforme fibreuse placée dans un moule : le métal initialement déposé dans une chambre d'injection est fondu grâce à un apport de chaleur, puis poussé par un piston vers la préforme.

Le dispositif expérimental comporte quatre parties principales (Fig.5) :

- i) Un piston est actionné par un vérin hydraulique.
- ii) Une chemise cylindrique contient le métal que l'on veut injecter ; une résistance chauffante placée à l'extérieur de la chemise permet de faire fondre le métal et de l'amener à la température souhaitée ; la chemise repose sur un capteur d'effort, et il est donc possible de connaître l'évolution de l'effort au cours de l'imprégnation et de déterminer ainsi à chaque instant la pression du métal à l'injection.
- iii) Un moule réalisé en polycarbonate permet d'avoir une bonne isolation thermique et de se rapprocher de la configuration monodimensionnelle ; dans les parois du moule, quatre conduits permettent de faire circuler de l'eau dont la température est fixée grâce à un bain thermostaté ; au sein du moule, on place la préforme de section carrée 20mm x 20mm et de 275mm de longueur.
- iv) Une canalisation en cuivre relie la chemise et le moule ; elle est maintenue à une température de l'ordre de 90°C grâce à une bande chauffante.

Le moule et la chemise sont isolés de l'air ambiant grâce à du polystyrène expansé et à de la laine de roche.

Le choix du polycarbonate pour le moule permet de limiter les fuites thermiques et de se rapprocher du cas monodimensionnel, mais ce choix implique des contraintes sur le métal à infiltrer dans la préforme : le métal doit avoir une température de fusion inférieure à 100°C. Etant donné les difficultés pour utiliser un tel métal pur, nous avons décidé d'utiliser l'alliage de Wood qui est un alliage quaternaire (Bismuth, Plomb, Cadmium, Etain) très proche de l'eutectique et dont le comportement thermique est assimilable à celui d'un métal pur.

La préforme, composée de 42% d'alumine et de 58% de silice, de porosité 90% est placée dans le moule.

La température du liquide (eau ou eau+antigel) circulant dans le moule est fixée à une valeur qui peut être comprise entre -10°C et 80°C.

Le métal, initialement sous forme de blocs solides, est déposé dans la chemise. On applique une tension aux bornes de la résistance chauffante de la chemise et de la bande chauffante de la canalisation. Simultanément, on fait circuler, dans les parois du moule, l'eau provenant du bain thermostaté à la température  $T_{0p}$ . Le système est maintenu ainsi pendant environ une heure afin d'obtenir la fusion du métal et les conditions initiales de température souhaitées pour la préforme et pour le métal. Le piston est alors déplacé avec une vitesse de déplacement fixée au niveau du groupe hydraulique : la vanne d'alimentation située entre le moule et la canalisation est ouverte et le piston pousse le métal à travers la canalisation jusqu'à la préforme fibreuse. La vitesse de déplacement du piston, d'où l'on pourra déduire la vitesse de Darcy du métal dans la préforme, est contrôlée par enregistrement sur caméra vidéo tandis que l'acquisition de l'évolution de l'effort appliqué au niveau du piston permettra de calculer à la pression d'injection.

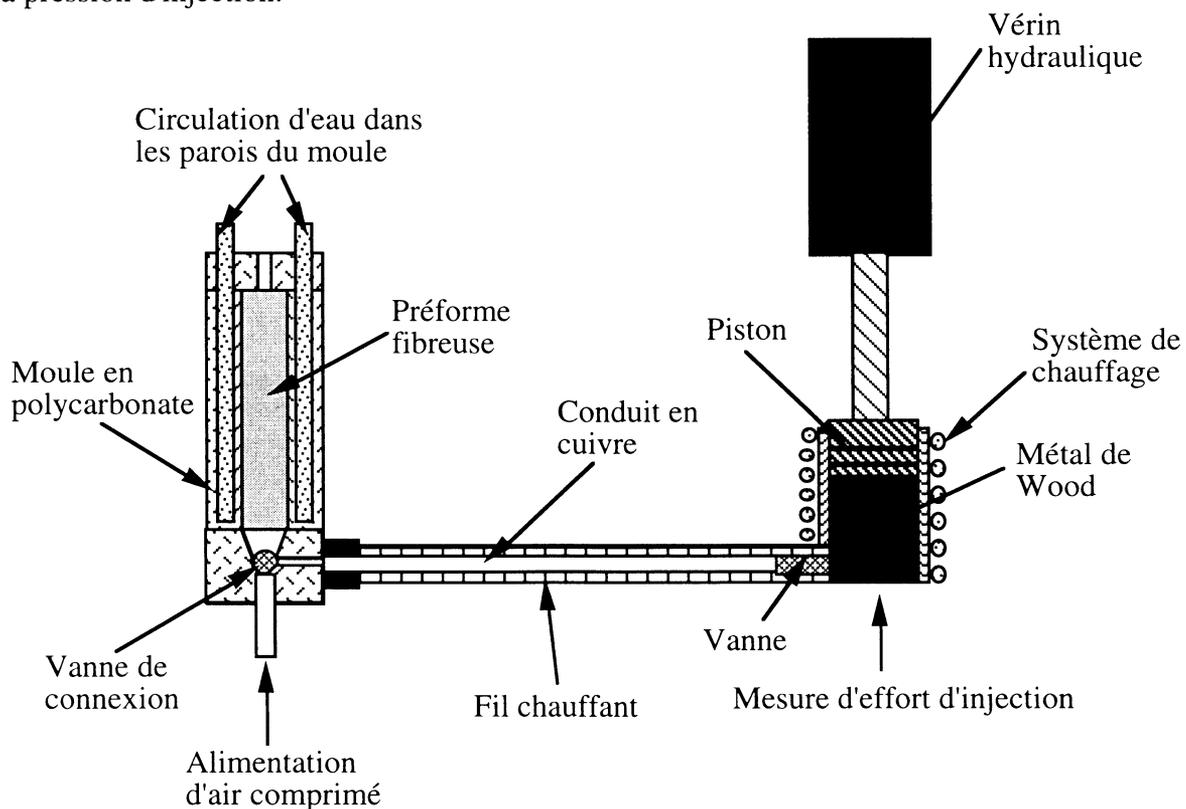


Figure 5 : Le système d'injection de métal

### III.2 Interprétation des résultats d'imprégnation

La vitesse de déplacement du piston  $V_p$  est enregistrée ainsi que la courbe donnant l'effort d'injection en fonction du temps  $F(t)$ . Par ailleurs, un certain nombre de paramètres qui dépendent du dispositif expérimental sont connus : les sections du piston  $S_p$  et de la préforme  $S_0$ , la porosité de la préforme vierge  $\Phi_0$ , la température initiale de la préforme  $T_{0p}$  et la température d'injection du métal  $T_{0L}$ , ainsi que les paramètres thermiques du métal et de la

préforme (chaleurs volumiques et variation d'enthalpie de solidification de l'alliage de Wood). A partir de ces données, il est possible de calculer la mobilité du métal de Wood au sein de la préforme fibreuse pour un taux de métal solidifié sur les fibres.

*a) Calcul de la mobilité "moyenne" du métal liquide*

La conservation de la masse permet de calculer la vitesse de filtration de Darcy du métal liquide au sein de la préforme  $V_0$  en fonction de la vitesse de déplacement du piston  $V_p$ , et des sections du piston  $S_p$  et de la préforme  $S_0$  :

$$V_0 = \frac{S_p}{S_0} V_p \quad (7)$$

Si on note  $P_0$  la pression correspondant à la partie haute de la préforme, et si l'on suppose qu'elle correspond à la pression appliquée au front de métal, alors il est possible d'exprimer la loi de Darcy aux deux instants  $t$  et  $t+dt$  sous la forme :

$$V_0 = - (K/\mu)_m \frac{\partial P}{\partial x} = (K/\mu)_m \frac{P(t) - P_0}{L(t)} = (K/\mu)_m \frac{P(t+dt) - P_0}{L(t+dt)} \quad (8)$$

avec  $(K/\mu)_m$  la mobilité "moyenne" du métal qui correspond à un arrangement série du milieu poreux et qui reste constante en raison de l'avancée du front thermique proportionnelle à la vitesse d'avancée du front de métal (éq. 6),  $L(t)$  la longueur de préforme imprégnée et  $P(t)$  la pression d'injection à l'instant  $t$ . De cette équation, on déduit aisément :

$$V_0 = (K/\mu)_m \frac{P(t+dt) - P(t)}{L(t+dt) - L(t)} = (K/\mu)_m \frac{1}{S_p} \frac{F(t+dt) - F(t)}{L(t+dt) - L(t)} \quad (9)$$

puisque  $F(t) = P(t) S_p$ .

Mais  $[L(t+dt) - L(t)]$  représente la différence de longueur de la préforme imprégnée entre les instants  $t$  et  $t+dt$ , c'est-à-dire l'avancée du front de métal pendant  $dt$ , ou encore la vitesse interstitielle du métal multipliée par  $dt$  :

$$L(t + dt) - L(t) = \frac{V_0}{\Phi_0} dt \quad (10)$$

En remplaçant dans l'équation (9), on obtient :

$$V_0 = (K/\mu)_m \frac{\Phi_0}{S_p V_0} \frac{F(t+dt) - F(t)}{dt} = (K/\mu)_m \frac{\Phi_0}{S_p V_0} \frac{\partial F(t)}{\partial t} \quad (11)$$

et on en déduit enfin  $(K/\mu)_m$  :

$$(K/\mu)_m = \frac{V_0^2 S_p}{\Phi_0 \frac{\partial F(t)}{\partial t}} \quad (12)$$

Ainsi, pour le dispositif expérimental adopté, avec un métal et une préforme connus, il est possible de calculer la mobilité "moyenne" du métal liquide au sein de la préforme imprégnée, à partir de la connaissance de la vitesse de Darcy (ou de la vitesse du piston, cf. éq. 7) et de la courbe d'évolution de la force d'injection en fonction du temps. Il reste maintenant à calculer la mobilité du métal à travers la préforme présentant un taux de solidification  $F_s$ , c'est-à-dire dans la zone de la préforme à la température  $T_{\text{solidification}}$  (Fig. 4).

*b) Calcul de la mobilité  $(K/\mu)$  en fonction de  $F_s$ .*

L'injection a été réalisée avec une température initiale de préforme égale à  $T_{0P}$ . En appliquant l'équation (4), où tous les paramètres sont connus, nous trouvons  $F_s$ .

Etant donnée la structure en série du milieu poreux, la mobilité "moyenne"  $(K/\mu)_m$  peut s'exprimer en fonction de  $\chi$  (cf. éq. 6) :

$$\frac{1}{(K/\mu)_m} = \frac{\chi}{(K/\mu)_0} + \frac{(1 - \chi)}{(K/\mu)} \quad (13)$$

avec  $(K/\mu)_0$  la mobilité du métal liquide au sein de la préforme vierge et  $(K/\mu)$  la mobilité du métal au sein de la préforme à la température  $T_{\text{solidification}}$  et présentant un taux de métal solidifié  $F_s$ . On en déduit alors  $(K/\mu)$  :

$$(K/\mu) = \frac{(1 - \chi) (K/\mu)_m (K/\mu)_0}{(K/\mu)_0 - \chi (K/\mu)_m} \quad (14)$$

Avec cette procédure d'interprétation des résultats, il est possible de déterminer pour un jeu de paramètres  $T_{0P}$  et  $T_{0L}$  donnés, le taux de solidification  $F_s$  et la mobilité du métal liquide  $(K/\mu)$  correspondante. Nous allons maintenant présenter les résultats ainsi obtenus.

#### IV. MOBILITÉ DU MÉTAL LIQUIDE EN FONCTION DU TAUX DE SOLIDIFICATION

En utilisant le dispositif et la procédure expérimentale présentés au paragraphe précédent, nous avons réalisé des essais d'imprégnation pour différentes températures initiales de la préforme. Ainsi, les échantillons en cours d'injection présentent des taux différents  $F_s$  de métal solidifié sur les fibres, et il est possible de calculer la mobilité associée  $(K/\mu)$ .

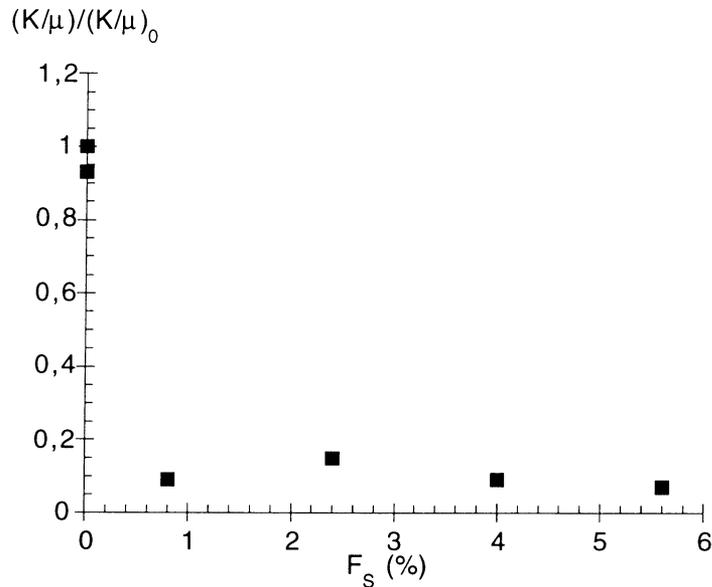
Sur le tableau I, on donne les températures d'injection du métal  $T_{0L}$  et initiale de la préforme  $T_{0P}$ , le taux de solidification  $F_s$ , la proportion  $\chi$  de préforme saturée de métal totalement liquide, la mobilité "moyenne"  $(K/\mu)_m$ , la mobilité  $(K/\mu)$  correspondant à  $F_s$ , et la mobilité "relative", rapport  $(K/\mu)/(K/\mu)_0$  où  $(K/\mu)_0$  représente la mobilité dans le cas où il n'y a pas solidification (nous avons pris arbitrairement pour référence  $(K/\mu)_0$  correspondant à  $T_{0P} = 80^\circ\text{C}$  et  $T_{0L} = 90^\circ\text{C}$ ).

**Tableau I** : Synthèse des résultats expérimentaux

$T_{0P}$ (°C)	$T_{0L}$ (°C)	$F_s$ (%)	$\chi$ (%)	$(K/\mu)_m$ ( $10^{-10}\text{m}^3\text{s kg}^{-1}$ )	$(K/\mu)$ ( $10^{-10}\text{m}^3\text{s kg}^{-1}$ )	$(K/\mu)/(K/\mu)_0$
0	90	5,6	72	2,08	0,68	0,07
20	90	4,0	77	3,04	0,92	0,09
40	90	2,4	82	4,68	1,44	0,15
60	90	0,8	88	4,56	0,92	0,09
80	90	0	100	9,72	9,72	1
80	125	0	100	9,04	9,04	0,93

On constate sur la figure 6 que l'apparition de métal solidifié sur les fibres provoque une très forte diminution de la mobilité "relative" du métal liquide : il s'agit probablement d'une discontinuité au voisinage de  $F_s = 0$ . A partir du moment où il y a eu solidification de métal, la mobilité "relative" varie beaucoup moins rapidement, et si l'on excepte le point correspondant à  $F_s = 0,8$ , on observe une décroissance régulière de la mobilité relative.

Etant donnée la complexité du traitement pour calculer le taux de solidification  $F_s$  et la mobilité du métal  $(K/\mu)$  à partir des résultats expérimentaux bruts et des paramètres physiques, il est très difficile de caractériser l'erreur sur la mesure finale. Cependant, on peut remarquer que les valeurs de  $(K/\mu)$  pour les taux de solidification différents de 0 sont toutes voisines et de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ s kg}^{-1}$ , tandis que pour le taux de solidification  $F_s = 0$ , les deux essais effectués donnent des valeurs de  $(K/\mu)$  de l'ordre de  $9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ s kg}^{-1}$ . En raison



**Figure 6** : Mobilité "relative" du métal en fonction du taux de métal solidifié

de la cohérence de ces résultats, et même si l'on peut regretter le faible nombre de points expérimentaux, nous pensons que ces résultats sont représentatifs des phénomènes de colmatage de la préforme fibreuse lors de la solidification du métal.

## V. CONCLUSION

Ce travail constitue la validation d'une méthode d'étude de la mobilité d'un métal liquide au cours de son écoulement et de sa solidification au sein d'une préforme fibreuse.

En dépit du faible nombre de points expérimentaux, nous pensons que nous pouvons affirmer que la mobilité décroît fortement en fonction du taux de solidification du métal sur les fibres au voisinage immédiat de la température de solidification, cette décroissance s'apparentant à une discontinuité. Lorsque le taux de solidification continue d'augmenter, on observe une diminution plus douce de la mobilité du métal liquide et cette évolution doit être comparée aux résultats d'études faites sur l'évolution de la perméabilité avec la porosité [7,8]. Un modèle utilisable dans les logiciels de simulation numérique de l'élaboration des matériaux composites à matrice métallique consisterait alors à imposer une décroissance brutale de la mobilité "relative" du métal dès la première solidification, puis une évolution plus douce compatible avec les travaux déjà publiés dans la littérature sur le sujet voisin concernant le colmatage et la relation perméabilité/porosité en milieu poreux.

Les essais présentés ici doivent bien évidemment être poursuivis dans le cas de l'alliage de Wood de façon à confirmer nos conclusions. Par ailleurs, il sera nécessaire d'étendre l'étude à d'autres métaux purs pour vérifier que la discontinuité de la mobilité au voisinage de la température de solidification est bien un phénomène général.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Fukunaga H., Kuriyama M. (1982) - Experimental study on the fabrication of fiber reinforced aluminium by squeeze casting. Bulletin of JSME, Vol. 25, n° 303, p. 842-847.
- [2] Masur L.J., Mortensen A., Cornie J.A., Flemings M.C. (1987) - Pressure casting of fiber reinforced metals. Proc. of ICCM VI and ECCM II, Londres, Ed. F.L. Matthews et al., Vol. 2, p. 320-329.
- [3] Chauveteau G., Thirriot C.L. (1967) - Régimes d'écoulement en milieu poreux et limite de la loi de Darcy. La Houille Blanche, 2, p. 141-148.

- [4] Lacoste E. (1992) - Modélisation numérique de l'écoulement d'un métal liquide à travers une préforme fibreuse pour l'élaboration de matériaux composites à matrice métallique. Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I.
- [5] Lacoste E., Aboulfatah M., Danis M., Girot F. (1993) - Numerical simulation of the infiltration of fibrous preforms by a pure metal. *Met. Trans. A*, Vol. 24A, p. 2667-2678.
- [6] Aboulfatah M. (1994) - Métrologie et caractérisation physique des phénomènes induits par la solidification d'un métal pur au sein d'une préforme fibreuse. Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I.
- [7] Carman P.C. (1950) - The determination of the specific surface of pulp fibers from air permeability measurements. *TAPPI* 33, p. 130-137.
- [8] Jackson G.W., James D.F. (1986) - The permeability of fibrous porous media. *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 64, p. 364-374.

# Rhéologie de la phase d'oignons

*P. Panizza, D. Roux, V. Vuillaume  
Centre de Recherche Paul Pascal  
Avenue du Dr A. Schweitzer  
33600, Pessac*

**Résumé:** *Nous avons étudié la rhéologie et la viscoélasticité de deux phases lamellaires préparées dans ce qui est appelée la "phase d'oignons". Cet état se compose de vésicules multilamellaires monodisperses qui remplissent l'espace de façon compacte. Nous avons mesuré la viscosité  $\eta$  et le module élastique  $G'$  en fonction de la taille  $R$  des oignons ainsi que de la distance entre membranes. Les résultats de viscoélasticité sont analysés en terme de déformations élastiques.*

**Abstract:** *We studied the rheology and the linear viscoelasticity of two lamellar phases prepared in the so-called "onion-phase". This state consists of monodisperse multilamellar vesicles filling-up space. The viscosity  $\eta$  and the elastic ( $G'$ ) modulus are measured for different onion sizes and characteristic distances between membranes. The results are interpreted in term of the elastic deformation of smectic beads.*

## **Introduction:**

Les phases lamellaires lyotropes présentent sous l'effet du cisaillement trois états stationnaires séparés par des transitions dynamiques [1]. A bas et hauts cisaillements, les membranes s'orientent dans le plan ( $V, \dot{\gamma}$ ). Pour des cisaillements intermédiaires, les membranes forment des vésicules multilamellaires monodisperses en phase compacte. La taille  $R$  de ces vésicules est fixée par  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement, et peut varier de quelques micromètres à quelques dixièmes de microns [2]. Un argument dimensionnel conduit à  $R = \dot{\gamma}^{-0.5}$  [3]. D'autre part, les vésicules ainsi préparées, ont la particularité de rester métastables lorsque le cisaillement est arrêté. Cette dernière propriété, nous a permis d'étudier la viscoélasticité linéaire de cette phase.

**Mots clefs:** Phase lamellaire, phase d'oignon, cisaillement, viscosité viscoélasticité

propriété, nous a permis d'étudier la viscoélasticité linéaire de cette phase.

## **1/ Rhéologie :**

### **a/Matériau :**

Nous avons étudié la viscosité de la phase d'oignon en fonction du cisaillement et de la concentration  $\phi$  en membrane . Nous avons étudiés deux phases lamellaires stabilisées par interaction d'ondulation. Le premier système étudié se compose de SDS, de pentanol, de dodécane et d'eau. Il s'agit d'un système quaternaire qui présente dans le plan (Eau/SDS=1.55) une phase lamellaire qui peut être diluée continuellement [4]. Le second système se compose d'AOT et d'eau salée à 15g/l [5]. Pour de telles phases, négligeant l'effet des ondulations:  $d=\delta/\phi$  (ou  $\delta$  est l'épaisseur de la membrane et  $d$  le pas smectique). Il est ainsi possible de faire varier la distance  $d$  entre membrane de quelques centaines à quelques dizaines d'angstroms.

### **b/Méthode expérimentale :**

La viscosité de la phase d'oignon a été mesurée à  $T=21^\circ\text{C}$ , à l'aide d'un rhéomètre Carrimed CSL 100. La cellule que nous avons utilisée est un couette de Mooney. Un tel couette se compose de deux cylindres concentriques. Le cylindre intérieur, que l'on met en rotation, se termine à sa base par un cône de façon à assurer un cisaillement uniforme dans la cellule. Le principe de la mesure est le suivant: la phase lamellaire est introduite dans la cellule de mesure. Nous imposons un cisaillement constant  $\dot{\gamma}$  et suivons l'évolution de la contrainte  $\sigma$ . Lorsque cette contrainte atteint le régime stationnaire, nous mesurons la valeur de la viscosité  $\eta=\sigma/\dot{\gamma}$ .

### **c/Résultats :**

Quel que soit la concentration  $\phi$  en membrane , la viscosité de la phase d'oignon présente un régime rhéoamincissant et suit une loi de puissance avec le cisaillement  $\eta =A(\phi) \cdot \dot{\gamma}^{-0.8}$  (Fig 1). A cisaillement constant, la viscosité est d'autant plus grande que le pas smectique  $d$  est faible .  $A(\phi)$  varie très fortement avec  $\phi$ . En fait  $A(\phi)\approx\phi^{3.2}$  (Fig 2). Si l'on utilise le fait que la taille  $R$  des oignons varie comme  $R\approx\dot{\gamma}^{0.5}\cdot\phi^2$  [3], il est alors intéressant de remarquer que la viscosité des oignons ne dépend que de leur taille et pas de leur pas smectique,  $\eta\approx R^{1.6}$ .

## **2/ Viscoélasticité linéaire :**

### **a/Méthode expérimentale :**

Pour étudier la viscoélasticité linéaire, nous avons préparé la phase d'oignon suivant la même méthode que précédemment. Le cisaillement est alors arrêté, et les mesures de fluage ou d'oscillations sont effectuées. Dans les deux cas, l'amplitude de la contrainte appliquée est ajustée de façon à rester dans le domaine de déformation linéaire. Pour empêcher la phase d'oignon d'être trop affectée par les mesures viscoélastiques, nous cisailons le matériau quelques minutes entre chaque mesure.

Des expériences précédentes menées sur des suspensions colloïdales et des émulsions ont révélé l'importance du glissement aux parois [6,7]. Si le glissement aux parois existe, les mesures viscoélastiques doivent dépendre de l'entrefer de la cellule. En fait, la contribution du glissement à l'élasticité doit décroître lorsque l'entrefer augmente. Nous avons vérifié que nos mesures sont indépendantes de l'entrefer utilisé (0.5 mm et 1mm) (Fig 3). Bien que le glissement aux parois existe certainement, nous n'avons donc pas à en tenir compte pour nos mesures.

### **b/Fluage:**

Une mesure de fluage révèle le comportement viscoélastique de la phase d'oignon. Lorsque soumis à un créneau de contrainte, la phase d'oignon montre une réponse élastique très rapide comme un solide élastique, mais s'écoule comme un liquide aux temps longs (Fig 4). Ce comportement peut être qualitativement bien compris si l'on suppose que la phase d'oignon se compose de monodomains de taille  $\xi > R$  séparés par des joints de grains (Fig 5). Pour des échelles de longueurs inférieures à  $\xi$ , le système se comporte comme un solide élastique parfait. Cependant pour des échelles supérieures à  $\xi$ , il n'y a plus de corrélations entre l'orientation des monodomains. Le système, à cette échelle apparaît désordonné, comme un liquide visqueux. En conclusion, la phase d'oignon se comporte comme un solide visqueux à petites échelles et comme un verre désordonné à plus grande échelle.

### **c/Mesures oscillatoires:**

Nous avons mesuré le module élastique et visqueux en fonction de la fréquence entre 0.1 et 10 Hz, pour différentes tailles d'oignon. Au dessous de 0.1 Hz, les mesures deviennent irréproductibles car cette zone de fréquence est très sensible aux joints de grains. Une courbe type est donnée figure 6. Sur le domaine de fréquences étudiées, le système qui présente un plateau élastique  $G_0$  apparaît plus élastique que visqueux ( $G' > G''$ ). Le plateau élastique dépend de la taille des oignons. Il augmente lorsque la taille  $R$  diminue (Fig 7). En fait,  $G_0$  varie linéairement comme l'inverse de la taille ( $G_0 = a + b/R$ ) (Fig 8). De ce qui est connu sur les émulsions et les mousses, cette dépendance en  $R$  suggère que  $b$  soit une surface tension effective [8,9]. Pour des oignons sphériques [10], il est connu que  $\sigma = (K \cdot \bar{B})^{0.5}$  joue le rôle d'une tension superficielle pour le coût énergétique de petites déformations.  $K$  et  $\bar{B}$  sont ici respectivement les

modules élastiques de courbure et de compression. Ceci semble être le cas, puisque pour les deux systèmes étudiés (Fig 8 et Fig 9), l'ordre de grandeur de  $b$  apparaît comme une fraction de  $\sigma=(K.\overline{B})^{0.5}$  [11]. La partie de  $G_0$  indépendante de la taille, (i.e.  $a$ ) varie comme  $\Phi^3$  (Fig 10). Il est possible de montrer que cette contribution au module élastique provient de la compression engendrée par la présence des joints de grains[11].

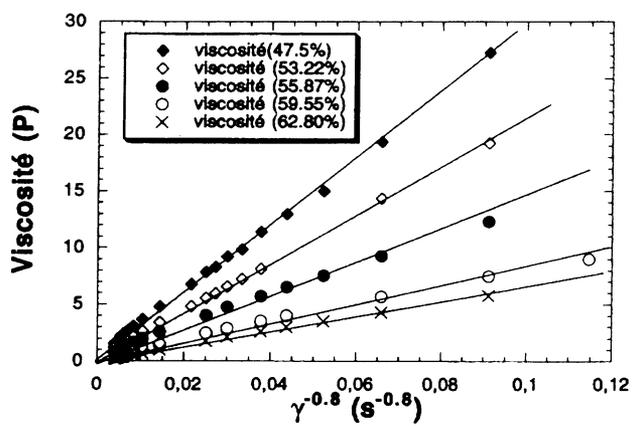
**Conclusion:** Nous avons montré que deux mécanismes expliquent le comportement viscoélastique de la phase d'oignon. La première contribution, responsable du comportement visqueux aux temps longs (i.e. basses fréquences) provient des joints de grains. La seconde contribution, responsable du comportement élastique aux temps plus courts provient de la réponse locale de chaque oignon. Le module élastique peut être décomposé en deux parties. La première partie est associée à la tension superficielle effective  $\sigma$  des oignons et varie linéairement comme l'inverse de leur taille  $R$ . La seconde partie, indépendante de la taille, correspond à de la compression due à la présence de joints de grains.

#### **Remerciements:**

Nous remercions M. Cates, C.-Y. Lu, F. Lequeux, H. Gayvallet P.Boltenhagen et J.F. Palierne pour l'apport de leurs remarques sur ce travail.

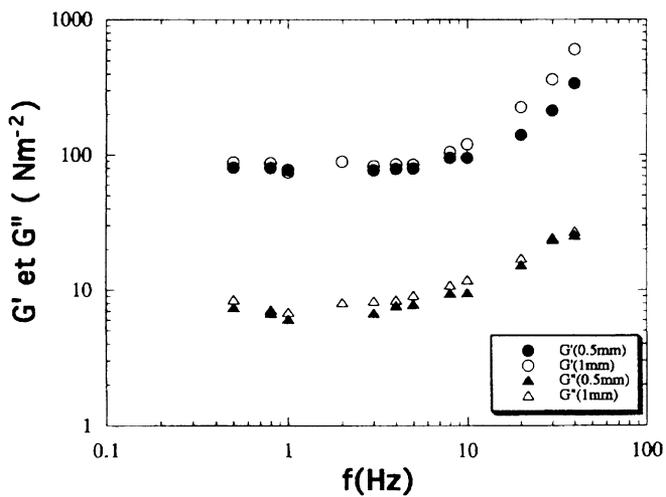
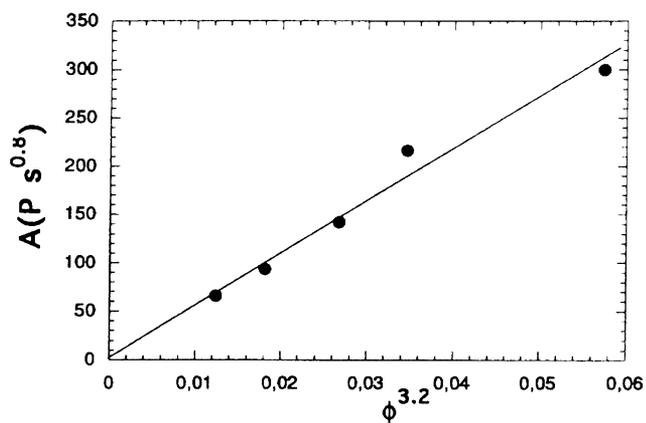
#### **Bibliographie:**

- [1]O.Diat,D. roux,F. Nallet, *J. Phys.II France* **3** (1993) 1427.
- [2]O. Diat,D. Roux, *J. Phys. France II* **3** (1993) 9.
- [3]O. Diat ,Thèse de 3ieme cycle "Effet du cisaillement sur les phases lyotropes:phase lamellaire et phase éponge", Université de Bordeaux I (1992)
- [4]D. Roux,A.M. Bellocq, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1895.
- [5]M. Skouri,J. Marignan,J. appel,G. Porte, *J. Phys. II France* **9** (1991) 1121
- [6]H. M. Princen, *J. Coll. int. sci.* **112** (1986) 112.
- [7]A. Yoshimura,R.K. Prud'homme,H.M. Princen,A.D. Kiss, *J. Rheol.* **31** (1987) 699.
- [8]S.A.Khan,R.C. Amstrong, *J. Non Newtonian Fluid Mech.* **22** (1986) 1.
- [9]H.M. Princen, *J. Colloid. Sci;* 91 (1983) 160
- [10]E. Van der Linden,J.H. Droge, *Physica A* **193** (1993) 439.
- [11]P. Panizza, D.Roux,V. Vuillaume, C.-Y. Lu, M.E. Cates, *to appear in Langmuir*



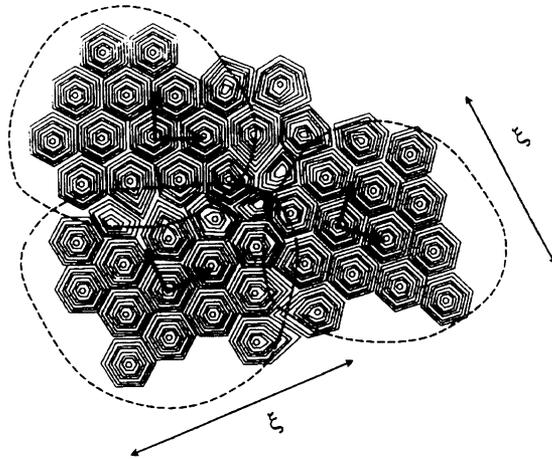
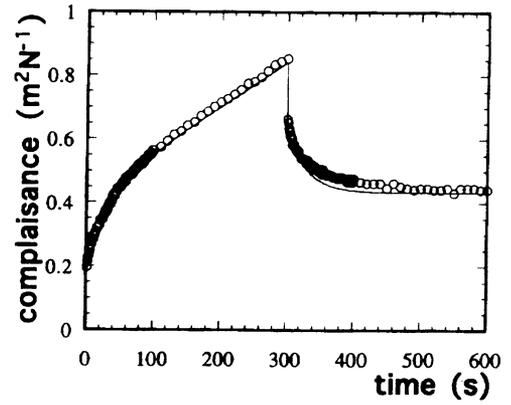
**Figure 1**  
Viscosité de la phase d'oignon pour différentes concentrations en membrane en fonction du taux de cisaillement

**Figure 2**  
Pente  $A = \eta/\dot{\gamma}^{-0.8}$  en fonction de la concentration en membrane à la puissance 3.2



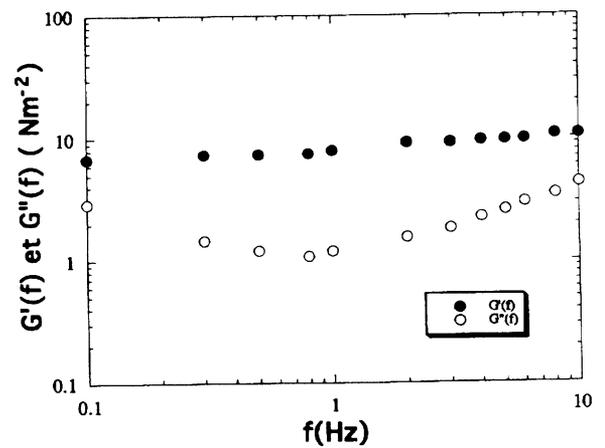
**Figure 3**  
 $G'$  et  $G''$  mesurés pour deux entrefers 0.5 (cercles noirs) et 1mm (cercles blancs) de la cellule de couette Mooney. L'échantillon est une phase d'AOT à 20% massique dans une solution de brine à 15g/l. Le cisaillement de préparation est  $2s^{-1}$ .

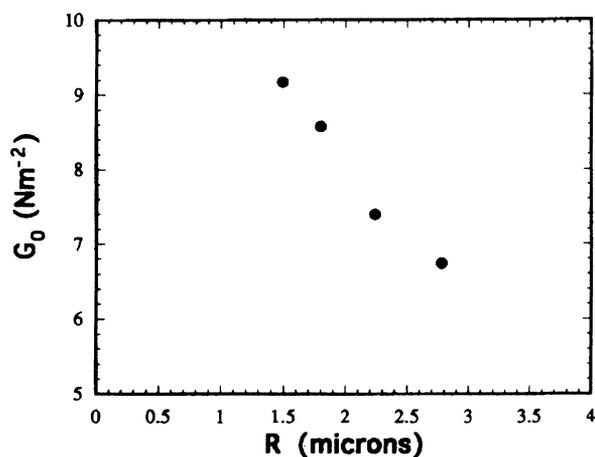
**Figure 4**  
 Courbe de fluage pour une phase d'oignon de taille  $R=2.3$  microns. La phase se compose de 59.7% massique de dodécane. La contrainte appliquée est  $0.03 \text{ Nm}^{-2}$ .



**Figure 5**  
 Représentation schématique d'une phase d'oignon.  $\xi$  est la taille caractéristique des monodomains. chaque monodomaine se compose de vésicules multilamellaires de taille  $R$ . A l'intérieur de ces vésicules, la phase lamellaire est conservée.

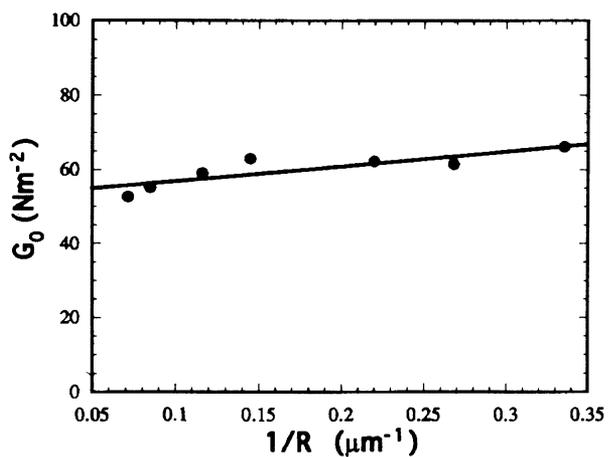
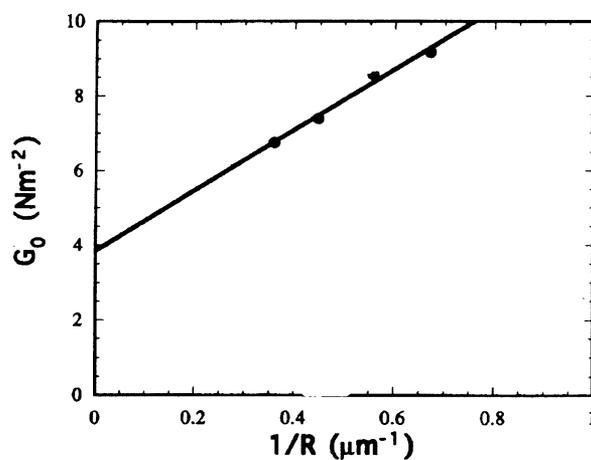
**Figure 6**  
 Modules élastique  $G'$  (cercles noirs) et visqueux  $G''$  (cercles blancs) en fonction de la fréquence  $f$ . Le système est une phase de SDS/dodécane/pentanol/eau à 59.7% massique de dodécane. La taille des oignon est 1.80 microns.



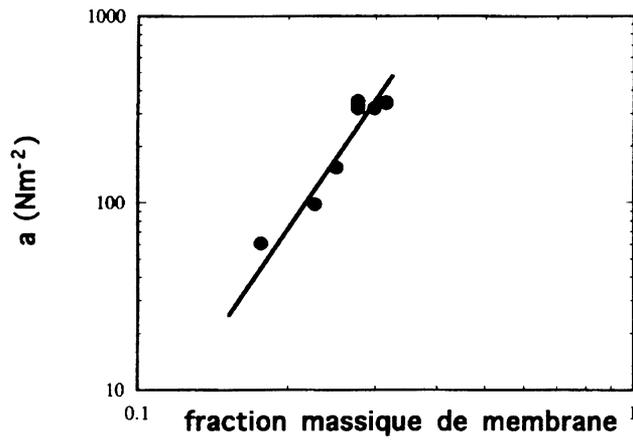


**Figure 7**  
Evolution de  $G_0$  pour le même échantillon que précédemment (figure 6) en fonction de différentes tailles. R

**Figure 8**  
 $G_0$  exprimé en fonction de  $1/R$ . Le meilleur fit linéaire donne  $G_0 = 3.84 + 8.11/R$  avec  $G_0$  exprimé en  $Nm^{-2}$  et R en microns. Le système est le même que celui de la figure précédente.



**Figure 9**  
 $G_0$  exprimé en fonction de  $1/R$  pour le système composé de 20 % massique en AOT (15g/l). Le meilleur fit donne  $G_0 = 53.63 + 40.446/R$  avec  $G_0$  exprimé en  $Nm^{-2}$  et R en microns.



**Figure 10**  
*Courbe montrant l'évolution de  $a$  en échelle log-log pour le même système que celui de la figure précédente.*

## CONDUCTIVITE ET MESURE DIELECTRIQUE DE PHASES LAMELLAIRES LYOTROPES SOUS CISAILLEMENT

L.SOUBIRAN, C.COULON, P.SIERRO, D.ROUX

*Centre de Recherche Paul Pascal  
Domaine Universitaire, 33405 Talence Cedex, France*

**résumé.**-Les phases lyotropes lamellaires forment sous cisaillement des structures correspondants à différents états stationnaires d'orientation de la membrane. Nous avons montré que des mesures de constantes diélectriques complexes dans différentes directions pouvaient être utilisées pour caractériser ce type de système. Deux exemples correspondants à deux natures différentes de tensioactifs ioniques sont donnés et le comportement à fréquence nulle de la conductivité est discuté dans chaque état stationnaire. Les résultats sont analysés en termes de modèle géométrique afin de mettre en évidence l'importance du rôle des défauts.

**abstract.**-Lyotropic lamellar phases under shear flow form structures corresponding to different steady states of orientation. We show that dielectric measurements in different directions can be used to characterize the organisation of the system. Two examples with different ionic surfactants are given and the low frequency conductivity behavior is discussed in each steady state. The results are then analyzed in terms of a geometric model to emphasize the role of defects.

MOTS CLES: conductivité, colloïde, lyotrope, cisaillement, défauts.

## 1 Introduction

Les phases de tensioactif en solution forment différentes structures parmi lesquelles on peut distinguer des phases liquides isotropes et liquides cristallins anisotropes. Ces phases ont été intensivement étudiées depuis une dizaine d'années. Leurs structures et leurs stabilités peuvent être considérées comme relativement bien comprises même si certains comportements très intéressants demandent à être clarifiés [1]. Comparé à cela les propriétés hors équilibre de ces systèmes ont été beaucoup moins étudiées. Récemment l'effet du cisaillement sur les phases lamellaires a été décrit [2-4]. Les auteurs ont proposé de décrire ces effets sur des phases lamellaires lyotropes (smectique A) à l'aide d'un "diagramme d'orientation". Dans ce diagramme une succession d'états d'orientations est trouvée, séparés par des transitions dynamiques. La figure 1 représente un tel diagramme pour un système SDS (Sodium.Dodecyl.Sulfate), dodecane, eau, pentanol étudié dans [3].

Sur cette figure trois différents états d'orientations sont localisés. L'état I correspond à une phase lamellaire orientée avec les couches perpendiculaires au gradient du cisaillement  $\nabla v$ . Au dessus d'un cisaillement critique de l'ordre de  $1s^{-1}$  cet état est destabilisé et un état de vésicules multilamellaires sphériques (sphérulites) de taille contrôlée par le cisaillement est atteint (état II). Cependant bien moins de défauts sont présents dans la direction de la vitesse.

Dans ce papier nous montrons que des mesures diélectriques sous cisaillement peuvent être utilisées pour caractériser différents états statiques d'un fluide complexe sous cisaillement. Deux différents systèmes sont comparés. Le premier est pris du diagramme d'orientation donné figure 1 avec les compositions 60.9% d'huile, 10.2% de SDS, 13.2% de pentanol et 15.7% d'eau. Le deuxième est un système pseudo binaire: AOT (19% et 25%) et eau salée (9g/l). Les deux systèmes ont été étudiés comme fonction du cisaillement à l'aide d'une cellule décrite plus bas.

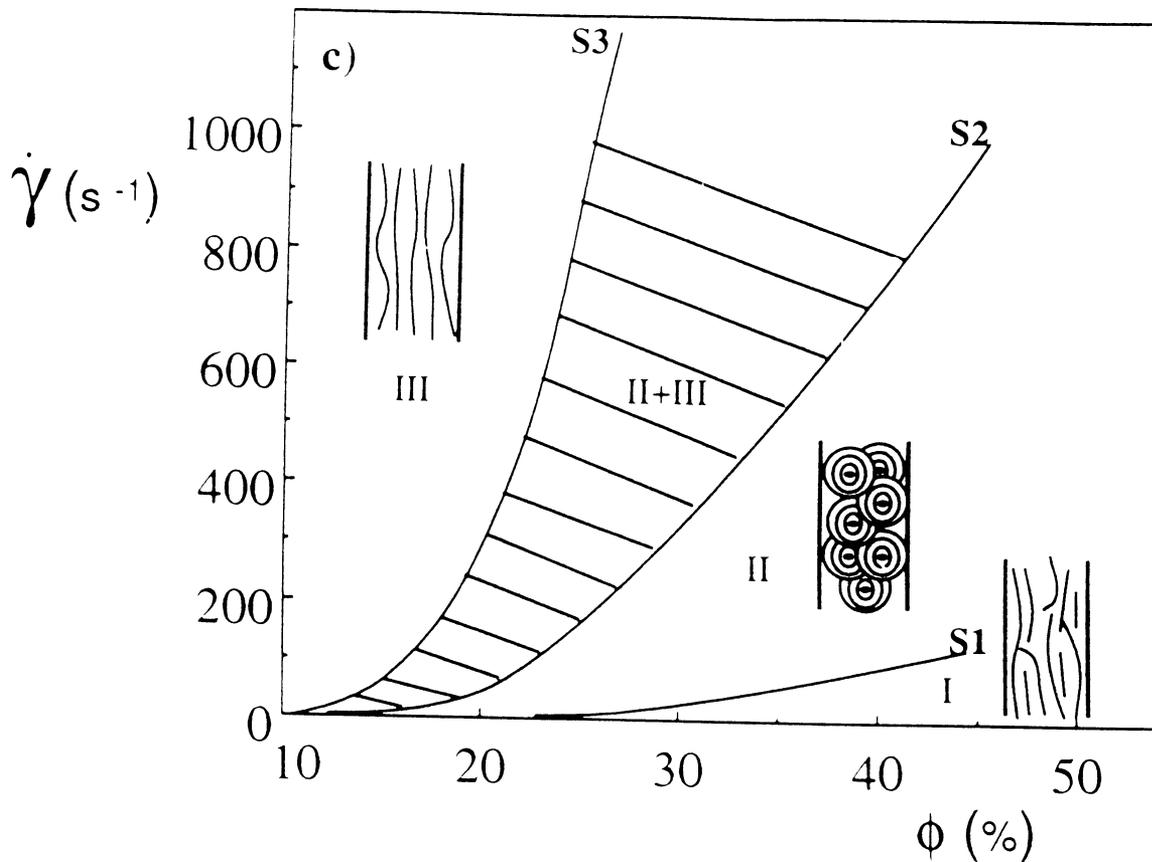


Figure 1: *Diagramme d'orientation représentant les différents états d'orientation d'une phase lyotrope lamellaire sous cisaillement. L'état I correspond à des couches parallèles aux parois avec des dislocations dans les deux autres directions. L'état II correspond à un état de sphérulites avec les couches organisés en vésicules multilamellaires de taille bien définie. L'état III est similaire à l'état I mais avec moins de défauts dans la direction du flux.*

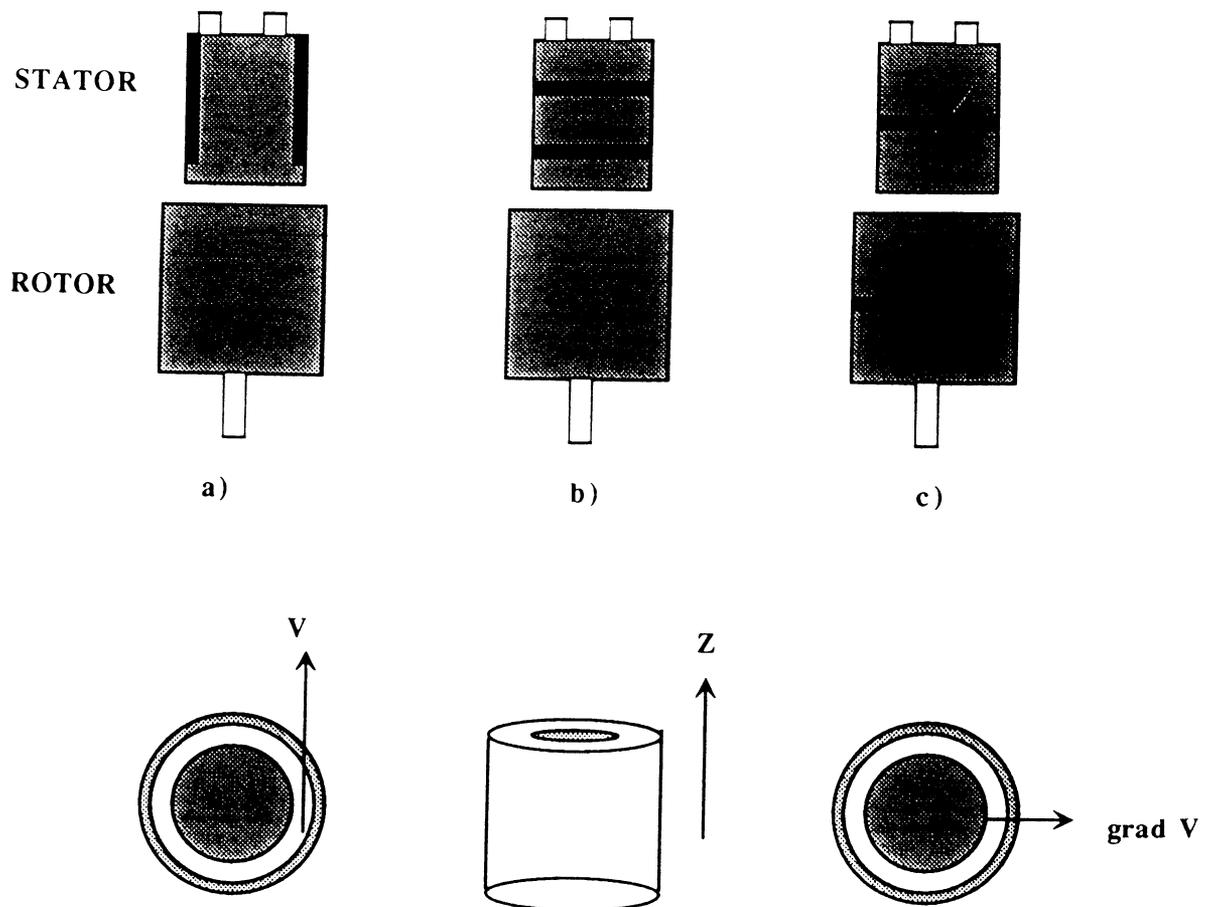


Figure 2: a),b),c) représente respectivement trois cellules avec différentes géométries d'électrodes utilisées pour accéder aux trois directions ( $v, \nabla v, z$ ).

## 2 Cellule de cisaillement pour des mesures diélectriques

La cellule de base est une cellule de couette similaire à celles utilisés dans les mesures de diffusion de lumière, rayons X et neutrons. Cependant pour des mesures diélectriques le stator et le rotor sont constitués d'un matériau isolant et des électrodes sont disposées dessus. Trois cellules différentes avec différentes configurations d'électrodes ont été utilisées afin d'effectuer des mesures dans les trois directions ( $v, \nabla v, z$ ) décrites figure 2.

Les électrodes sont connectées à un impédancemètre 4194 Hewlet Packard qui permet de mesurer des impédances entre 100Hz et 15MHz [6]. A l'aide des trois cellules schématisées figure 2, trois mesures d'impédances indépendantes ont été effectuées. Les parties réelle et imaginaire du signal sont alors utilisées pour déduire les composantes du tenseur de conductivité complexe. Les

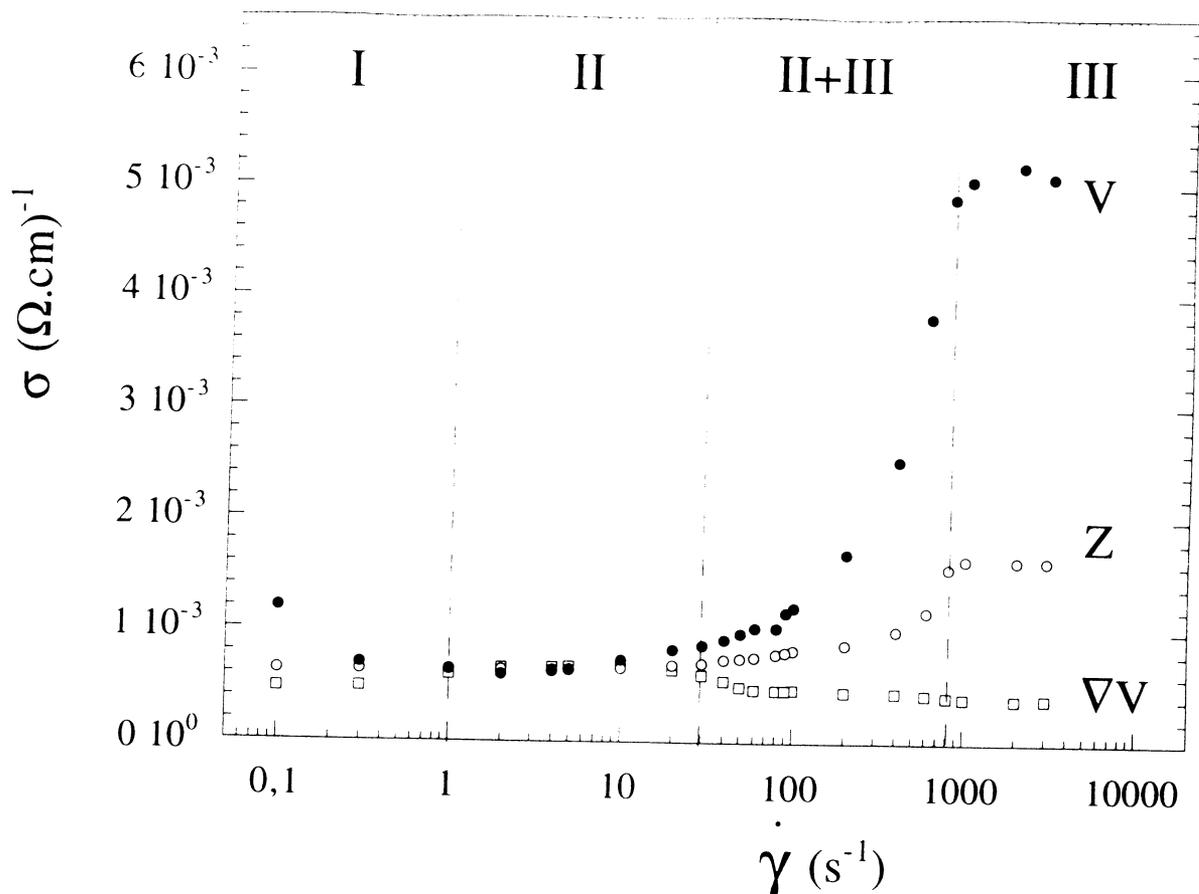


Figure 3: *conductivité basse fréquence du système SDS en fonction du cisaillement.*

détails de cette analyse technique sont donnés dans [7] et [12].

### 3 Résultats

Dans le cas du système SDS, dodecane, pentanol, eau aucune dépendance, en fonction de la fréquence, du tenseur de conductivité complexe n'est mesurée dans le domaine de fréquence 1KHz-100MHz quelque soit le cisaillement. La constante diélectrique est toujours de l'ordre de 70. Comme aucune dépendance en fréquence n'est mesurée nous allons discuter des variations, avec les directions ( $v$ ,  $\nabla v$  et  $z$ ) et le cisaillement, de la conductivité à fréquence nulle.

Figure 3 donne la dépendance en cisaillement des trois composantes du tenseur de conductivité. Les lignes verticales donnent les limites des différents domaines d'orientations déterminées par d'autres techniques. A très bas cisaillement  $\dot{\gamma} \leq 1s^{-1}$  le système est dans l'état I avec les membranes orientées principalement parallèlement aux parois de la cellule. La conductivité est

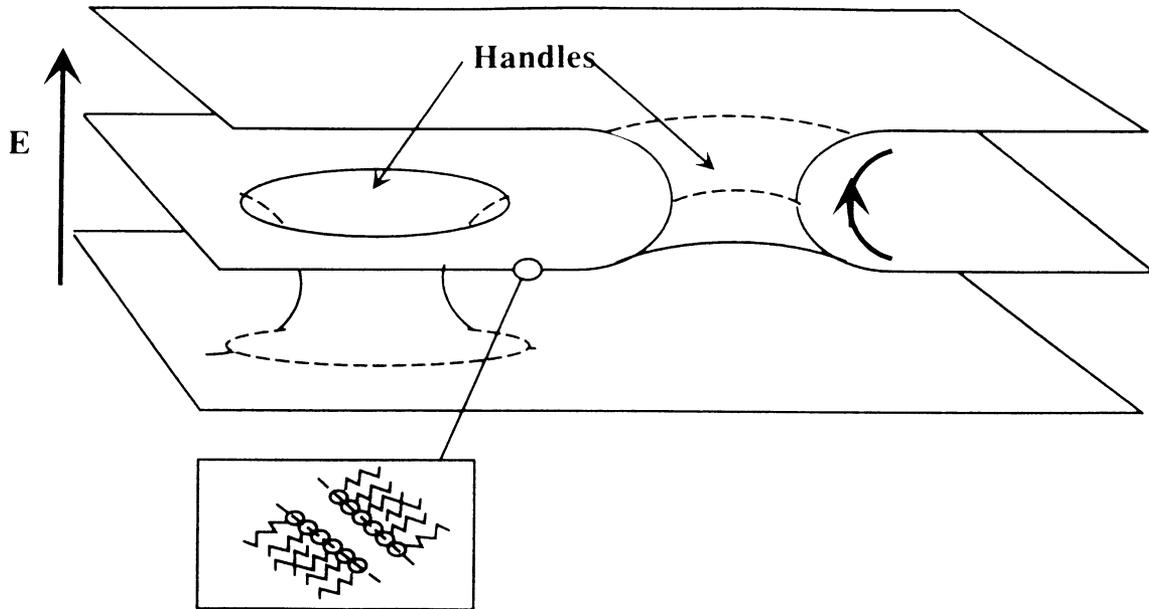


Figure 4: *vue schématique de défauts (poignées) connectant deux membranes voisines.*

faiblement anisotrope avec la plus grande valeur suivant  $v$ . Lorsque l'état II est atteint la conductivité est la même quelque soit la direction avec quasiment pas de variation avec le cisaillement ( $\sigma \simeq 0.6 \cdot 10^{-3}(\Omega.cm)^{-1}$ ). L'état III est atteint pour  $\dot{\gamma} \simeq 1000s^{-1}$ . Le système présente dans cet état une anisotropie notable qui ne change pas lorsque le cisaillement est augmenté ( $\sigma_v \simeq 5 \cdot 10^{-3}(\Omega.cm)^{-1}$ ,  $\sigma_z \simeq 1.6 \cdot 10^{-3}(\Omega.cm)^{-1}$ ,  $\sigma_{\nabla v} \simeq 0.4 \cdot 10^{-3}(\Omega.cm)^{-1}$ ). A partir de ces résultats il est clair que la conductivité est une technique capable de caractériser les différents états d'orientation.

Discutons des résultats plus en détails en commençant par l'état III. Le résultat le plus frappant est la valeur de la conductivité dans la direction  $\nabla v$ . En fait une structure de membranes séparées par de l'huile devrait donner une valeur négligeable de la conductivité dans cette direction. La valeur élevée observée suggère l'existence de défauts connectant les membranes comme par exemple des poignées (fig.4).

Dans ce cas ces défauts devraient être présent également dans l'état de sphérulites. Cela expliquerait alors la valeur de la conductivité dans cet état. En effet, si il n'y avait pas de défauts, alors la conductivité dans l'état de sphérulites devrait être zero. La présence de défauts de type poignées dans la phase lamellaire pourrait expliquer le fait que la conduction ait lieu à travers les sphérulites et expliquer la valeur de la conductivité mesurée.

Pour approfondir cet argument nous avons étudié l'état sphérulite d'un

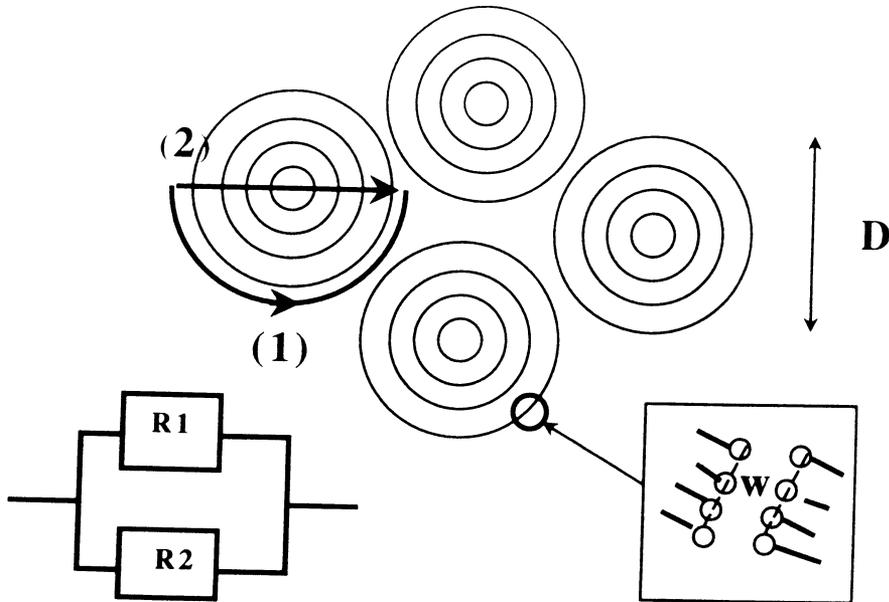


Figure 5: *structure schématique de l'état sphérulite. Les chemins (1) et (2) sont décrit dans le texte. Le circuit équivalent électrique utilisé pour décrire les deux mécanismes de conduction est représenté [12].*

autre système où le solvant est conducteur (AOT, eau salée). Deux phases lamellaire ont été préparées avec des fractions volumiques de membrane de 19% et 25%. La conductivité dans l'état II (sphérulite) est représenté en fonction du cisaillement figure 6.

En contrast avec l'exemple précédant la conductivité dépend désormais du cisaillement i.e de la taille des sphérulites. Ce qu'on peut montrer d'une façon générale est que dans un état de sphérulites, la conductivité s'écrit comme la somme de deux contributions:

$$\sigma \sim \sigma_s \frac{d}{D} + \Phi_D \sigma_s \quad (1)$$

$d$  est le pas smectique,  $D$  la taille des sphérulites,  $\sigma_s$  la conductivité du solvant et  $\Phi_D$  la fraction surfacique de défauts. Le premier terme décrit la conduction entre les sphérulites (chemin 1), le deuxième décrit la conduction à travers (chemin 2)(fig.5).

Lorsque le solvant est de l'huile nous mesurons uniquement la deuxième contribution, lorsque le solvant est conducteur nous mesurons les deux con-

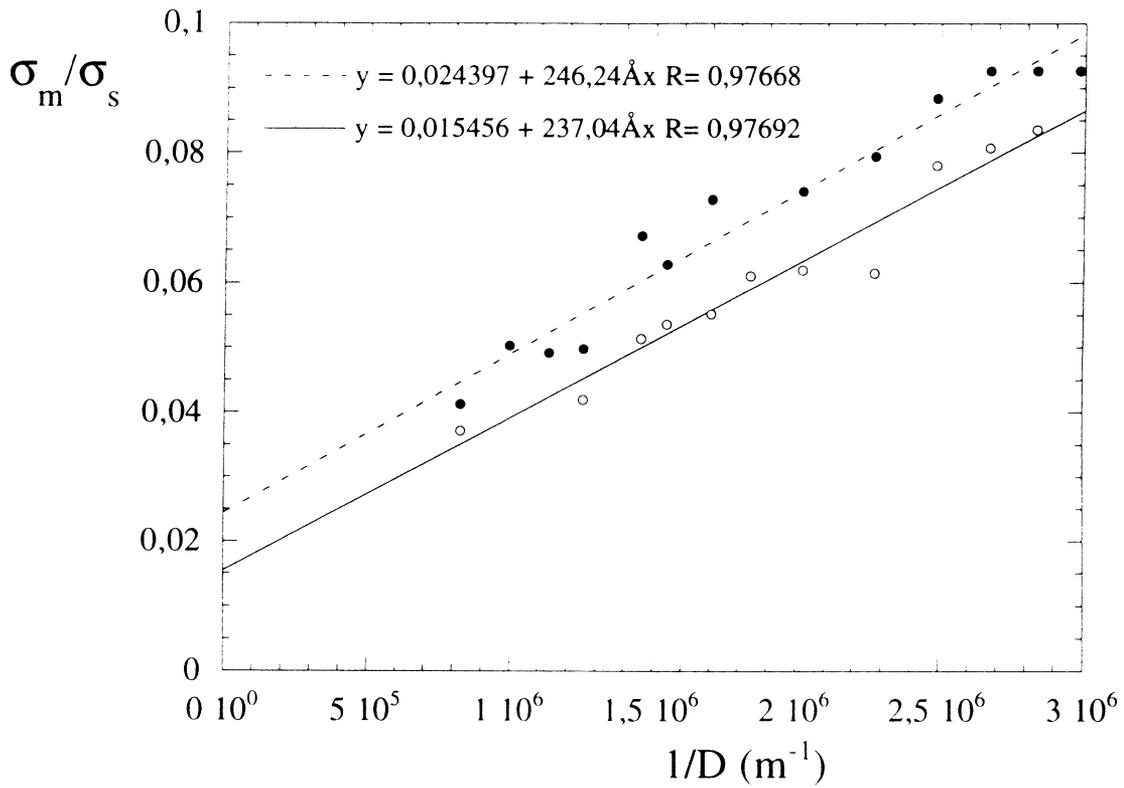


Figure 6: conductivité normalisée pour le système AOT dans l'état de sphérulite en fonction de l'inverse de la taille des sphérulites. Symboles pleins pour  $\Phi_m = 19\%$ , symboles vides pour  $\Phi_m = 25\%$  ( $\Phi_m$  étant la fraction volumique de membranes). Les lignes donnent les meilleurs fits linéaires.

tributions ce qui nous permet d'estimer  $\Phi_d \sim 1\%$  [12]

## 4 Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible d'effectuer des mesures diélectriques sous cisaillement de système colloïdaux. En appliquant cette technique à un système lyotrope qui présente un riche diagramme d'orientation, nous avons montré qu'il était possible d'observer les différents états d'orientation et de caractériser leur anisotropie. La comparaison de deux différents systèmes dans l'état de sphérulites a révélé la présence de défauts microscopiques dans la membrane et la dépendance avec le cisaillement de la conductivité a été expliquée.

## REFERENCES

- [1] GELBART W.M, BEN-SHAUL A. and ROUX D. (Editors), *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers* (Springer-Verlag, New York)1993.
- [2] SAFINYA C.R, SIROTA E.B. and PLANO R.J., *Phys.Rev.Lett.*, **66**(1991)1986.
- [3] DIAT O. and ROUX D., *J.Phys.II France* **3**, **1427**(1993).  
DIAT O., ROUX D. and NALLET F., *J.Phys.II France* **3**, **9**(1993).
- [4] ROUX D., NALLET F. and DIAT O., *Europhys.Lett.*,**24** (1993)53.
- [5] PANIZZA P., ARCHAMBAULT P. and ROUX D.; *J.Phys II France* **5**, **303**(1995).
- [6] VINCHES C., COULON C. and ROUX D., *J.Phys II France* **4**, **1165**(1994).  
VINCHES C., *PhD Thesis Bordeaux (1994)*.
- [7] SOUBIRAN L., and SIERRO.P; to be published.
- [8] GAZEAU D., BELLOCQ A.M, ROUX D. and ZEMB.T, *Europhys.Lett.*,**9**(1989)447.
- [9] VAN DER PAUW L.J, *Philips.Res.Repts.*,**16**(1961)187.
- [10] SOUBIRAN L., COULON C. and ROUX D.; to be published.
- [11] ROUX., COULON C. and CATES M.E, *J.Phys.Chem.*,**96** (1992)4174.
- [12] SOUBIRAN L., COULON C., SIERRO.P and ROUX D.; to be published in *Europhys.Lett.*.

# Simulation Numérique de l'Extrusion de Fluides Visqueux avec Glissement à la Paroi

J. Cizeron, P. Jay, N. El Kissi et J.M. Piau

Laboratoire de Rhéologie<sup>1</sup>  
Domaine Universitaire - BP 53  
F-38041 GRENOBLE Cedex 9

## Résumé

*Nous avons simulé numériquement l'écoulement de Poiseuille d'un polymère de type PDMS en utilisant une loi de glissement à la paroi réaliste. Nous avons pu analyser les phénomènes se produisant lors de la transition de l'adhérence vers le glissement. Cette analyse montre l'influence amont du glissement et son effet sur le champ des vitesses et des contraintes ainsi que sur les phénomènes de sortie de filière.*

## Abstract

*The Poiseuille flow of a PDMS is studied with a slip condition at the wall. The slip law came from an experimental measurement. We focus on the transition from adhesion boundary condition to slip boundary condition. We show that the influence on the flow go upstream of the change of boundary condition. We also show the influence on the exit die phenomenom of a slip boundary condition.*

**Mots clef:** simulation numérique, glissement, extrusion, Poiseuille, contrainte.

## Introduction

Les procédés industriels de mise en forme des polymères font très souvent appel à l'extrusion. La productivité de ce moyen de fabrication est limitée par l'apparition d'instabilités.

Ces instabilités qui perturbent l'extrusion ont fait l'objet de nombreuses études. Piau et al [1, 2] donnent une large revue des différentes instabilités et de la chronologie de leur apparition. Ces instabilités ont différentes origines: il y a les instabilités amonts dues à des contractions et celles qui ont pour origine l'écoulement dans la filière et à sa sortie. Une de ces instabilités est due au couplage entre la perte d'adhésion entre le polymère et la paroi et la compressibilité du matériau. Dans ce cas précis, la loi de glissement  $\tau_{nt} = \mathcal{F}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{t})$  comprend une zone décroissante permettant au fluide de relaxer l'énergie emmagasinée sous forme compressible. Piau et al [2] ont aussi montré que le glissement en réduisant les discontinuités de contraintes en sortie repousse

---

1. U.J.F. Grenoble1, Institut National Polytechnique de Grenoble, et URA 1510 du CNRS

l'apparition du phénomène de fissuration. Le glissement est donc un phénomène important dans l'étude des écoulements de polymères. Différents auteurs se sont intéressés au glissement des polymères fondus. Selon les auteurs, il y a 2 approches: une approche moléculaire comme le proposent de Gennes [3], Leonov [4], Lin[5] et une approche macroscopique [6, 7, 8, 2]. Récemment Piau et El Kissi [1] ont fait le lien entre ces 2 approches, ils ont déterminé à l'aide de mesures macroscopiques une loi de glissement construite avec une théorie moléculaire de reptation de chaînes [4]. Il y a peu d'articles à ce jour sur la modélisation réaliste du glissement. Silliman et Scriven [9] montrent numériquement en utilisant une loi de glissement linéaire que le glissement a pour conséquence une diminution de l'amplitude des pics de contrainte en sortie de filière. Ils utilisent un coefficient de glissement très important, leurs profils de vitesse sont donc très peu perturbés par rapport au cas d'adhérence. Ils n'observent donc pas de changement notable dans la morphologie de l'écoulement. Georgiou et Crochet[10] ont travaillé sur les instabilités dues à la superposition du phénomène de glissement et de compressibilité, en se basant sur une loi de glissement arbitraire en relation avec la démarche suivie dans [1] et [2] .

Dans ce travail, nous avons effectué la simulation numérique d'une loi de glissement réaliste pour un polydiméthylsiloxane (PDMS) en utilisant les résultats de [1] obtenus pour le PDMS LG2. Nous utilisons la méthode des éléments finis en nous focalisant sur la transition de l'adhérence vers le glissement pour un écoulement de Poiseuille visqueux.

## 1 Formulation Numérique

L'écoulement est régi par les lois de conservation de la masse et de la quantité de mouvement. Nous étudions ici l'écoulement stationnaire d'un fluide incompressible en négligeant les forces d'inertie ( $Re \ll 1$  pour le LG2) et de volume. Nous obtenons donc comme équations du système:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

$$-\nabla p + [\nabla \tau] = 0 \quad (2)$$

$$\tau = 2\eta(\dot{\gamma})D \quad (3)$$

avec  $\mathbf{v}$  le vecteur des vitesses,  $p$  la pression,  $D = \frac{1}{2}[\nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla^T \cdot \mathbf{v}]$  est le tenseur des taux de déformations et  $\tau$  le tenseur des contraintes complémentaires. Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  étant défini par  $\dot{\gamma} = \sqrt{2D : D}$ .

La viscosité du polydiméthylsiloxane LG2 peut être modélisée par un modèle de Bird-Carreau [11]:

$$\eta^* = \eta_0^* \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2\right)^{\frac{n+1}{2}} \quad (4)$$

Les valeurs numériques sont celles définies par [11]  $\eta_0 = 5.4 \cdot 10^5 Pa \cdot s$ ,  $\lambda = 100s$  et  $n = 0.35$ .

Le système a été adimensionnalisé de manière à obtenir une contrainte de cisaillement égale au seuil de glissement pour un fluide newtonien de viscosité  $\eta_0$  et  $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$  dans une filière de rayon  $R = 10^{-3}m$ . Ceci correspond à diviser les contraintes par  $\tau_0$  qui est la contrainte limite

du seuil de glissement, les vitesses par  $U = 10^{-3}m/s$  vitesse donnant  $\dot{\gamma}=1$  dans une filière de rayon  $R = 10^{-3}m$  et donc les dimensions par  $L = 10^{-3}m$ . Nous obtenons donc  $\eta_0^* = 9.81818182$ ,  $\lambda^* = 100s$  et  $n^* = 0.35$  comme valeurs adimensionnelles pour le modèle de Bird-Carreau.

Nous avons utilisé le logiciel POLYFLOW qui met en oeuvre la méthode des éléments finis. L'étude de la méthode de discrétisation permet d'expliquer les problèmes rencontrés lors de la mise en place de la condition aux limites de glissement (voir paragraphe suivant).

Après l'intégration par partie de la forme faible des équations (1,2) et utilisation de la méthode de Galerkin, nous obtenons:

$$\int_{\Omega} \psi (\nabla \psi_i^T (-p^a I + 2\eta(\dot{\gamma}^a) D^a)) d\Omega = \int_{\partial\Omega} \psi_i \tau \mathbf{n} d\partial\Omega, \quad i = 1, 2, \dots, N_v \quad (5)$$

$$\int_{\Omega} \pi_j (\nabla \cdot \mathbf{v}^a) d\Omega = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N_p \quad (6)$$

$\psi$  et  $\pi$  étant 2 fonctions continues sur le domaine et l'indice  $a$  correspondant aux variables approximées et donc inconnues du système.

Nous sommes en présence d'un écoulement où la diffusion est dominante, il n'y donc aucun problème pour l'utilisation de cette méthode.

Les fonctions de forme choisies pour approximer la vitesse sont de type P2 et de type P1 pour la pression [12]. Le système linéaire obtenu est résolu avec un algorithme de Picard du fait que la viscosité du fluide suit une loi de type puissance.

## 1.1 Loi de glissement

Comme loi de glissement nous avons choisi la loi définie par Piau et El Kissi [1]. C'est la première loi qui a une base théorique et une détermination expérimentale. Cette loi lie la contrainte de cisaillement et la vitesse à la paroi par une relation non-linéaire.

$$\tau : (\mathbf{n} \otimes \mathbf{t}) = \tau_{nt} = \mathcal{F}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{t}) \quad (7)$$

$\tau$  est le tenseur des contraintes complémentaires,  $\mathbf{n}$  et  $\mathbf{t}$  sont respectivement la normale et la tangente à la paroi et  $\mathbf{v}$  est le vecteur des vitesses.

$$\tau_{nt} = a_1 + a_2 e^{-a_3 u_w} + a_4 \frac{\frac{u_w}{a_5} (1 - e^{-\frac{a_5}{u_w}}) - e^{-\frac{a_5}{u_w}}}{1 + a_6 - e^{-\frac{a_5}{u_w}}} \quad (8)$$

$u_w = \mathbf{v} \cdot \mathbf{t}$  est la vitesse tangentielle à la paroi. Si  $u_w = 0$  alors  $\tau_{nt} = a_1 + a_2 = \tau_0$ . Il y a adhérence lorsque  $\tau_{nt} < \tau_0$ .

En analysant l'expression 5, on peut voir que les conditions aux frontières du domaine apparaissent dans le terme de droite. La condition de glissement est imposée par l'intermédiaire du terme  $\tau \mathbf{n}$ , elle n'est donc pas vérifiée exactement. La prise en compte du glissement ne permet pas d'intégrer la loi (équation 8) sous cette forme. En effet la contrainte à la frontière du domaine est estimée avec le champ de vitesses de l'itération précédente et ne peut pas être

Coefficients		
	Réels	Adimensionsnels
$a_1$	$0.47 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	0.854545
$a_2$	$0.08 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	0.145454
$a_3$	650 s/m	0.650
$a_4$	$0.48 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	0.872727
$a_5$	0.028 m/s	28.00
$a_6$	0.01	0.01

TAB. 1 - Coefficients de la loi de glissement pour le LG2 dans une filière de  $L/D=20/2$

inférieure à  $\tau_0$ . Dans ce cas l'expression 5 mène à des valeurs de  $u_w$  négatives. Il a donc été nécessaire de rajouter une partie parabolique à la loi de glissement lorsque  $\tau_{nt} < \tau_0$  pour éviter le problème du seuil de glissement.

Nous avons utilisé la loi de glissement suivante (voir Fig.1):

$$\tau_{nt} = \frac{\tau_0}{\epsilon} u_w \left( 2 - \frac{u_w}{\epsilon} \right) \quad \text{si } 0 < u_w \leq \epsilon \quad (9)$$

$$\tau_{nt} = a_1 + a_2 e^{-a_3 u_w} + a_4 \frac{\frac{u_w}{a_5} (1 - e^{-\frac{a_5}{u_w}}) - e^{-\frac{a_5}{u_w}}}{1 + a_6 - e^{-\frac{a_5}{u_w}}} \quad \text{si } u_w > \epsilon \quad (10)$$

Nous obtenons donc une relation qui existe pour toutes les valeurs de  $\tau_{nt}$ . Nous pouvons dire que  $\epsilon$  est la valeur limite en dessous de laquelle le fluide peut être considéré comme adhérent à la paroi.

## 2 Résultats

### 2.1 Courbe d'écoulement

La validation de l'implémentation de la loi de glissement dans le logiciel est effectuée en calculant les différents points de la courbe d'écoulement du PDMS LG2. Les coefficients de la loi de glissement sont ceux définis (voir Table 1) pour une filière de  $L/D=20/2$  dans [1].

Nous avons effectué la simulation d'un écoulement de Poiseuille dans une conduite axi-symétrique avec une condition aux limites de glissement. Nous pouvons voir (Fig. 2) que la courbe d'écoulement obtenue par simulation numérique est la même que celle obtenue par expérimentation. La première partie correspond à l'adhérence du fluide dans la conduite, la légère redescende définit la zone instable de l'écoulement, zone où la loi de glissement est décroissante. La dernière partie correspond à l'augmentation de la contrainte après le minimum de la loi de

glissement. Les simulations ont montré que si  $\epsilon < 10^{-3}$ , il n'y a pas d'influence sur la partie correspondant à l'adhérence de la courbe d'écoulement.

## 2.2 Transition vers le glissement

Pour l'étude de la transition vers le glissement, nous avons étudié les effets sur un écoulement de Poiseuille d'une condition à la paroi passant de l'adhérence à une condition de glissement à l'abscisse  $z=0$ . Les conditions aux limites sont détaillées en figure 3 et le maillage en figure 4. Le calcul a été effectué à débit imposé pour une vitesse débitante adimensionnelle de 1.

Nous pouvons voir (Fig. 5 et 6) que le profil de vitesse commence à se modifier avant que l'écoulement ne rencontre le changement de condition aux limites. La vitesse axiale augmente brusquement à la paroi pour  $z > 0$  alors qu'elle diminue sur l'axe. La diminution sur l'axe se fait sentir un peu avant l'abscisse  $z=0$ . La représentation de  $u_r$  (Fig. 6) permet de confirmer cette influence amont. En effet nous constatons qu'à partir de  $-0.5D$  le fluide se déplace de l'axe vers la paroi. Il y a donc une assez forte influence sur l'amont de l'écoulement. La figure 7 présentant l'évolution de la contrainte de cisaillement montre la forme du pic de contrainte de cisaillement au niveau du changement de condition aux frontières. La perturbation due à ce pic remonte vers l'axe de la conduite. L'accélération dans l'élément près de la paroi au point  $z=0$  est telle que la continuité du gradient de cisaillement est difficilement respectée à moins de diminuer la taille de l'élément à l'extrême. Il y a donc un pic secondaire qui est donc d'origine purement numérique mais celui-ci est peu visible sur le graphique.

La possibilité d'obtenir des cartes de  $\sigma_1 - \sigma_2$  devra permettre de comparer les calculs avec les expériences de biréfringence. Le diagramme de la différence des contraintes principales (Fig. 8) montre que l'écoulement est perturbé sur toute sa largeur. La différence de valeurs à la paroi de part et d'autre de l'abscisse  $z=0$  est due au fait que le fluide est moins cisailé dans la zone glissante. Le maximum à la paroi est dû à la contrainte de cisaillement car pour  $z < 0$  la contrainte d'élongation est très faible à la paroi et est négligeable devant la contrainte de cisaillement. L'évolution de  $\sigma_1 - \sigma_2$  dans la zone près de la paroi est dominé par le cisaillement. Alors que le maximum sur l'axe est dû à la décélération du fluide donc à sa compression.

## 2.3 Influence sur les phénomènes de sortie

Nous avons ensuite étudié l'effet d'une zone glissante sur les contraintes en sortie de filière. La simulation a été effectuée pour différents types de fluides. Nous ne présenterons ici que les résultats correspondant au cas du fluide newtonien. Nous plaçons donc en sortie de filière une zone (de longueur dite longueur glissante) où nous imposons notre loi de glissement comme condition aux limites. Le reste de la filière est considéré comme parfaitement adhérent. La figure 9 montre l'évolution de la contrainte  $\sigma_{tt} = \sigma : (\mathbf{t} \otimes \mathbf{t})$  le long de la paroi et de la surface libre obtenue pour  $z > 0$ . Nous voyons clairement que l'addition d'une zone glissante même petite permet de réduire très fortement le niveau de contrainte de sortie. Le pic de contrainte se déplace à l'intérieur de la filière. La contrainte en sortie est pratiquement divisée par 5 lorsque la longueur glissante passe d'une valeur nulle à  $0.5D$ . En pratique,  $\sigma_{tt}$  en sortie peut dépasser

la limite de rupture du polymère.

L'adjonction d'une zone glissante devrait donc permettre d'éliminer ce phénomène et donc de réduire certains défauts d'extrusion ce qui a déjà été montré expérimentalement par Piau et al [2].

## Conclusions

Une simulation numérique du glissement à la paroi a été réalisée à partir d'une loi de glissement calée expérimentalement et en partie basée sur la dynamique des chaînes moléculaires à la paroi. Ceci a permis d'obtenir des courbes d'écoulements comportant une zone décroissante menant à l'instabilité. Nous avons montré que la transition vers le glissement entraîne une forte modification de l'écoulement. Nous avons aussi montré qu'une zone glissante en sortie de filière permet de réduire le pic des contraintes en sortie ce qui peut être très intéressant d'un point de vue industriel.

## Références Bibliographiques

- [1] J. M. Piau and N. El Kissi. Measurement and modelling of friction in polymer melts during macroscopic slip at the wall. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 54:121–142, 1994.
- [2] J. M. Piau, N. El Kissi, F. Toussaint, and A. Mezghani. Distorsions of polymer melt extrudates and their elimination using slippery surfaces. *Rheologica Acta*, 34:40–57, 1995.
- [3] F. Brochard and P. G. de Gennes. Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface. *Langmuir*, 8:3033–3037, 1992.
- [4] A. I. Leonov. On the dependence of friction force on sliding velocity in the theory of adhesive friction of elastomers. *Wear*, 141:137, 1990.
- [5] Y.-H. Lin. Explanation for slip-stick melt fracture in terms of molecular dynamics in polymer melts. *J. Rheology*, 29(6):605–637, 1985.
- [6] G. V. Vinogradov and L. I. Ivanova. Wall slippage and elastic turbulence of polymers in the rubbery state. *Rheologica Acta*, 7(3):243–254, 1968.
- [7] N. El Kissi and J. M. Piau. The different capillary flow regimes of entangled polydimethylsiloxane polymers: Macroscopic slip at the wall, hysteresis and cork flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 37:55–94, 1990.
- [8] C. W. Stewart. Wall slip in the extrusion of linear polyolefins. *J. Rheology*, 37(3):499–513, 1993.

- [9] W. J. Silliman and L. E. Scriven. Separating flow near a static contact line: Slip at the wall and shape of the free surface. *J. Comp. Physics*, 34:287–313, 1980.
- [10] G. C. Georgiou and M. J. Crochet. The time dependent compressible extrudate-swell problem with slip at the wall. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, page?, 1994.
- [11] N. El Kissi, J. M. Piau, P. Attané, and G. Turrel. Shear rheometry of polydimethylsiloxanes. Master curves and testing of GLEISSLE and YAMAMOTO relations. *Rheologica Acta*, 32:293–310, 1993.
- [12] F. Brezzi. On the existence, uniqueness and approximation of saddle point problems arising from lagrangian multiplier. *RAIRO, série Analyse Numérique*, R2:129–151, 1974.

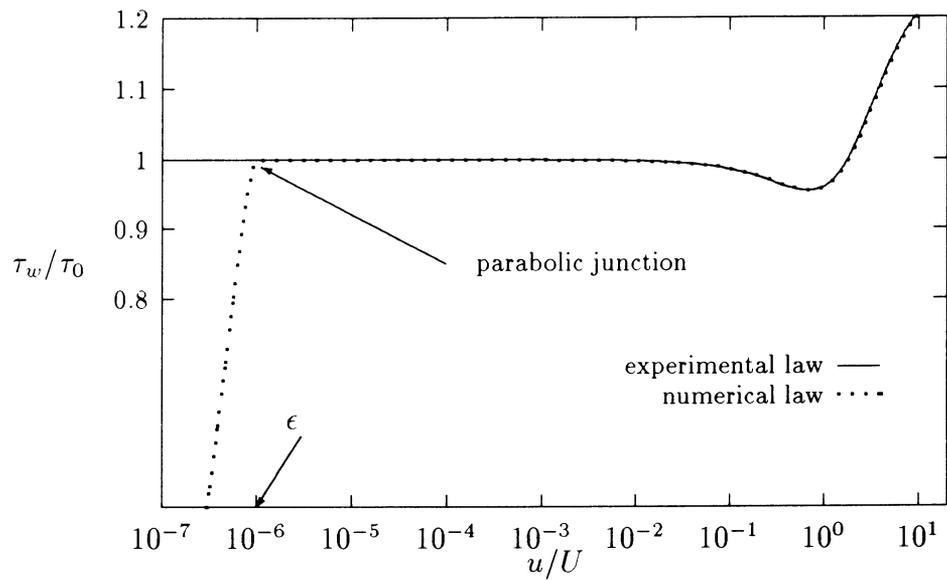


FIG. 1 - Slip Law of PDMS LG2

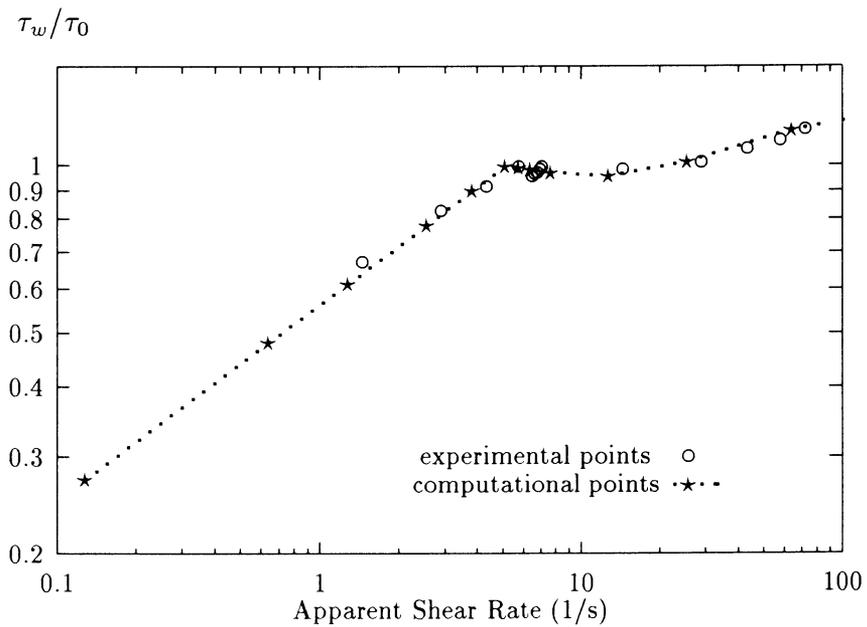


FIG. 2 - Flow Curve of PDMS LG2 with  $\epsilon = 10^{-6}$

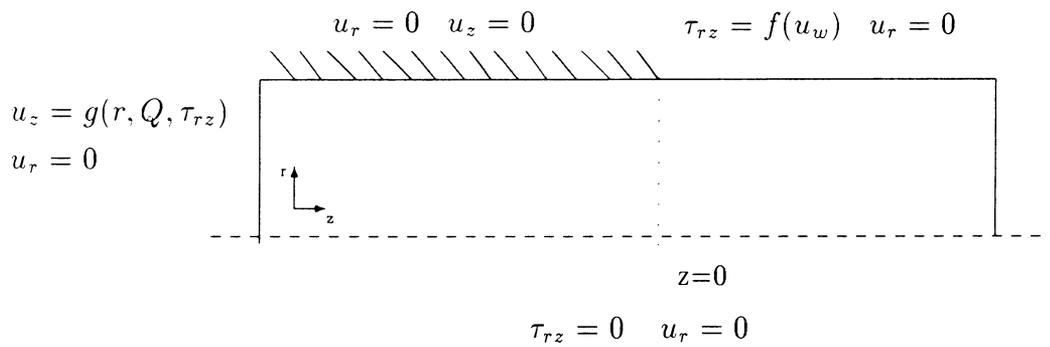


FIG. 3 - *Boundaries Conditions for Transition to Slip*

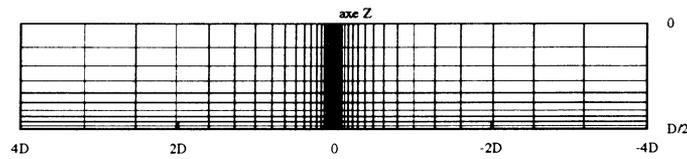


FIG. 4 - *Mesh for the study of slip transition*

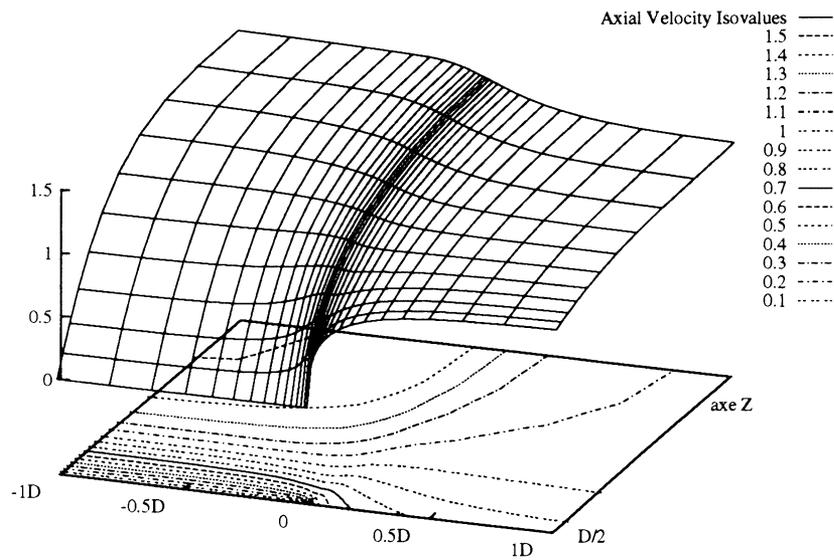


FIG. 5 - *Chart of the axial velocity  $u_z/U$*

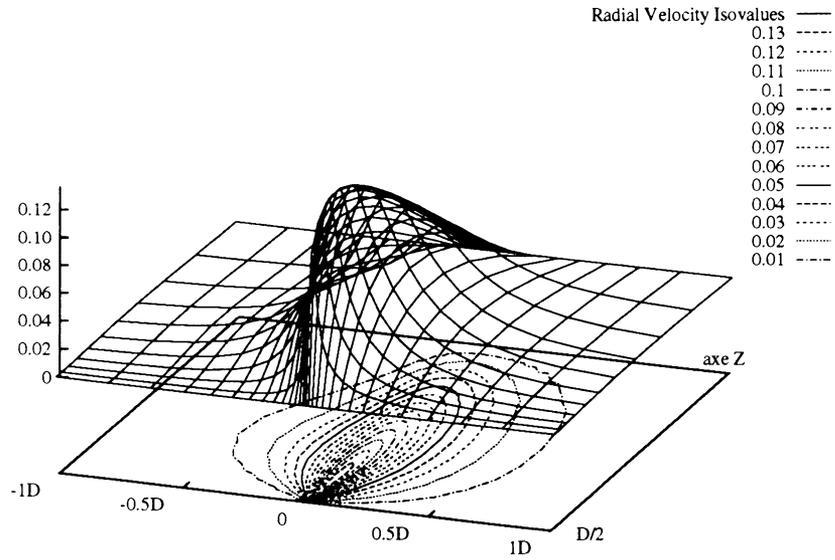


FIG. 6 - Chart of the radial velocity  $u_r/U$

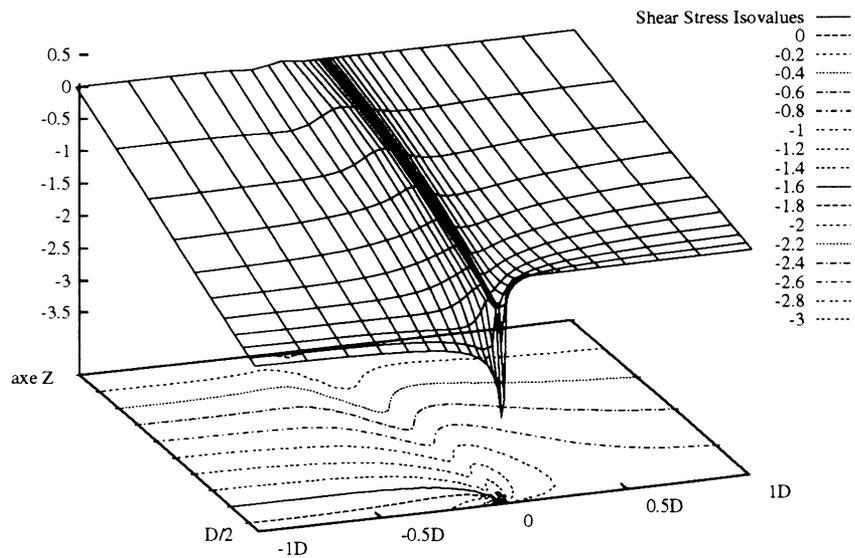


FIG. 7 - Chart of the shear stress  $\tau_{nt}/\tau_0$

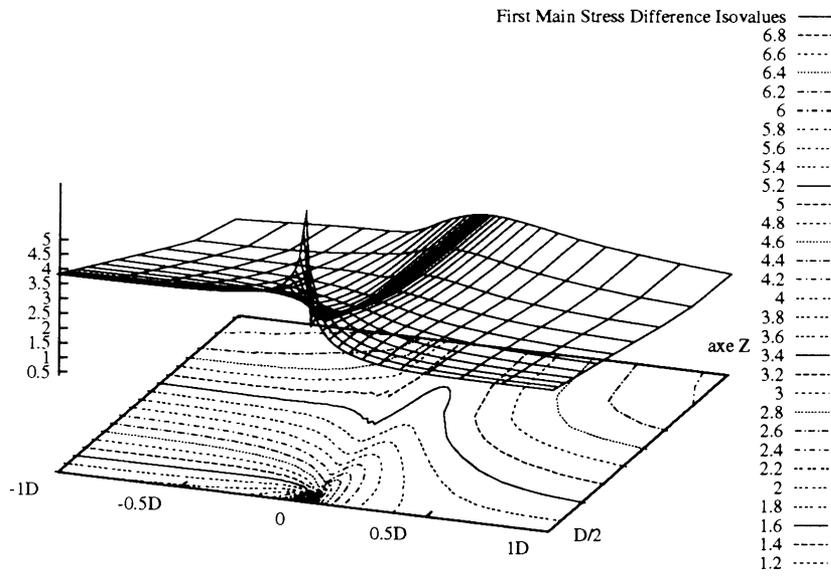


FIG. 8 - Chart of the first main stress difference  $(\sigma_1 - \sigma_2)/\tau_0$

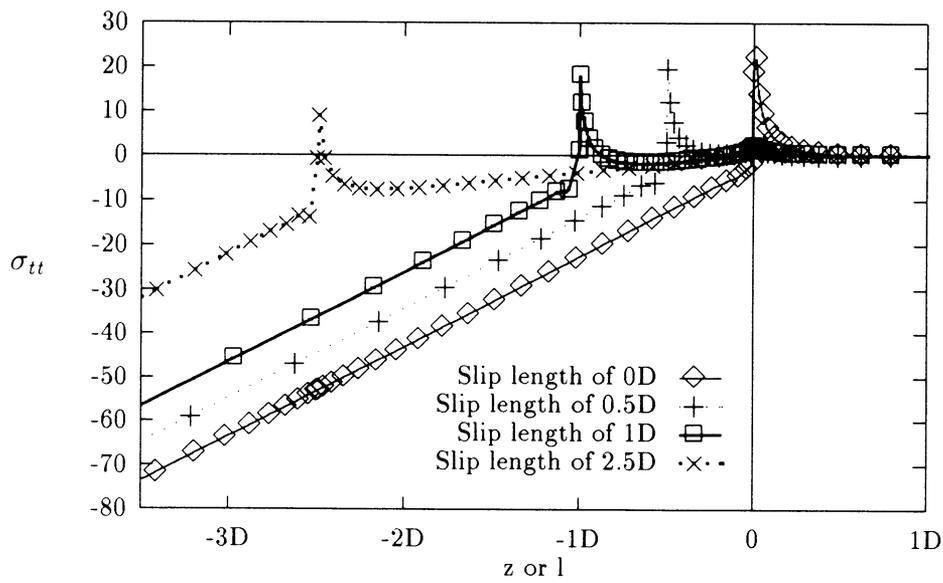


FIG. 9 - Evolution of  $\sigma_{tt}/\tau_0$  along the wall and the free surface



# ETUDE RHEOLOGIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ETHERS CELLULOSIQUES A APPLICATIONS OPHTALMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

E. FABREGUE, C. PIETRI, L. BARDET

*Centre de Recherche sur les Biopolymères artificiels URA CNRS 1465  
Laboratoire de Physique Industrielle et Traitement de l'Information  
Faculté de Pharmacie, Université de Montpellier I  
15 Avenue Charles Flahault 34060 Montpellier Cedex 1*

F. MAURIN

*Laboratoire CHAUVIN Le Millénaire 34009 Montpellier*

## **Résumé :**

Les solutions de Méthylcellulose (MC) et Hydropropylméthylcellulose (HPMC) ont un comportement rhéologique caractéristique des polymères flexibles linéaires susceptible d'être influencé par différents facteurs : concentration, nature et degré de substitution, masse moléculaire.

Les résultats présentés dans ce travail ont pour objectif d'étudier en régime permanent l'influence de ces facteurs sur l'évolution des propriétés rhéologiques des solutions de MC et d'HPMC se différenciant par leur degré de substitution et leur masse moléculaire.

On relève en fonction de la concentration un parallélisme dans l'évolution des propriétés rhéofluidifiantes des solutions de MC A4M et HPMC F4M et K15M. La viscosité  $\eta_0$  des solutions de HPMC 4M à la concentration 2% dépend du degré de substitution en groupement méthoxyle, aucune différence significative n'a pu être mise en évidence sur les propriétés rhéofluidifiantes de ces solutions. Par contre l'augmentation du degré de polymérisation se traduit par des propriétés rhéofluidifiantes plus marquées et un temps de relaxation plus long.

## **Abstract :**

Methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose aqueous solutions have a rheological behaviour typical of linear flexible polymers depending on such factors as concentration, nature and degree of substitution, molecular weight.

In this paper we study the influence of these factors on the rheological properties in a steady state of MC and HPMC solutions with different molecular weight and degree of substitution.

Concentration has similar effect on shear-thinning properties of all studied solutions. The  $\eta_0$  value for HPMC 4M 2% solutions depends on methoxyl group percentage on the main chain whereas the shear-thinning properties did not show significant difference. Thus, increasing degree of polymerization enhances the shear-thinning behaviour and leads to longer relaxation time.

**Mots clés :** Méthylcellulose, Hydroxypropylméthylcellulose, viscosité en régime permanent.

## INTRODUCTION

La méthylcellulose et l'hydroxypropylméthylcellulose sont des éthers cellulosiques non chargés qui dans l'eau donnent des solutions viscoélastiques utilisées depuis une quinzaine d'années en chirurgie ophtalmique (1) (2). Leur rôle est d'assurer le maintien du volume de la chambre intérieure de l'oeil au cours de l'intervention chirurgicale et de protéger l'endothélium cornéen (3). L'efficacité de ces solutions de concentration 2% étant directement liée à leurs propriétés rhéofluidifiantes en particulier à la viscosité  $\eta_0$  à gradient de vitesse nul et à longueur du palier de la première région Newtonienne (4), il nous a paru intéressant d'étudier en régime permanent l'influence du substituant, de la masse moléculaire et de la concentration sur ces paramètres.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les éthers cellulosiques utilisés sont fournis par COLORCON et dénommés METHOCEL. Les caractéristiques physico-chimiques de ces polymères sont rassemblées dans le tableau I.

<b>PRODUITS</b>	<b>Masse Moléculaire</b>	<b>Méthoxyl %</b>	<b>Hydroxypropyl %</b>
<b>A4M</b>	86000	29,9	-
<b>E4M</b>	93000	29	8,5
<b>F4M</b>	90000	28,4	5
<b>K4M</b>	88700	22,1	8,1
<b>K15M</b>	120000	22,1	8,1

**Tableau I** : caractéristiques des METHOCEL

Les solutions ont été obtenues en dispersant la quantité nécessaire de METHOCEL dans 60 ml d'eau à 80°C, on complète à 100 ml avec de l'eau froide, tout en agitant. La dispersion est ensuite refroidie progressivement puis stockée pendant une nuit à 4°C afin d'obtenir la dissolution totale du polymère.

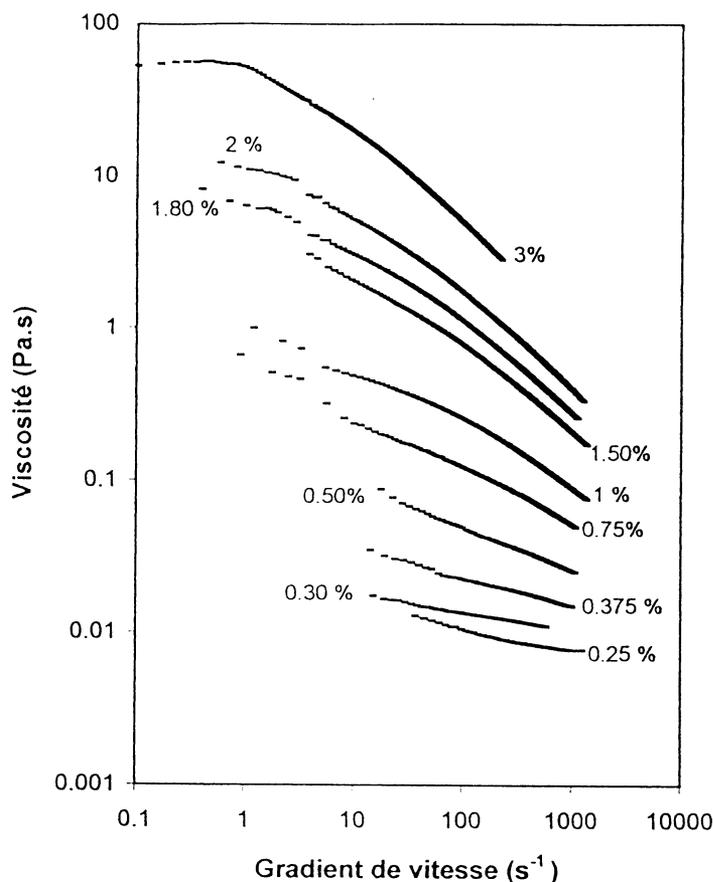
Les courbes d'écoulement sont obtenues avec un rhéomètre à contrainte imposée CARRIMED CSL 100. La géométrie utilisée est un plan cône de diamètre 2 ou 4 cm et d'angle 2°. Selon le diamètre du cône, la contrainte de cisaillement varie de  $6 \cdot 10^{-3}$  à  $4775 \text{ N/m}^2$  et les gradients de vitesse correspondant de 1,4 à  $1290 \text{ s}^{-1}$  dépendent des conditions expérimentales. La régulation thermique de l'appareil est produit par effet Pelletier. Pour chaque échantillon les rhéogrammes sont tracés à  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

## RESULTATS ET DISCUSSION :

### *1 - Influence de la concentration :*

L'influence de la concentration a été étudiée sur le comportement rhéologique des HPMC K15M ( $M = 120000$ ) et F4M ( $M = 90000$ ) et sur celui de MC A4M ( $M = 86000$ ) dans

le domaine de concentration  $c = 0.25\%$  à  $c = 3\%$ . Les courbes en coordonnées bi-logarithmiques de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse des solutions des trois polymères ont des allures similaires. A titre d'exemple nous donnons les courbes relatives aux solutions de K15M (figure 1).



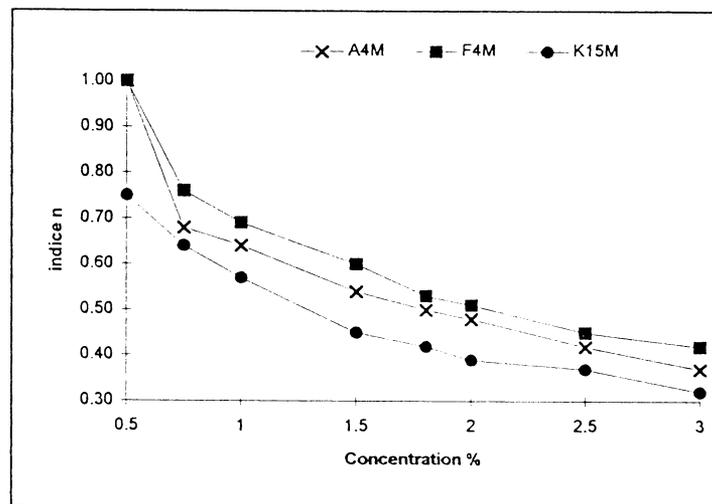
**Figure 1** : variation de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse

Pour chaque polymère la forme des courbes dépend du domaine de concentration étudié, ainsi à partir d'une concentration égale à 1,5% pour K15M et 1,8% pour A4M et F4M on constate l'apparition d'un palier représentatif de la première région Newtonienne à partir duquel on peut évaluer le temps de relaxation  $\beta = 1/\dot{\epsilon}_c$  variable d'un composé à l'autre. Dès lors, la détermination de l'indice de gradient permettant de caractériser les propriétés rhéofluidifiantes des solutions de ces éthers cellulosiques aux différentes concentrations à partir de l'ajustement des rhéogrammes expérimentaux par la loi Puissance d'Ostwald n'a pu être valablement effectué que dans le domaine de gradient de vitesse supérieur à  $35s^{-1}$ .

La variation de l'indice de gradient en fonction de la concentration est donnée dans le tableau II et la figure 2. On relève dans le domaine de concentration étudié, un parallélisme dans l'évolution de la pseudo-plasticité de ces trois polymères associé à partir de la concentration  $1,7 \pm 0,1\%$  à un amortissement de l'effet concentration sur le comportement rhéofluidifiant. Toutefois la solution de Méthocel K15M présente un caractère rhéofluidifiant plus marqué pouvant être expliqué par sa masse moléculaire plus élevée ainsi que par la nature et le degré de substitution de la chaîne polymérique. Ceci nous a conduit à rechercher l'impact réel de ces paramètres sur le comportement rhéologique de solutions à 2% d'éthers cellulosiques dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.

	<i>K15M</i>	<i>A4M</i>	<i>F4M</i>
C %	indice n	indice n	indice n
0.375	1.00	1.00	1.00
0.5	0.75	1.00	1.00
0.75	0.64	0.68	0.76
1	0.57	0.64	0.69
1.5	0.45	0.54	0.60
1.8	0.42	0.50	0.53
2	0.39	0.48	0.51
2.5	0.37	0.42	0.45
3	0.32	0.37	0.42

**Tableau II : évolution de l'indice de gradient avec la concentration**



**Figure 2 : variation de l'indice de gradient en fonction de la concentration**

## 2 - Influence de la substitution et de la masse moléculaire

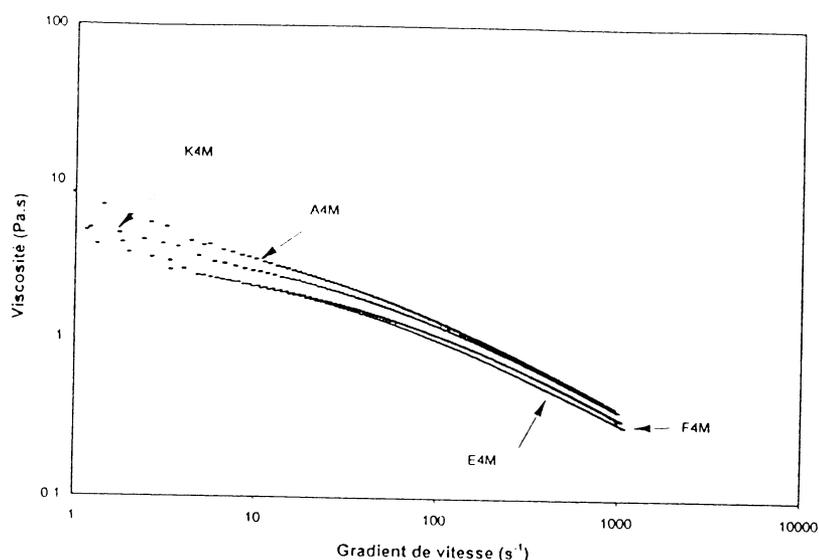
### 2-1 - Influence de la nature et du degré de substitution.

Une étude comparative des courbes d'écoulement des Méthocels A4M, E4M, F4M et K4M en solution aqueuse à 2% a été réalisée ; la concentration choisie est celle couramment utilisée en chirurgie ophtalmique et par ailleurs elle permet d'ajuster les rhéogrammes expérimentaux (figure 3) à l'aide du modèle à quatre paramètres de CROSS (5) (6).

A partir de cette modélisation, on peut déterminer la viscosité à gradient de vitesse nul  $\eta_0$  et la valeur critique du gradient de vitesse  $\dot{\epsilon}_c$  à partir duquel les solutions de Méthocel présentent des propriétés rhéofluidifiantes et auxquelles est associé le paramètre temporel  $\beta$  de l'équation de CROSS.

$$\eta_0 = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\beta \dot{\epsilon})^p}$$

A noter que  $\eta_\infty$  viscosité de la seconde région Newtonienne n'a pu être déterminée expérimentalement. Les valeurs de ces différents paramètres sont donnés dans le tableau III.



**Figure 3** : variation de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse

METHOCEL	Masse Moléculaire	Méthoxyl %	Hydroxypropyl %	$\eta_0$ CP	$p$	$\beta$ s	$\dot{\epsilon}_c$ s <sup>-1</sup>
A4M	86000	29,9	-	5510±220	0,63±0,01	0,07±0,01	14±2
E4M	93000	29	8,5	3556±142	0,62±0,01	0,05±0,01	21±2
F4M	90000	28,4	5	3606±144	0,60±0,01	0,04±0,01	20±2
K4M	88700	22,1	8,1	4720±189	0,63±0,01	0,05±0,01	21±2
K15M	120000	22,1	8,1	11043±442	0,69±0,01	0,12±0,01	8,3 ± 0,8

**Tableau III** : paramètres rhéologiques des METHOCEL étudiés

Les Méthocel A4M, E4M et F4M ont des degrés de substitution en groupement Méthoxyle de l'ordre de 29% (Tableau III), on note cependant pour E4M et F4M un abaissement important de la viscosité  $\eta_0$  à gradient de vitesse nul, vraisemblablement dû à la présence des groupements hydroxypropyles le long de la chaîne cellulosique.

De la comparaison des résultats obtenus pour les HPMC il ressort que :

Les Méthocel E4M et F4M ont des paramètres rhéologiques identiques malgré un taux de substitution en groupements hydroxypropyles différent (tableau III), cette différence paraît cependant insuffisante pour modifier les propriétés rhéofluidifiantes de ces polymères.

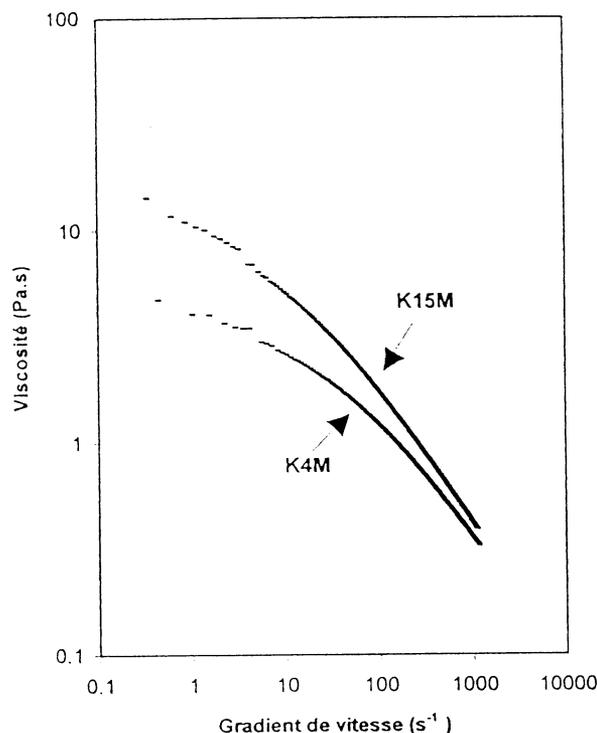
Dans les Méthocel E4M et K4M les chaînes cellulosiques ne diffèrent que par leur degré de substitution en Méthoxyle, on relève toutefois un écart important entre les viscosités  $\eta_0$  de leur solution 1200 CP.

La viscosité  $\eta_0$  des solutions de HPMC étudiées semble dépendre essentiellement du degré de substitution en méthoxyle. Aucune différence significative n'a pu être mise en évidence sur les propriétés rhéofluidifiantes de ces solutions ( $c = 2\%$ ) ; l'indice de gradient  $p$  égal à  $0,62 \pm 0,01$  et le temps de relaxation  $\beta = 0,04 \pm 0,01$  justifient leur application en chirurgie ophtalmique.

La solution de Méthylcellulose A4M a un temps de relaxation plus élevé pouvant s'expliquer par des interactions intermoléculaires plus importantes et peut-être par une diminution de la flexibilité de la chaîne.

## 2-2 - Influence de la masse moléculaire.

L'analyse des courbes d'écoulement des solutions des HPMC K4M et K15M nous a permis de déterminer l'influence de la masse moléculaire sur le comportement rhéologique (figure 4). On observe une augmentation de la viscosité  $\eta_0$  avec la masse moléculaire. Ce résultat n'a rien de surprenant en soi, en effet pour un polymère ayant un écoulement non-Newtonien la loi expérimentale reliant la viscosité à la masse moléculaire s'exprime par :  $\eta_0 = KM^{3,4}$  (7) pour  $M > M_c$  masse moléculaire critique où le fluide passe d'un écoulement Newtonien à un écoulement non-Newtonien.



**Figure 4 : variation de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse**

Les chaînes polymérique ayant même encombrement stérique, les propriétés rhéofluidifiantes plus marquées et le palier de la première région Newtonienne plus court de Méthocel K15M ne peuvent s'expliquer que par une augmentation du degré de polymérisation.

## CONCLUSION :

Les propriétés rhéofluidifiantes des solutions de HPMC à 2% ne dépendent pas de la nature et du degré de substitution de la chaîne polymérique, par contre la viscosité à gradient de vitesse nul  $\eta_0$  de ces solutions varie en sens inverse de leur teneur en groupements méthoxyle.

L'augmentation de la masse moléculaire a pour effet d'augmenter le comportement pseudo-plastique et le temps de relaxation.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. EISNER Eur. J. Implant Ref Surf **1**, 221, 1989
- (2) P. U. FECHNER Trans Ophtal. Soc. U.K. **103**, 259, 1983
- (3) D. A. LEBUISSON et F. EARITH J. Fr. Ophtamol **15**, (2), 133, 1992
- (4) H. BOTHNER et O. VIK : Viscoelastic materials, Basic Science and chemical application, Pergamon Press, Oxford, 1989, pg 3-22
- (5) M. M. CROSS : Polymer systems Deformation and flow, Mc Millan, London, 1968
- (6) D. SOONG et M. SHEN J. of Rhéology **25**, (2), 259, 1981
- (7) W. W. GRAESSLEY Ad. Polym. Sci **16**, 1, 1974



# "EFFETS DE MEMOIRE" INDUITS PAR CISAILLEMENTS REPETES DANS DES SOLUTIONS MICELLAIRES DE CTAB.

**E. CAPPELAERE, R. CRESSELY.**

*Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces.*

*Groupe Physique des Colloïdes et Polymères*

*Université de Metz - 1 Bd F. ARAGO, 57070 Metz - FRANCE*

## **Résumé**

Pour des solutions micellaires semi-diluées ou concentrées de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), il est possible de modifier la structure par cisaillement de façon à induire une phase nématique. L'arrêt du cisaillement, ou l'échauffement de la solution, redonne à la solution sa structure "isotrope". Une répétition de ces cisaillements à contrainte suffisamment élevée, suivie d'arrêts de durée appropriée, induit une modification croissante de la structure de la solution (relativement stable), se manifestant de façon très sensible par des décalages croissants de la température de transition sous écoulement: phase nématique → phase isotrope. Plus que de la durée de cisaillement, l'importance de l'effet provient de la répétition de ceux-ci. Nous présentons ici quelques résultats expérimentaux mettant en évidence ces phénomènes complexes se manifestant ici pour une concentration en CTAB proche de celle conduisant à la phase nématique au repos.

## **Abstract**

For semidilute or concentrated micellar solutions of cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) it is possible to modify the structure under shear stress in order to obtain a nematic phase. We can obtain again the "isotropic" structure when we stop the shear or rise the temperature of the solution. A repetition cycle of shear stress followed by appropriate interruption give a relatively stable modification of the structure of the solution clearly visible by the increasing differences of the transition temperature under shear: nematic phase → isotropic phase. The magnitude of the effect is more strongly correlated to the repetition of the cycle than to the shearing duration. We show here some results for a CTAB solution at a concentration near that of the nematic phase at rest.

## **1. INTRODUCTION**

L'étude du comportement rhéologique des solutions micellaires a fait l'objet de nombreux travaux. En particulier, le comportement non linéaire, tant du point de vue expérimental que théorique est un des centres d'intérêt depuis ces dix dernières années. Il a été montré en particulier que sous cisaillement, on pouvait induire des transitions de phase. Différentes techniques ont été utilisées. La diffusion de neutrons en écoulement [1-3], la rhéologie [4,5], des mesures de biréfringence d'écoulement [6] sur divers systèmes micellaires ont mis en évidence la transition Isotrope/Nématique (I/N). Ces solutions micellaires, souvent qualifiées de polymères vivants, possèdent de par leur structure dynamique (les micelles peuvent se casser et se recombinaison) des caractéristiques particulières, le paramètre temps pouvant jouer un rôle important.

**Mots-clés: CTAB, cisaillement, transition de phase, nématique, structure.**

Dans certains cas, le comportement rhéologique de solutions semi-diluées ou concentrées de surfactant présente des analogies avec celui des solutions de polymères [7,8]. Le modèle de la rhéologie non linéaire établi par Doi et Edwards [9] pour des polymères classiques a été adapté récemment par Spenley, Cates et Marrucci [10] au cas des polymères vivants en introduisant le temps de cassure  $\tau_b$  de ces systèmes. Si ce temps de cassure est grand par rapport au temps de reptation  $\tau_{rep}$  (caractéristique des polymères), les phénomènes de relaxation des chaînes micellaires flexibles sont très semblables à ceux observés pour les polymères classiques. Dans le cas contraire,  $\tau_b$  joue un rôle important, et le mécanisme de relaxation est très différent: On peut observer un mécanisme de relaxation de type maxwellien caractérisé par un temps de relaxation unique donné par  $\tau = (\tau_b \cdot \tau_{rep})^{1/2}$ .

Nous nous proposons, dans ce travail, d'étudier le comportement rhéologique de solutions micellaires de CTAB soumises à un gradient de cisaillement suffisamment élevé, afin d'induire sous écoulement une structure de type nématique. Le système binaire CTAB/eau étudié ici est un système ionique particulier. En effet, le plus souvent, les systèmes micellaires ioniques sont étudiés en présence de sel, ce qui a pour effet d'écranter les interactions électrostatiques.

Ici on travaille sans sel, ce qui conduit à avoir un ensemble de micelles géantes polyélectrolytes pour lesquelles les mêmes interactions ne sont plus écartées. De plus, la concentration étudiée au cours de ce travail est proche de celle qui correspond au repos à la transition phase I/N, comme le montre le diagramme de phase réduit, construit par D.S.C. et reproduit sur la figure 1. La longueur des micelles polyélectrolytes, comme celle des micelles cylindriques classiques est fixée par la thermodynamique. Cette longueur croît avec la concentration, mais de façon différente de celle des micelles écartées comme le suggère l'évolution de la viscosité avec la concentration de la figure 2. Une étude détaillée de ce système [11] montre que le mode de relaxation n'est pas du type maxwellien. Nous présentons, ici dans ce travail expérimental, les résultats rhéologiques montrant l'évolution du décalage de la température  $T_c$  de transition N/I sous cisaillement lors de balayages successifs en température. La répétition de ces balayages sur une même solution se manifeste de façon sensible sur cette température de transition, mettant ainsi en évidence une sorte "d'effet mémoire".

## 2. METHODE EXPERIMENTALE

Le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) utilisé est un surfactant cationique commercialisé par Janssen Chemica. La méthode de préparation des solutions est la même que celle utilisée dans un travail précédent [12]. Le CTAB est un des surfactants les plus classiques étudiés ces dernières années [13,14]. Le diagramme de phase est connu [15]. La C.M.C. a lieu à 0.03 % de CTAB, c'est-à-dire à  $9 \cdot 10^{-4}$  M/l. Au delà de 0.3 M/l (12 %) les micelles prennent une forme allongée.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée (CSL 100) et une cellule de mesure cône-plan qui nous a permis de travailler sur une plage de gradient de vitesse étendue. Les résultats présentés ici ont été obtenus avec des solutions n'ayant subi apparemment aucune dégradation: l'état de l'échantillon cisailé, observé visuellement, semblait identique à l'état de départ (transparent, pas de mousse, non séché). Les mesures réalisées au cours de ce travail l'ont été avec utilisation d'un système anti-évaporation. Le balayage en température est effectué à l'aide d'un dispositif à effets Peltier permettant de faire varier linéairement la température de la solution de surfactant pendant un temps donné et prescrit par l'utilisateur. Pour permettre une comparaison valable des courbes

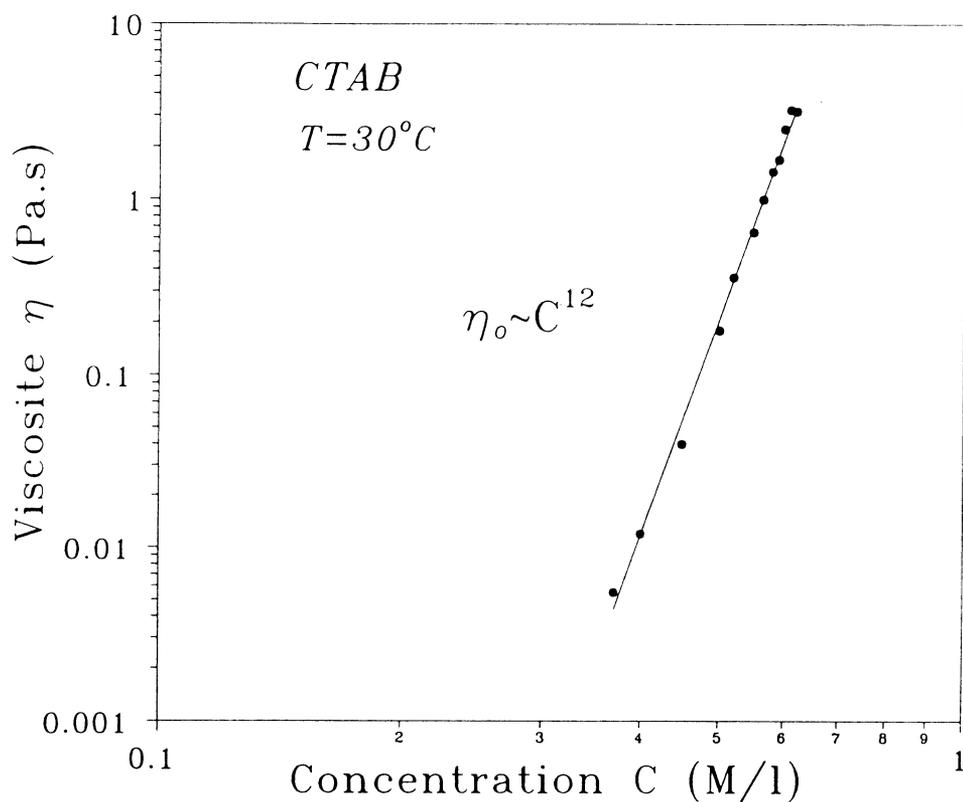


Figure 1: Evolution de la viscosité  $\eta_0$  (à gradient nul) en fonction de la concentration (loi de puissance)

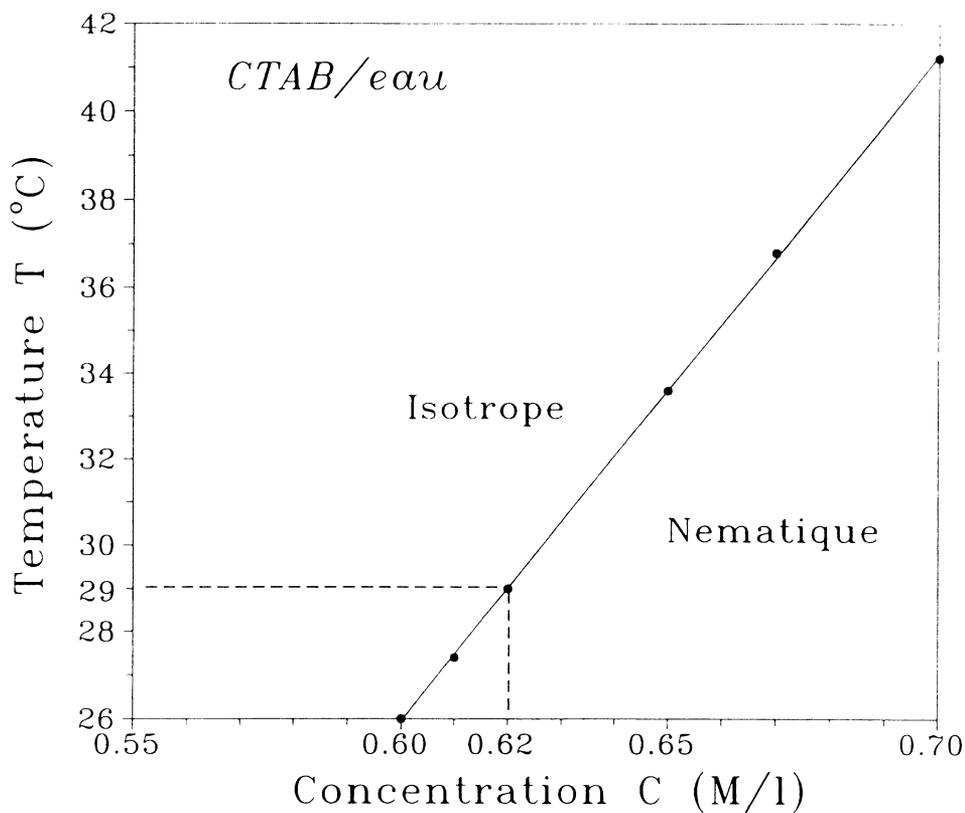


Figure 2: Diagramme de phase du système binaire CTAB/eau en fonction de la concentration et de la température (limité au voisinage du domaine qui concerne ce travail)

temps donné et prescrit par l'utilisateur. Pour permettre une comparaison valable des courbes présentées, les procédures de mise en place de l'échantillon, les temps d'attente, ... ont été codifiés et utilisés lors des différentes expériences.

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

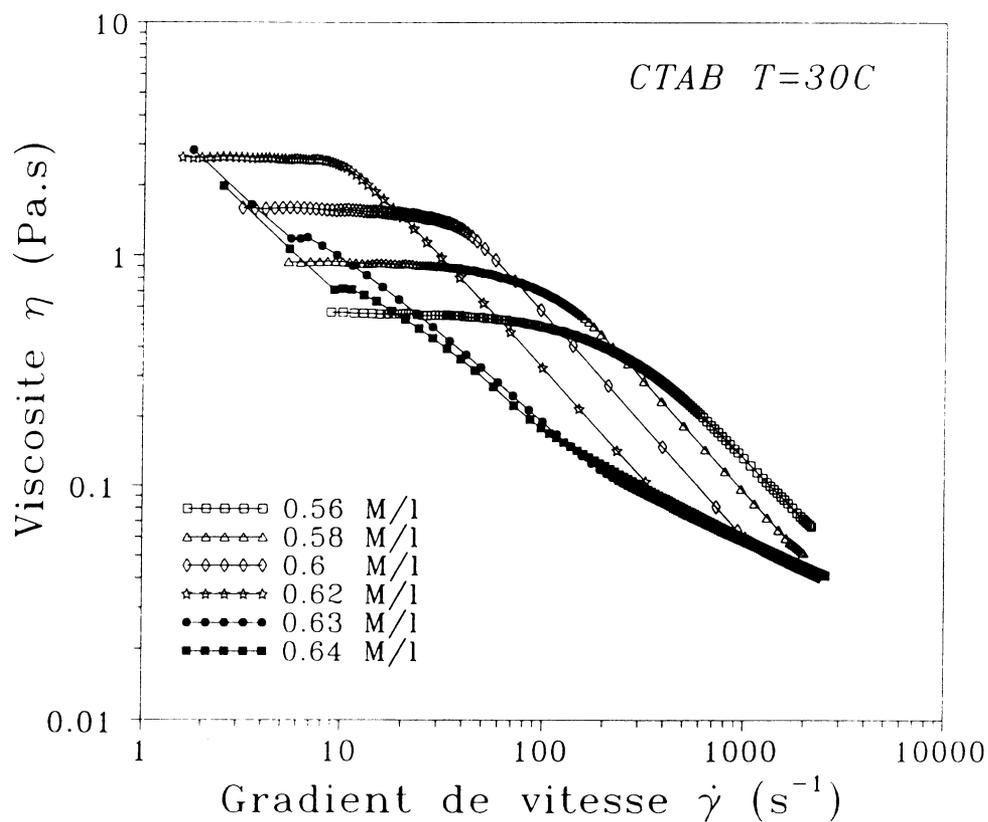
La viscosité apparente  $\eta$  est définie comme le quotient de la contrainte  $\sigma(t)$  imposée par le gradient de vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}(t)$  mesurée:

$$\eta = \frac{\sigma(t)}{\dot{\gamma}(t)}$$

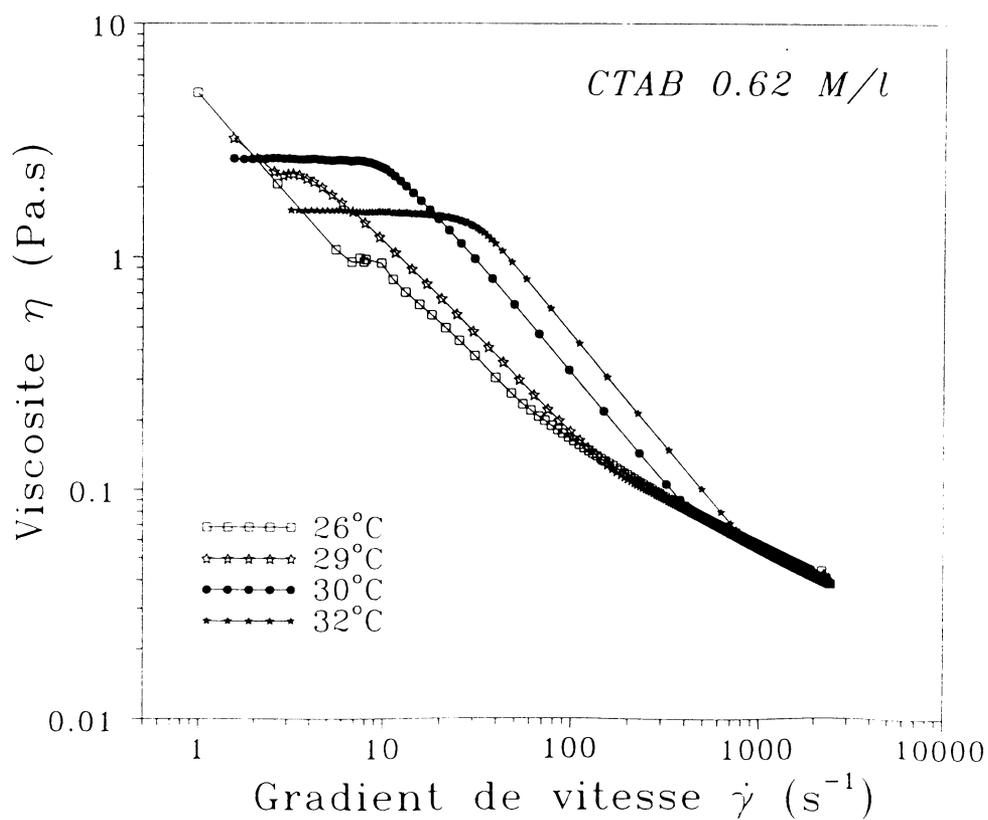
Sur la figure 3 on a représenté les évolutions de  $\eta$  ( $\dot{\gamma}$ ) pour six concentrations de CTAB comprises entre 0.56 M/l et 0.64 M/l (sans addition de sel). Les six courbes obtenues peuvent être classées en deux groupes. A 30°C, température qui correspond aux mesures réalisées, le diagramme de phase de la figure 2 montre que les concentrations 0.56 M/l, 0.58 M/l, 0.6 M/l, et 0.62 M/l correspondent à des solutions isotropes au repos. La courbe qui correspond à 0.56 M/l est très classique. Elle présente deux domaines bien définis: dans le premier,  $\eta$  ( $\dot{\gamma}$ ) garde une valeur constante  $\eta_0$  (correspondant à la viscosité dite à gradient nul). Pour  $\dot{\gamma}$  supérieur à une valeur critique, en coordonnées ln-ln, on observe très progressivement une décroissance linéaire qui traduit un comportement en loi de puissance de type loi d'Ostwald  $\sigma = k\dot{\gamma}^p$  d'où  $\eta = k\dot{\gamma}^{p-1} = k\dot{\gamma}^{-n}$ . Ici  $n = -0.9$ .

Pour les concentrations supérieures 0,58 M/l, 0,6 M/l, et 0,62 M/l, les solutions sont toujours isotropes au repos. Elles présentent toujours un premier domaine newtonien caractérisé par  $\eta_0$ . On constate que  $\eta_0$  augmente, avec la concentration (résultat classique). A partir d'une valeur critique de  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{1c}$  on observe toujours en coordonnées ln-ln une décroissance linéaire, mais cette fois, avec une pente  $n$  parfaitement définie et fixe égale à -1. Cela implique que la contrainte de cisaillement  $\sigma$  demeure constante et égale à  $\sigma_c$  dans ce domaine de  $\dot{\gamma}$ . Cette évolution a déjà été signalée dans la littérature [12,16]. Le domaine de  $\dot{\gamma}$  pour lequel  $\sigma$  demeure constante [10] correspond, dans notre système, à l'existence d'un domaine biphasique (I+N) avec bandes de cisaillement. On est dans un domaine de concentration proche de celle donnant une phase nématique au repos. Le cisaillement agit comme une variable thermodynamique, ce qui a pour effet de déplacer vers les concentrations plus faibles l'apparition de la phase nématique. Ici les mesures sont faites hors équilibre, la durée de balayage en gradient étant de 10 mm. Des mesures à l'équilibre mettraient en évidence l'apparition d'une transition du premier ordre pour  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_c$  [11]. On peut remarquer sur les courbes données que le gradient de vitesse critique  $\dot{\gamma}_1$  diminue lorsque la concentration en CTAB augmente, se rapprochant de celle correspondant à la transition I/N au repos.

Les deux dernières courbes de la figure 3 (0.63 M/l et 0.64 M/l) correspondent à une phase nématique au repos. Il est bien connu que les courbes  $\eta$  ( $\dot{\gamma}$ ) pour des cristaux liquides sont particulièrement complexes. Elles dépendent des conditions aux limites, de la procédure expérimentale, du temps, ... Pour des conditions et une procédure expérimentale identiques à celles utilisées dans les situations précédentes on obtient des courbes parfaitement reproductibles, qui sont assez typiques de celles obtenues avec des solutions de polymères cristaux liquides [17]. Le comportement complet de  $\eta$  ( $\dot{\gamma}$ ) pour 0,63 M/l et 0,64 M/l peut être divisé en quatre régions. La région 1 correspond au domaine des faibles gradients de vitesse : la viscosité apparente décroît rapidement. Cette région dépend fortement des conditions initiales. Il est impossible pour nos solutions de déterminer dans ces conditions  $\eta_0$ . La



**Figure 3:** Viscosité apparente  $\eta$  en fonction du gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$  pour différentes concentrations en CTAB (mesures correspondant à des balayages en 10 mn).



**Figure 4:** Evolution de  $\eta$  en fonction de  $\dot{\gamma}$  pour une solution de CTAB de concentration 0.62 M/l à différentes températures.

seconde région correspond à un domaine souvent très limité correspondant à un plateau pseudo-newtonien dont la valeur est inférieure à celle correspondant à  $\eta_0$  pour les concentrations inférieures 0,62 M/l, 0,6M/l et 0,58 M/l, mais supérieures à celle correspondant à 0,56 M/l. On peut remarquer que  $\eta_0$ , pour le pseudo-plateau, diminue avec la concentration pour les deux solutions cristaux-liquides au repos étudiées ici. La troisième région, souvent décrite par une loi de puissance caractérisant un comportement rhéofluidifiant (la pente n'est plus égale à -1), est suivie par un quatrième domaine pour lequel il existe souvent une convergence de courbes, et dont les caractéristiques ont fait l'objet d'une attention plus grande [11].

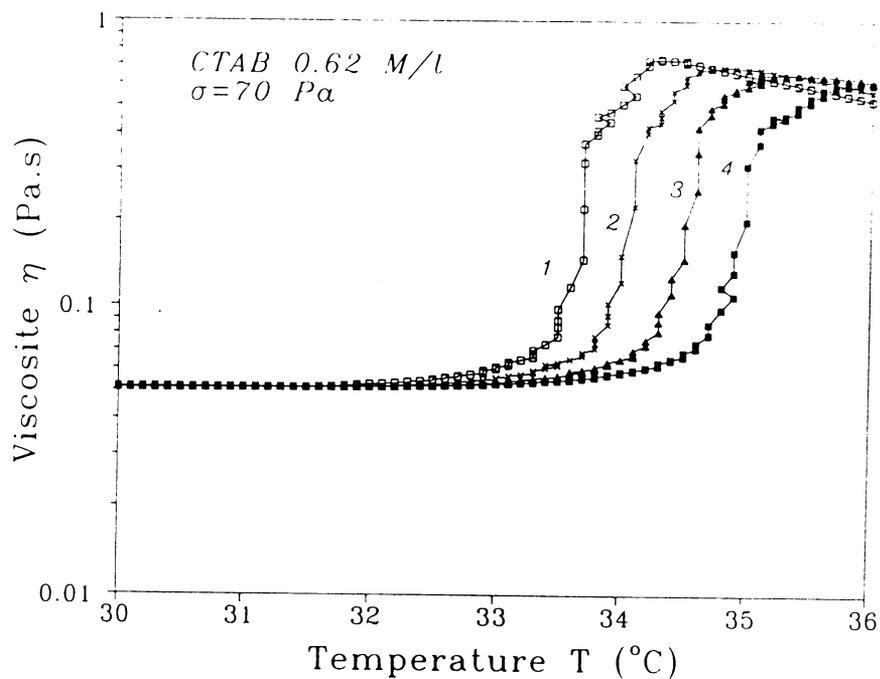
La figure 3 correspondait à un déplacement horizontal sur le diagramme de phase (à  $T = 30^\circ\text{C}$ ) qui coupait la ligne L de séparation I/N. La figure 4 correspond à un déplacement vertical à C fixé à 0,62 M/l, la température variant de part et d'autre de cette ligne L.

Des considérations semblables aux précédentes peuvent être faites sur les diverses courbes : conformément au diagramme de phase, les courbes à 30 et 32°C correspondent à des solutions isotropes au repos, les courbes à 26 et 29°C (cas limite) à des solutions nématiques au repos. On notera la convergence de toutes les courbes aux gradients élevés.

Pour une concentration en CTAB de 0,62 M/l, une contrainte suffisante (ici de 70 Pa) permet d'induire sous cisaillement, pour des solutions de températures inférieures à environ 33°C, une phase nématique. On constate que la viscosité sur la plage de température de 28°C à 33°C (fig.5) reste pratiquement constante et égale à 0,05 Pa.s (caractéristique d'une solution nématique [18]). Dans cette plage de température, le gradient de vitesse correspondant est de:  $\dot{\gamma} = \sigma/\eta = 1400\text{s}^{-1}$ . Il permet d'accéder au quatrième domaine de viscosité (voir fig. 3, 4) où la phase induite est la phase nématique. Si on chauffe suffisamment la solution nématique sous cisaillement, pour une température critique  $T_c$  on obtiendra la transition N/I rétablissant la phase "isotrope". Dans les conditions expérimentales données, un premier balayage en température en 8 mn de 28 à 36°C (1°/mn) donne la courbe 1 de la figure 5. Après retour (au repos) à la température de départ (procédure standard) un second balayage en température identique au premier donne la courbe 2, un troisième la courbe 3, un quatrième enfin la courbe 4. Une caractéristique remarquable du réseau obtenu est le décalage régulier vers les hautes températures de la température  $T_c$  de transition N/I comme le montre la figure 5.

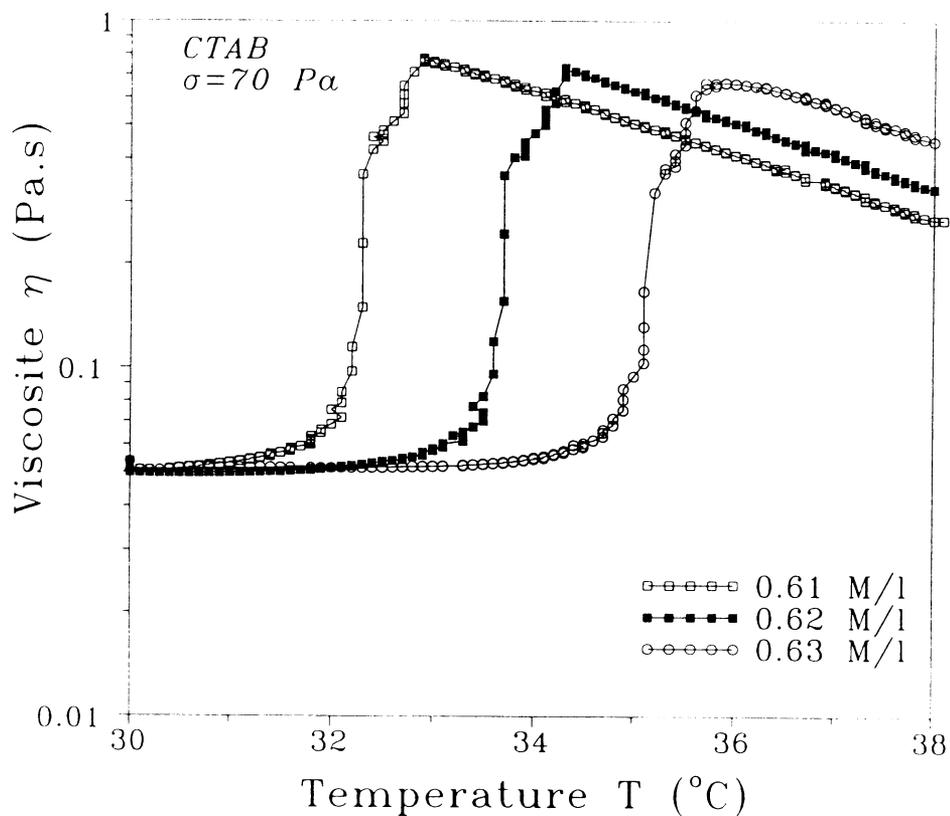
La figure 6 montre l'évolution de la température  $T_c$  en fonction de la concentration en CTAB pour des concentrations voisines de 0.62 M/l (utilisée précédemment), la contrainte imposée restant la même. On constate que, qualitativement, la courbe obtenue avec une solution 0.62 M/l après quatre balayages successifs est assez semblable à celle correspondant à une solution à 0.63 M/l. On pourrait penser, en conséquence, que le facteur expliquant les décalages observés sur la figure 5 correspondrait à un phénomène d'évaporation se produisant malgré le dispositif anti-évaporation utilisé au cours de ces expériences. Toute une série d'expériences montrent que l'explication (dans les conditions de la fig. 5) du décalage observé ne provient pas de l'évaporation. Les figures suivantes montrent qu'une autre explication est nécessaire.

La figure 7 montre les résultats obtenus lors du premier balayage, en ce qui concerne la valeur de  $T_c$ , lorsqu'on utilise des temps de balayage en température différents. Pour des solutions "fraîches", cette figure montre que  $T_c$  pour le premier balayage est indépendante de la durée de balayage (dans la plage utilisée). Les quatre courbes obtenues se superposent pratiquement. On obtient donc une courbe au premier balayage qu'on qualifiera de courbe de référence, et on étudiera les décalages  $\Delta T_c$  par rapport à cette courbe. On peut noter que si l'évaporation produisait des effets sensibles, les quatre courbes de la figure 7 devraient être décalées les unes par rapport aux autres.

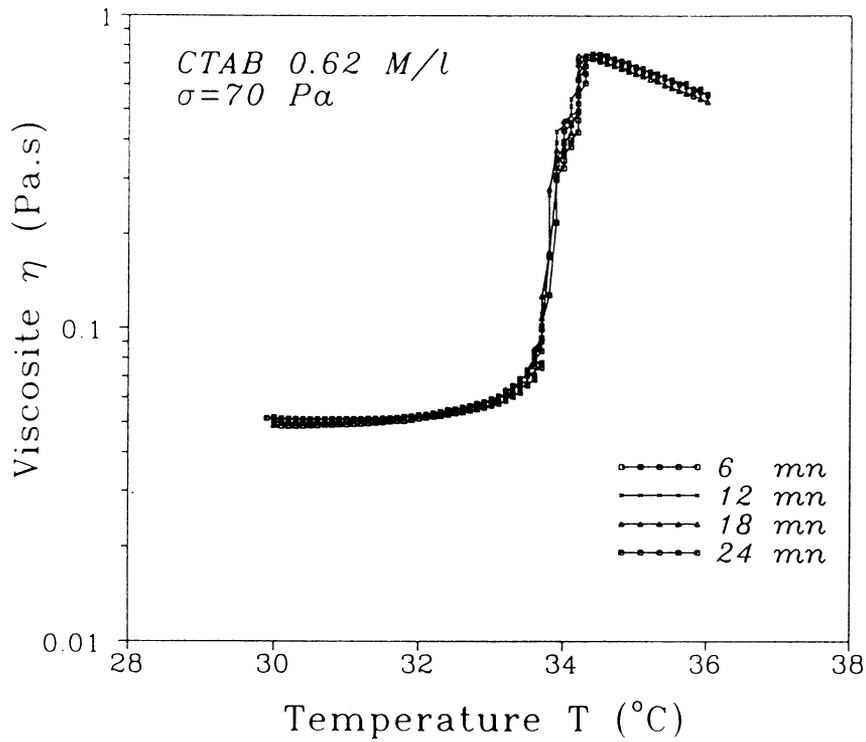


**Figure 5:** Evolution de la viscosité apparente en fonction de la température après une succession de balayages effectués en 6 mn chacun.

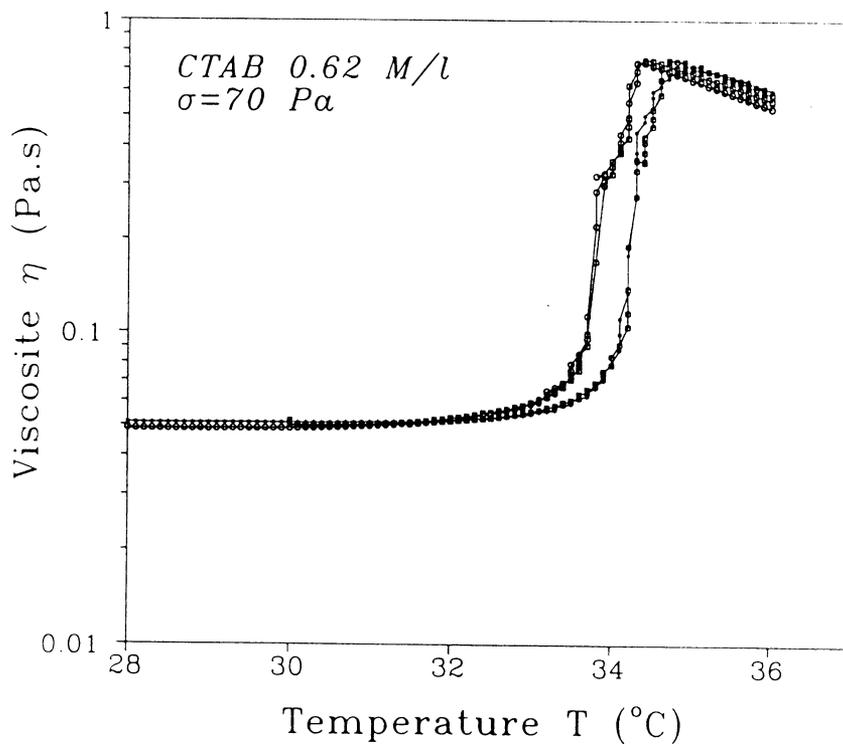
**Courbe 1:** courbe de référence: 1<sup>er</sup> balayage sur la solution fraîche, **courbe 2:** courbe correspondant au 2<sup>ième</sup>, **courbe 3:** au 3<sup>ième</sup>, **courbe 4:** au 4<sup>ième</sup> balayage.



**Figure 6:** Influence de la concentration en CTAB sur les courbes  $\eta=f(T)$ . On notera le décalage de  $T_c$  vers les températures élevées quand la concentration croît.



**Figure 7:** Influence du temps de balayage (6-24 mn) sur la température de transition (N/I). On remarquera que cette température est pratiquement indépendante de la durée de balayage en température.



**Figure 8:** Influence de la température initiale de départ sur les deux premiers balayages en température:

28° C: solution nématique au repos.

30° C: solution isotrope au repos

Pour une concentration de 0.62 M/l, le diagramme de phase (fig.1) montre qu'à 28° C, au repos, la solution est nématique alors qu'à 30° C elle est isotrope. La figure 8 montre que le cisaillement agit de la même façon que l'on parte de 28° C ou de 30° C. Les courbes sont pratiquement superposées. Cette figure montre les résultats obtenus pour le premier (1x) et le deuxième balayage (2x). La différence de structure existant au départ, ne modifie donc pas le décalage  $\Delta T_c$ .

La figure 9 montre que la durée de balayage variable (qui conduirait également à des évaporations différentes) n'est pas reliée directement au  $\Delta T_c$  observé. Sur cette figure, les trois courbes (1x) correspondent à la courbe de référence obtenue en 6, 12 ou 24 mn de balayage. Les trois courbes (2x) correspondent au deuxième balayage (sans changement de produit) en 6, 12 ou 24 mn. Ces trois courbes se superposent encore pratiquement. Les deux courbes (3x) correspondent au troisième balayage (toujours sans changement de produit) en 6 ou 12 mn. Elle se superposent également de façon satisfaisante (la troisième en 24 mn non représentée présente un décalage provenant cette fois probablement de phénomènes d'évaporation).

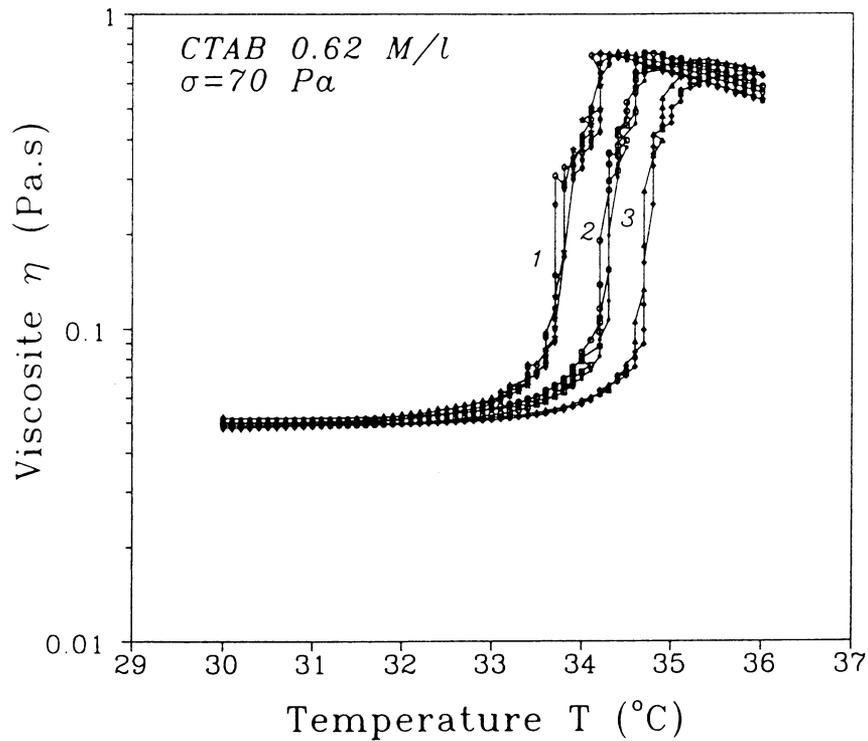
Les figures précédentes montrent donc que ce n'est pas la durée de cisaillement qui est la cause de l'importance du décalage  $\Delta T_c$ , mais plutôt la répétition des cisaillements. De plus la figure 6 semble indiquer que le déplacement de  $T_c$  lors de cisaillements répétés avec passages successifs I/N et N/I serait à rapprocher (en partie au moins) des effets d'augmentation de concentration. A 30° C, une relative faible augmentation de la concentration, à partir de 0.62M/l, rapproche très fortement de la phase nématique au repos caractérisée par un ordre orientationnel. La figure 10 donne les courbes  $\eta(\dot{\gamma})$  tout d'abord pour une solution "fraîche" (= courbe de référence), puis également celles obtenues en utilisant des solutions qui ont subi une fois, deux fois, trois fois les balayages décrits précédemment. L'évolution des courbes  $\eta(\dot{\gamma})$  est très sensible, et les modifications d'allure sont à rapprocher des courbes représentées sur la figure 3.

La répétition des balayages sur une solution isotrope au repos (avec leurs transitions I/N, N/I) se répercute sur  $\eta(\dot{\gamma})$  en donnant des courbes qui correspondent de plus en plus à celles obtenues avec des phases cristaux liquides au repos. Cette évolution n'est pas due à l'évaporation comme le montre encore des mesures complémentaires ainsi que l'étude de la relaxation des structures induites sous écoulement [19].

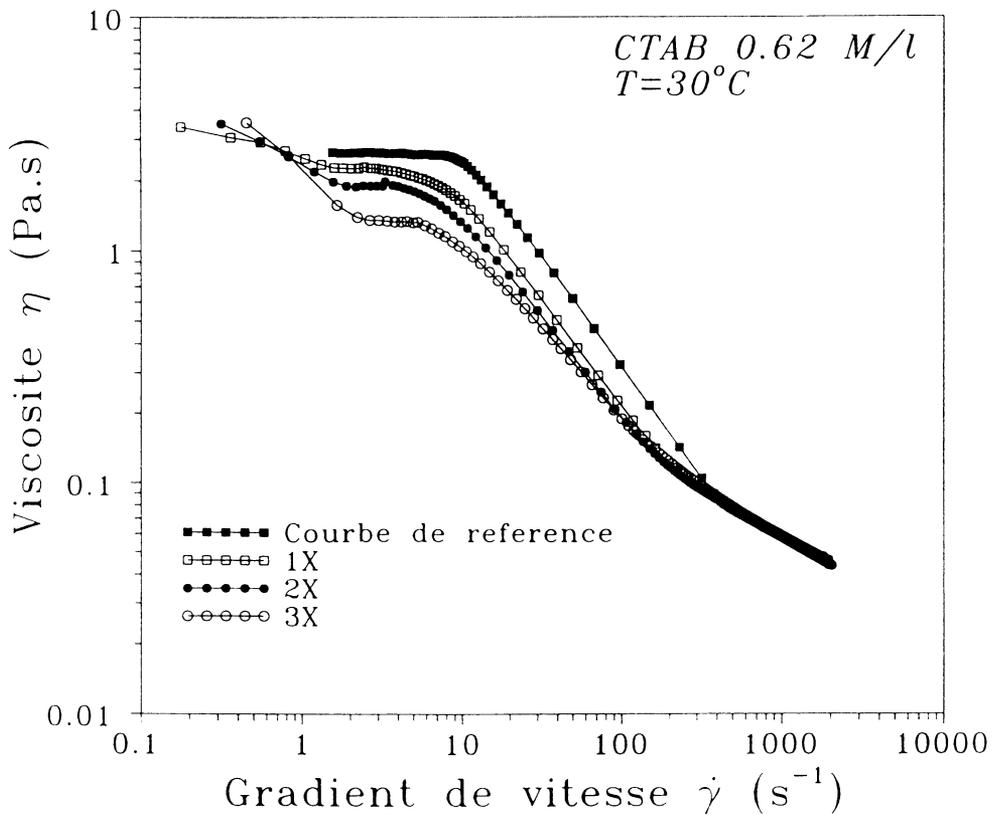
Les résultats expérimentaux obtenus semblent indiquer que la solution après cisaillement conserve une partie de l'histoire du cisaillement, c'est-à-dire une part de structure correspondant à l'état nématique. Cette modification de structure augmente par répétition des transition I/N et N/I. La durée de cisaillement semble de relativement peu d'importance (dans le domaine exploré). La phase nématique est probablement constituée d'un ensemble de domaines correspondant à des orientations relativement bien définies. Il est connu [20] que le retour à l'état initial nécessitant des réarrangements structuraux peut être long. Dans le système étudié ici, les facteurs comme le cisaillement, les phases nématiques très proches, l'existence de systèmes non échantés accroissent très fortement les corrélations donnant ainsi des structures induites remarquablement stables sur des temps pouvant être longs.

#### 4. CONCLUSION

Les résultats présentés au cours de ce travail expérimental, pour un système micellaire ionique non échanté au voisinage de la transition statique I/N, montrent que sous cisaillement, on peut induire des modifications de structure relativement stables dans le temps après l'arrêt du cisaillement, manifestant ainsi une sorte d'effet de mémoire dans le système. L'évolution



**Figure 9:** Influence de la durée de balayage en température sur l'évolution de la viscosité apparente pour des balayages successifs. **Courbes 1:** 1<sup>er</sup> balayage en 6, 12, 24 mn. **Courbes 2:** 2<sup>ième</sup> balayage en 6, 12, 24 mn. **Courbes 3:** 3<sup>ième</sup> balayage en 6, 12 mn.



**Figure 10:** Evolution de  $\eta=f(\dot{\gamma})$  pour des solutions ayant subi 1, 2 ou 3 balayages en température. Comparaison avec une courbe de référence correspondant à un solution fraîche isotrope au repos.

de la température de transition N/I sous cisaillement est une manifestation des modifications induites dans la solution micellaire. L'importance et l'organisation des structures induites dans la solution est très sensible à la répétition des transitions imposées I/N et N/I comme le montre ce travail. De nombreux points restent à préciser et sont en cours d'étude. Ils nécessitent la mise en oeuvre d'autres techniques comme la biréfringence d'écoulement, les R.X. et la diffusion de neutrons sous écoulement.

## 5. REFERENCES

- [1] Kalus J., Hoffmann H., Ibel K., *Colloid Polym Sci*, **267** (1989) 818
- [2] Berret J.F., Roux D., Porte G., Lindner P., *Europhys. Lett.*, **25** (1994) 524
- [3] Schmitt V., Lequeux F., Pousse A., Roux D., *Langmuir*, **10** (1994) 955
- [4] Cappelaere E., Cressely R., Makhloufi R., Decruppe J.P., *Rheol Acta*, **33** (1994) 431
- [5] Hoffmann H., Hofmann S., Rauscher A., Kalus J., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **84** (1991) 24
- [6] Decruppe J.P., Cressely R., Makhloufi R., Cappelaere E., *Colloid Polym Sci* **273** (1995) 346
- [7] Cates M.E., Candau S.J., *J. Phys. Condens. Matter*, **2** (1990) 6869
- [8] Candau S.J., Hirsch E., Zana R., Adam M., *J. of Colloid and Interface Sc.*, **122** (1988) 430
- [9] Doi M., Edwards S.F., "The theory of Polymer Dynamics". Clarendon Press: Oxford, 1986
- [10] Spenley N.A., Cates M.E., McLeish T.C.B., *Physical Review letters*, **71** (1993) 939
- [11] Cappelaere E., Cressely R., Decruppe J.P., *Colloid and Surfaces*, accepté
- [12] Makhloufi R., Cressely R., *Colloid Polym Sci*, **270** (1992) 933
- [13] Wolff T., Von Büнау G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88** (1984) 1098
- [14] Khatory A., Lequeux F., Pousse A., Roux D.C., *Langmuir* **10** (1993) 1456
- [15] Hertel G., Hoffmann H., *Progr Colloid Polym Sci.* **76** (1988) 123
- [16] Berret J.F., Roux D., Porte G., *J. Phys. II France*, **4** (1994) 1261
- [17] Onogi S., Asada T., *Rheology*, vol. **1**, Proc. 8th Int. Rheol. Cong. (Naples) (1980) 127
- [18] Panizza P., Archambault P., Roux D., *J. Phys. II France*, **5** (1995) 303
- [19] Cappelaere E., Cressely R., en préparation
- [20] Roux D., Berret J.F., Porte G., Peuvrel E., Lindner P., *Macromolecules*, **28** (1995) 1681



## TEMPS CARACTERISTIQUE DES FLUIDES VISCOELASTIQUES

*MERLY-ALPA F. \*, DESPLANCHES H. \*, TOLOFOUDYE A. \*, LAURENT N. \*,  
GASTON-BONHOMME Y\*\*, CHEVALIER J.L. \**

\*ENSSPICAM - Av. Escadrille Normandie-Niemen 13397 MARSEILLE Cedex 20

\*\*IUT Département Chimie - Traverse Susini 13337 MARSEILLE Cedex 13

### Résumé

Dans de nombreux procédés, il est avantageux pour quantifier le comportement viscoélastique des liquides complexes mis en oeuvre, d'utiliser un nombre de Deborah, rapport d'un temps caractéristique du fluide à un temps caractéristique du procédé.

Dans la littérature on constate une certaine incohérence quant au choix du temps caractéristique du fluide. Certains auteurs utilisent un temps de relaxation  $\lambda$  issu du premier coefficient des contraintes normales  $\psi_{10}$  extrapolé à vitesse de cisaillement nulle. D'autres auteurs ont recours à un temps  $t_n$  obtenu à partir de la courbe de viscosité de cisaillement  $\eta_a$ .

Dans cette étude, nous nous proposons de tester les différentes méthodes expérimentales d'obtention de ces deux temps sur différentes solutions viscoélastiques rhéofluidifiantes ou non: mesures dynamiques d'oscillations en balayage de fréquence, relaxation de la contrainte de cisaillement, optimisation du modèle rhéologique à bas gradients, etc... Nous tenterons, le cas échéant, d'établir une loi entre  $\lambda$  et  $t_n$  ou bien de proposer le meilleur choix entre ces deux grandeurs grâce à l'analyse des corrélations de la puissance d'agitation mécanique en fonction du nombre de Deborah.

### Summary

During process, it should be useful to use a Deborah number (De) including a characteristic time of a viscoelastic fluid ( $t_f$ ) to be able to estimate the elasticity of that fluid.

It is possible to find different definitions of  $t_f$ . Some authors use a relaxation time obtained from the first coefficient of normal stress ( $\psi_0$ ) when  $\dot{\gamma}$  leads to zero. Others prefer a time showed by the viscosity cuve.

In this study, we propose to test the different experimental methods usable to obtain those two times for several viscoelastic fluids. We will try to find correlation between those times and apply them in a Deborah number to estimate the effect of elasticity on power consumption.

**MOTS-CLES : VISCOELASTICITE - TEMPS CARACTERISTIQUE - GENIE DES  
PROCEDES - NOMBRE DE DEBORAH - PUISSANCE D'AGITATION**

## I - INTRODUCTION

Les fluides présents dans de nombreux domaines industriels tels que la pharmacie, l'agroalimentaire ou les cosmétiques ont le plus souvent un comportement rhéologique complexe. Ils peuvent présenter, outre leur composante visqueuse non-newtonienne, une composante élastique qui influe sur les phénomènes physiques tels que l'agitation, l'hydrodynamique ou les transferts de chaleur et de matière : ces fluides sont dits "viscoélastiques". Il est très utile de pouvoir quantifier l'élasticité en utilisant un nombre adimensionnel comme le nombre de Weissenberg (faisant intervenir les forces normales) ou le nombre de Deborah qui est le rapport d'un temps caractéristique du fluide à un temps du procédé. La détermination du temps caractéristique du fluide peut être réalisée de différentes manières, que l'on peut classer en deux groupes :

- des mesures purement viscosimétriques en régime stationnaire qui mettent en évidence une anomalie visqueuse
- des mesures dynamiques en oscillation ou en relaxation qui permettent d'appréhender l'élasticité.

Cette étude a pour but dans une première étape de recenser un certain nombre de temps caractéristiques définis dans la littérature. Ces différents temps seront mesurés et comparés pour plusieurs solutions viscoélastiques, soit rhéofluidifiantes, soit de type "Boger" [1]. Ces dernières ont une viscosité constante dans le domaine de cisaillement correspondant à la mise en oeuvre du fluide.

La validité de ces temps sera testée en examinant l'aptitude des nombres de Deborah correspondants à prendre en compte les anomalies viscoélastiques dans un procédé d'agitation mécanique.

## II - DETERMINATION DES TEMPS CARACTERISTIQUES

### II-1. Méthode viscosimétrique

Le rhéogramme d'un fluide viscoélastique, voire même purement rhéofluidifiant, présente trois zones :

- un "pseudo" plateau newtonien à bas gradients ( $\eta_0$ )
- une zone de réofluidifiante qu'il est d'usage de représenter par le modèle d'Ostwald-De-Waele ( $\eta_a = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$ )
- un second "pseudo" plateau newtonien à très haut gradient ( $\eta_\infty$ )

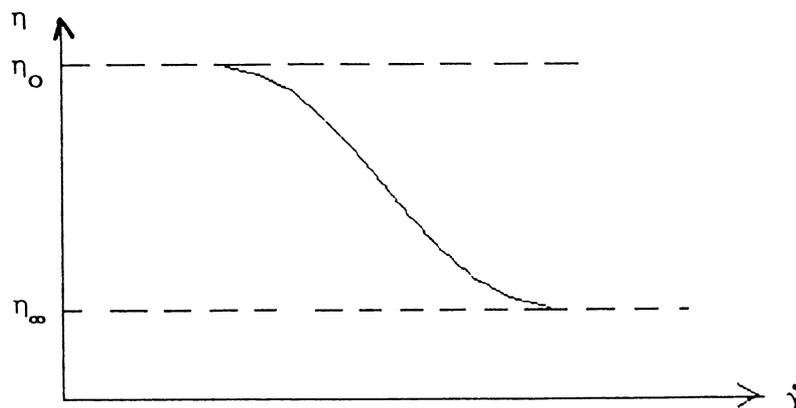


Fig. 1 : Rhéogramme caractéristique d'un fluide viscoélastique rhéofluidifiant

Le temps naturel d'un tel fluide  $t_n$  correspond à l'inverse du gradient de vitesse situé à l'intersection du plateau newtonien à bas gradient et de la droite ostwaldienne ( $t_n = (\eta_0/K)^{1/(1-n)}$ ).

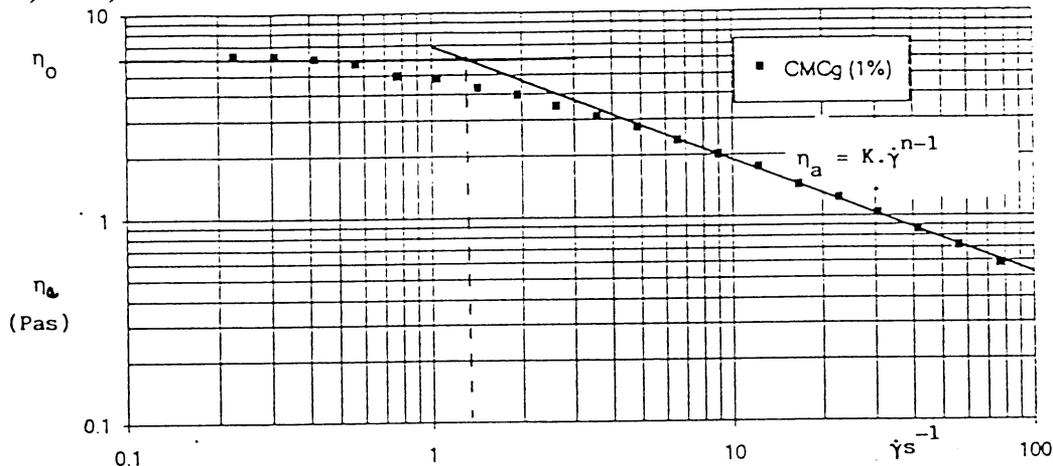


Fig. 2 : Détermination graphique du temps naturel  $t_n$

Remarquons que ce temps correspond au paramètre  $t_c$  du modèle rhéologique de Carreau [2] :

$$\eta_a = \eta_0 / (1 + t_c^2 \dot{\gamma}^2)^{(1-n)/2}$$

Schwartz et Bruce cités par Kelkar et coll. [3] proposent un autre temps issu de la courbe rhéologique :

$$t = \left[ -\frac{1}{\eta_0} \left( \frac{d\eta_a}{d\dot{\gamma}^2} \right)_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \right]^{1/2}$$

En appliquant la relation ci-dessus au modèle de Carreau on obtient le temps de Darby [4]  $t_d$ .

$$t_d = t_c \sqrt{s} \quad \text{avec} \quad s = \frac{(1-n)}{2}$$

Signalons que cet auteur obtient cette expression par identification de la viscosité complexe selon Maxwell à la viscosité selon Carreau.

Lors de cette étude, le temps correspondant à l'intersection du plateau newtonien et de la zone ostwaldienne déterminé, soit de manière graphique ( $t_n$ ), soit à l'aide du modèle de Carreau ( $t_c$ ) sera retenu ainsi que le temps de Darby ( $t_d$ ).

## II-2. Les méthodes dynamiques

### II-2-1. mesures oscillatoires

De nombreux auteurs tels que Desreux et coll. [5] définissent un temps  $\lambda$  issu du premier coefficient des contraintes normales extrapolé à vitesse nulle.

$$\lambda = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \left[ \frac{\psi_{10}}{2\eta_a} \right] \quad \text{avec} \quad \frac{\psi_{10}}{2} = \left[ \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \right]_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$$

Les mesures directes de contraintes normales nécessitant un appareillage sophistiqué et donc coûteux, le temps  $\lambda$  n'a pu être mesuré directement.

En revanche il est possible, en effectuant des mesures oscillatoires à basses fréquences, d'accéder à une valeur de  $\psi_{10}/2$  reliée au module élastique  $G'$  :

$$\frac{\psi_{10}}{2} = \left[ \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \right]_{\omega \rightarrow 0}$$

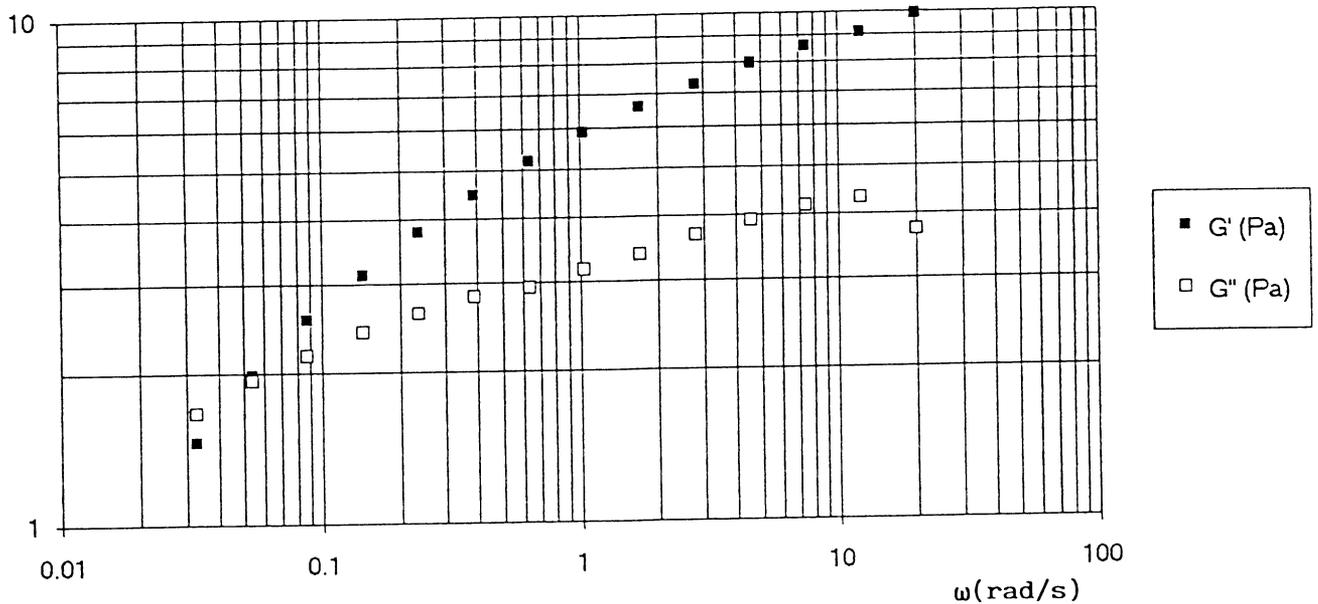


Fig. 3 : Exemple de courbes d'oscillation

De surcroît si  $\eta_0$  est déterminée par extrapolation de  $\eta'$  quand  $\omega$  tend vers 0, on obtient le temps d'Astarita [6]  $t_\omega$ .

$$t_\omega = \lim \left( \frac{G'}{G'' \omega} \right)_{\omega \rightarrow 0} = \lim \left( \frac{\eta''}{\eta' \omega} \right)_{\omega \rightarrow 0}$$

La valeur de la fréquence correspondant au croisement des courbes  $G'$  et  $G''$  et celle du maximum de  $G''$  conduisent à deux temps caractéristiques qui sont confondus dans le cas d'un fluide élastique parfait (Chevalier et coll. [7]).

Il semblerait que le temps correspondant au maximum de  $G'$  présente peu d'intérêt car il ne varie pas avec la concentration.

Le temps  $t_f$  issu du croisement de  $G'$  et de  $G''$  et le temps d'Astarita ( $t_\omega$ ) ont donc été retenus lors de cette étude.

Il existe une autre forme de représentation des résultats dynamiques qui consiste à tracer la courbe  $\eta''/\eta_0$  en fonction de  $\eta'/\eta_0$  dite de Cole-Cole (Attané [8]).

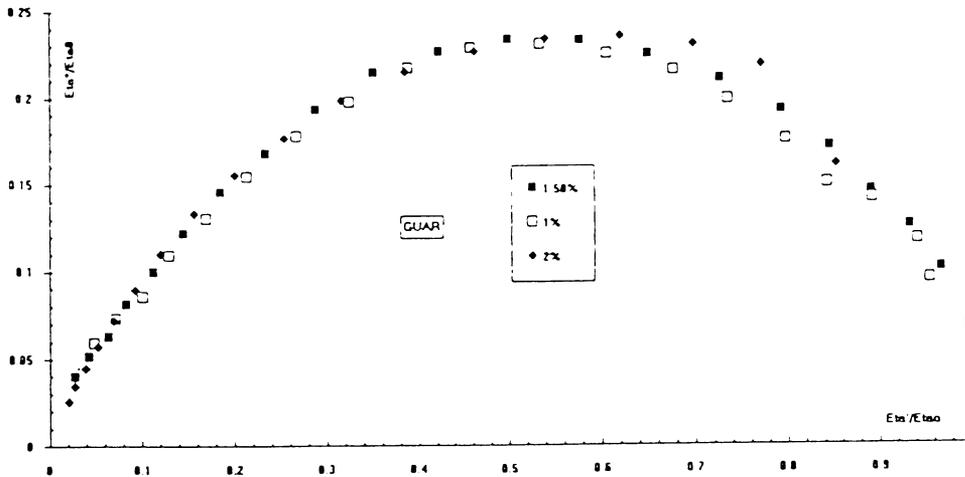


Fig. 4 : Représentation de Cole-Cole

Le temps de Cole-Cole ( $t_{\text{Cole}}$ ) sera défini comme étant l'inverse de la fréquence correspondant au maximum de  $\eta''/\eta_0$  de cette courbe. Pour un fluide élastique idéal ce maximum a pour valeur 0,5 et se situe à  $\eta'/\eta_0 = 0,5$ .

Ce temps a été également retenu lors de cette étude.

### II-2-2. relaxation

Le test de relaxation des contraintes consiste à imposer un cisaillement constant à l'échantillon puis à observer l'évolution de la contrainte lors de l'arrêt brutal de ce cisaillement.

Chaque temps de relaxation ( $t_{\text{relax}}$ ) est défini par la relation  $\tau = \tau_0 e^{-t/t_{\text{relax}}}$ .

La contrainte décroît exponentiellement à partir de sa valeur initiale  $\tau_0$  qui dépend directement du gradient de vitesse imposé au fluide.

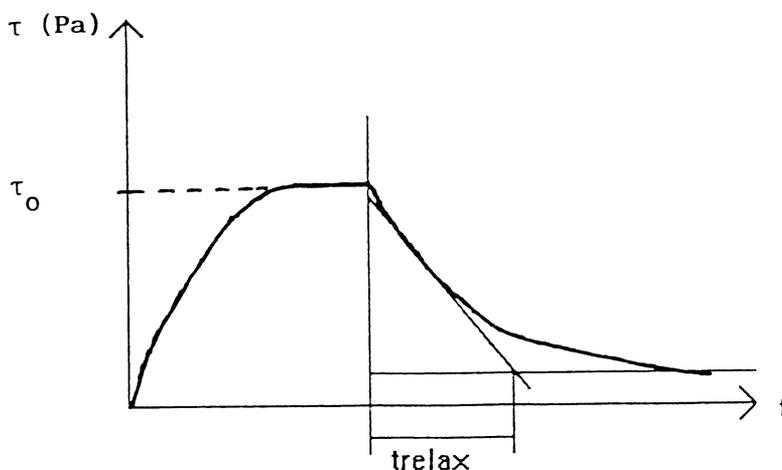


Fig. 5 : Représentation d'un test de relaxation

Notre méthode qui utilise le modèle de Maxwell définit le temps de relaxation comme la limite quand  $\dot{\gamma}$  tend vers 0 de la courbe ( $t_{\text{relax}} = f(\dot{\gamma})$ ).

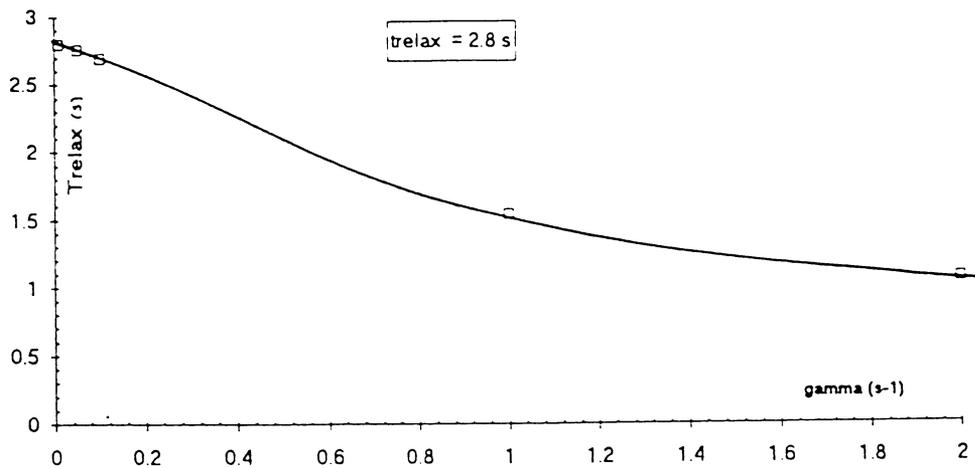


Fig. 6 : Détermination du temps de relaxation

Le temps de relaxation ( $t_{relax}$ ) est le dernier temps retenu pour cette étude.

### **III - PARTIE EXPERIMENTALE**

#### **III-1. Fluides étudiés**

Cette étude a porté sur un certain nombre de solutions aqueuses viscoélastiques de différentes concentrations. Ces échantillons ont été préparés par dilution à partir de solution mère et agités mécaniquement afin d'arriver à un état stable de l'élasticité.

Nous avons ainsi retenu :

- Gomme GUAR (IRANEX) de concentration 1; 1,5 et 2 %
- CMC 7H4 PULVERULENT (HERCULES) de concentration 0,5; 1; 1,5 et 2 %
- CMC 7H4 Granulé (HERCULES) de concentration 0,5; 1; 1,5 et 2 %
- Natrosol HEC 250HHR (HERCULES) ) de concentration 1; 1,5 et 2 %
- Polyacrylamide PAA AN 934 SH (FLOERGER) de concentration 0,1; 0,35; 0,5; 0,85 et 1 %.

Par ailleurs des solutions de comportement BOGER ont été préparées par ajout de faibles quantités de PAA (50 et 100 ppm) dans de la glycérine pure.

#### **III-2. Appareillage utilisé**

Les mesures rhéologiques viscosimétriques et dynamiques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre SUCK V 10 travaillant à déformation imposée et équipé d'un système de mesure cône/plan de diamètre 45 mm et d'angle 3°.

#### **III-3. MODE OPERATOIRE**

##### **- Mesures viscosimétriques**

Le plateau newtonien  $\eta_0$  est déterminé par des mesures effectuées sur la plage 0 à 2 s<sup>-1</sup> et les paramètres K et n sur la plage 8 à 20 s<sup>-1</sup>.

##### **- Mesures oscillatoires**

Un balayage entre les fréquences 0,02 et 20 rad/s à une déformation de 0,5 permet en restant dans la zone de viscoélasticité linéaire de mesurer les paramètres  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$ ,  $\eta'$ ,  $\eta''$  en fonction de la fréquence.

### - Test de relaxation

Les vitesses de cisaillement appliquées sont comprises entre 0,01 et 1 s<sup>-1</sup>. Les temps de relaxation sont directement fournis par le logiciel, ils correspondent au passage de la contrainte de 70 % à 20 % de la valeur initiale. Nous avons constaté que le temps de relaxation évoluait si la durée d'application du gradient n'était pas assez élevée; ce dernier a donc été maintenu constant pendant 2 mm pour pouvoir s'affranchir de ce phénomène.

## IV - RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV-1. Présentation de résultats

Après avoir effectué plusieurs séries de mesures, il a été possible de rassembler les différents temps (en s) obtenus pour plusieurs hauts polymères dans le tableau ci-dessous :

Produit	Conc.(%)	Viscosimétrie			Oscillation			Relaxation
		t <sub>c</sub>	t <sub>n</sub>	t <sub>d</sub>	t <sub>0</sub>	t <sub>f</sub>	t <sub>Cole</sub>	t <sub>relax</sub>
GUAR	1	1	1,1	0,6	4		1,7	1,2
	1,5	5	3,3	3	6	(*)	2,7	1,9
	2	4,9	4,0	3,1	14		10	2,8
CMC 7H Fin	1	1	0,5	0,4	0,9		0,9	0,7
	1,5	1,1	0,8	0,5	10	(*)	1	1
	2	2,1	1,25	1	11		1,9	1,3
CMC 7H Granulé	0,5	0,4	0,3	0,2	3,2		0,4	0,5
	1	1,3	1,1	0,7	11,3	(*)	1,9	1,3
	1,5	2,7	2,9	1,5	23,4		2,7	2,1
	2	3,8	4	2,2	25,2		11,7	3,3
HEC	1	1,4	1	0,7	4,2		1	1
	1,5	2,9	1,7	1,3	11,4	(*)	3,2	1,5
	2	5	6,7	2,9	19		10	2
PAA	0,1	3,5	1,25	1,7		0,5	valeur constante	2
	0,2	3,6	3,5	2,1	22,2	38		3,1
	0,35	4,4	3,8	2,7	44,4	87		4,5 (**)
	0,5	6,45	4,4	4	57,7	130		6
	0,85	6,6	4,7	4,2	62,1	137		6,3
	1	8,25	4,8	5,3	67,2	138		6,4
BOGER	50 ppm 100 ppm	↖                  ↗ newtonien ↙                  ↘			8	(*)	droite	1,4
		15	3,5					

(\*) Pas de croisement dans la zone de fréquence étudiée

(\*\*) Les temps de relaxation des solutions de PAA évoluent de façon importante avec le temps (dégradation de la molécule) (Seyssiecq et coll. [9])

Tableau 1 : Temps caractéristiques de différents fluides viscoélastiques.

## IV-2. Analyse des résultats

Les différents temps évoluent avec la concentration : ils augmentent avec celle-ci mais différent selon le type de molécule utilisé.

Les temps naturels mesurés graphiquement ou issus de la modélisation selon Carreau sont très proches. Le temps de Darby défini par une équation différente évolue cependant de façon identique.

Dans le cas de mesures oscillatoires, les temps de croisement des courbes  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence ( $t_f$ ) sont difficiles à déterminer car il faut que cette intersection s'effectue dans la zone de fréquence disponible sur notre matériel.

Le temps de Cole-Cole semble peu fiable car la théorie du fluide élastique parfait prévoit une valeur de 0,5 pour  $\eta''/\eta_0$  alors que l'on se situe le plus souvent aux alentours de 0,2. De plus suivant la nature de la molécule la représentation en demi-cercle n'est plus observée. Enfin, pour certains fluides la valeur du temps calculé reste constante avec la concentration.

Le temps d'Astarita ( $t_{\omega}$ ) doit être extrapolé à  $\omega$  nul. Pour réduire l'imprécision d'une fonction mathématique à forte croissance nous avons extrapolé l'inverse de celle-ci afin d'obtenir la valeur de  $t_{\omega}$ . On constate que ce temps évolue de la même façon que les temps issus de mesures viscosimétriques. Son ordre de grandeur est cependant très différent : il est 5 à 10 fois plus important.

Le temps de relaxation extrapolé à  $\dot{\gamma}$  nul peut en revanche être rapproché du temps naturel. Leur ordre de grandeur est le même, bien que ces deux temps représentent a priori des phénomènes tout à fait différents; rappelons que le premier représente une anomalie élastique et le second une anomalie visqueuse.

## V - UTILISATION DE CES TEMPS EN GENIE DES PROCÉDES

Lors d'une précédente étude dans notre laboratoire, Seyssiecq et coll. [9] ont pu observer l'existence d'une réduction de la puissance d'agitation en cuve de solutions viscoélastiques de PAA diluées par rapport à une solution rhéofluidifiante ou newtonienne.

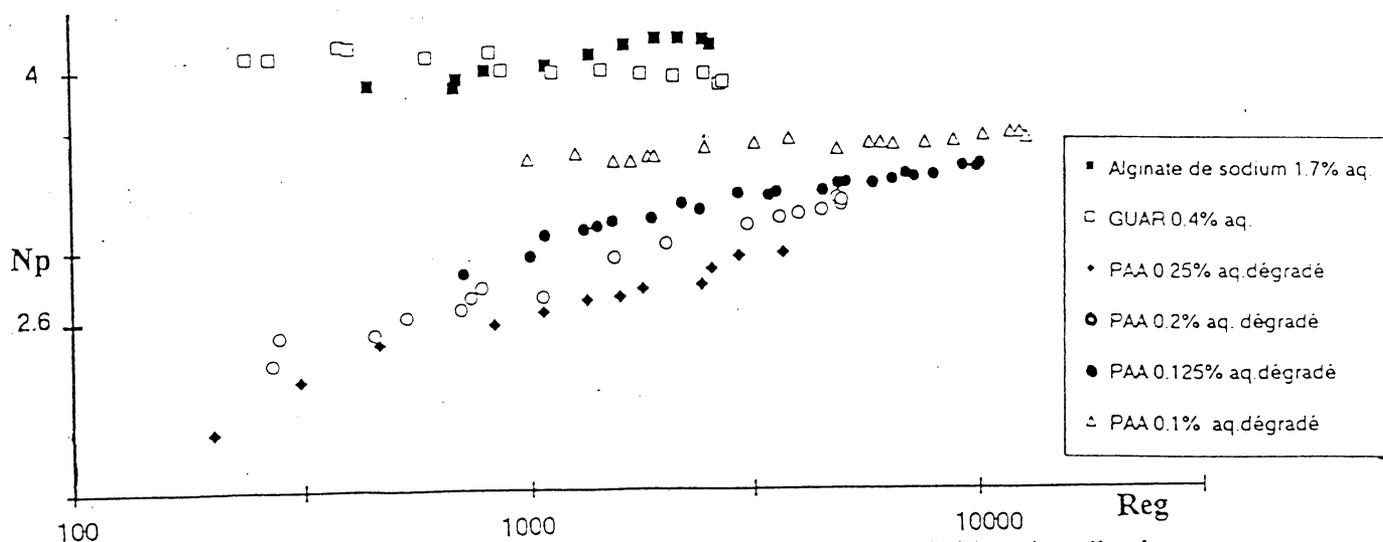


Figure 7 : Réduction de puissance d'agitation dans le cas de fluides viscoélastiques

Une corrélation entre le nombre de puissance de la solution viscoélastique  $Np_{(VE)}$  et de la solution purement visqueuse  $Np_{(V)}$  faisant intervenir le nombre de Deborah a été présentée par ces auteurs en régime intermédiaire.

$$\frac{Np_{(VE)}}{Np_{(V)}} = \left(0,94 - \frac{77}{Re^{0,86}}\right) \sqrt{De}$$

Dans cette corrélation le nombre de Deborah est défini comme le rapport du temps de relaxation du fluide ( $t_{relax}$ ) à un temps d'expérience égal à l'inverse de la vitesse de rotation du mobile.

Des études récentes, nous ont montré un phénomène inverse d'augmentation de puissance par rapport à la référence newtonienne dans le cas de fluides de Boger.

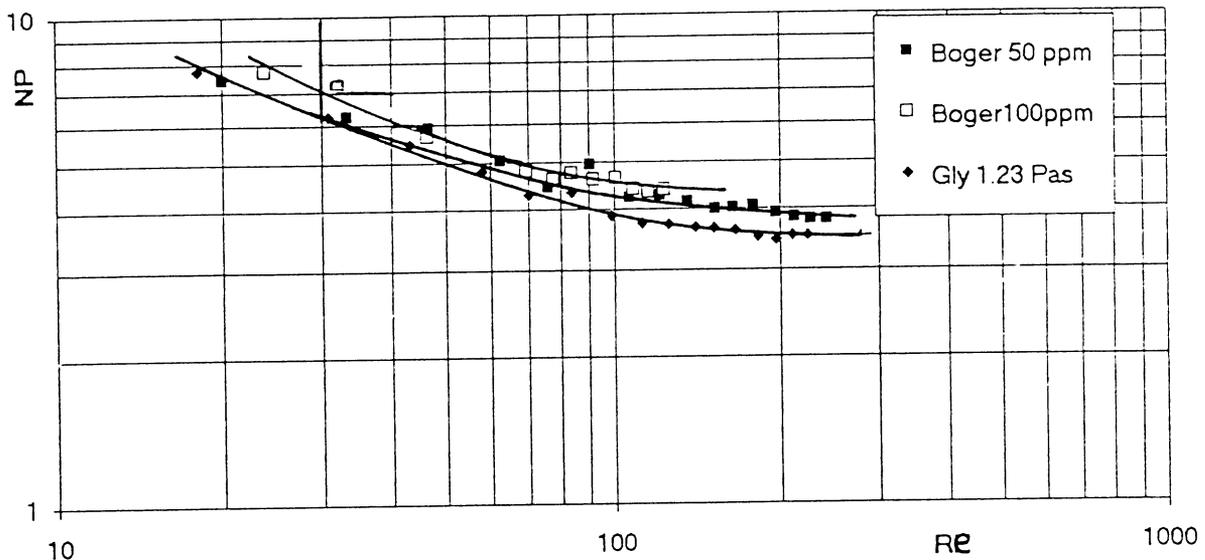


Fig. 8 : Courbe de puissance d'agitation dans le cas de fluides de Boger.

#### IV - CONCLUSION

Cette étude a permis de mettre en évidence une évolution monotone des différents temps avec la concentration.

Le temps naturel issu de mesures viscoélastiques qui représente l'anomalie visqueuse semble pouvoir être corrélé à un temps représentant l'anomalie élastique, le temps de relaxation ou le temps d'Astarita.

Ces temps intégrés dans un nombre de Deborah devront nous permettre de corréler la déviation par excès ou par défaut de la puissance d'agitation des fluides viscoélastiques par rapport à la référence newtonienne.

## V - BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.V. Boger, "Highly elastic constant viscosity fluids", J. Non Newtonian Fluids Mech., Vol. 3, p. 87, 1977
- [2] J.V. Kelkar, R.A. Mashelkar, J. Ulbrecht, " On the rotational viscoelastic flows around simple bodies and agitators", Trans. Inst. Chem. Engrs., Vol. 50, p. 334-352, 1972
- [3] J.P. Carreau "Rheological Equations from Molecular Network Theories", Transaction of the Society of Rheology, Vol. 16, N°1, p. 99-127, 1972
- [4] R. Darby, H.F.D. Chang, "Generalized Correlations for Friction Loss in Drag Reducing Polymer Solutions", AIChE Journal, Vol. 30, N° 2, p. 274-280, 1984
- [5] L. Desremaux, G. Chauveteau, M. Martin, "Comportement des solutions de hauts polymères en milieu poreux", Revue de l'Institut Français du Pétrole, XXVI, N° 6, 1971
- [6] G. Astarita, G. Marrucci, "Principles of Non-Newtonian Fluids Mechanics", Mc Graw Hill, p. 248-250, 1974
- [7] J.L. Chevalier, H. Desplanches, "Agitation des fluides non newtoniens", l'Actualité Chimique, p. 377-381, novembre-décembre 1987
- [8] P. Attané, Actes des Journées de Rhéologie, ENSSPICAM, mai 1995
- [9] I. Seyssiecq, F. Merly-Alpa, H. Desplanches, Y. Gaston-Bonhomme, "Réduction de puissance d'agitation mécanique en milieu viscoélastique", Entropie, 1995 (sous presse).

**ÉTUDE RHÉOLOGIQUE ET GRANULOMÉTRIQUE DES ÉMULSIONS  
D'HUILE DE COUPE.  
EFFET DE LA TEMPÉRATURE**

**L. BENALI<sup>1</sup>, R. GAUDU<sup>2</sup>, H. C. BOISSON<sup>3</sup>**

1. Institut de Génie Mécanique de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.  
B.P. 1505 Oran El Menouar Oran Algérie

2. École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux.  
351, Cours de la Libération 33405 Talence Cedex

3. Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse. Équipe E. C. C.  
Avenue du Professeur Camille Soula 31400 Toulouse Cedex

**Résumé :** Cette étude a été effectuée en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (CS100, version : 4.3), un analyseur de particules (Coulter) et un conductivimètre électrique. La température a été variée sur une plage de 20 °C à 70 °C avec un pas de 10 °C. La loi polynomiale d'ordre 3 et l'équation d'Arrhénius ont été utilisées pour lisser les données de viscosité. La variation de la viscosité est bien décrite par la première loi pour les gradients de vitesse élevés. Le caractère viscoélastique des émulsions d'huile de coupe devient moins prononcé avec l'élévation de la température. Pour les faibles concentrations d'huile, la représentation semi-logarithmique de la conductivité électrique en fonction de la température donne une loi linéaire. Pour la concentration d'huile à 10%, la variation de la taille moyenne des gouttelettes en fonction de la température présente un maximum à la température de 40 °C

**Abstract :** This investigation was carried out using a controlled stress rheometer (CS100, version : 4.3), a Coulter particle size analyzer (Coulter) and a conductivimeter. The temperature was varied from 20 to 70 °C with a step of 10 °C. The polynomial law and the Arrhenius equation were used to fit the data. The variation of viscosity with temperature was very well described by the first law at higher shear rates. The viscoelastic character of cutting oil emulsion was less pronounced with the increase of temperature. At low oil concentrations, the variation of electrical conductivity versus temperature on semi log plot was described by a linear relation. For oil concentration at 10%, the variation of the mean diameter with temperature presented a maximum which corresponds at 40 °C.

**Mots Clés :** Emulsion d'huile de coupe, température critique, comportement rhéologique, conductivité électrique, taille de gouttelettes

## 1. INTRODUCTION

La température est un paramètre important qui influence beaucoup la viscosité des fluides. A noter que dans les conditions de travail, la température des outils de coupe peut atteindre 700 °C. C'est pourquoi, l'étude de l'effet de ce paramètre sur les propriétés rhéologiques des émulsions d'huile de coupe s'avère très intéressante. Steinborn & Flock (1983) ont remarqué que l'élévation de la température peut provoquer l'inversion des phases de l'émulsion; ainsi la détermination de la température critique permet de mieux contrôler la qualité de lubrification et de refroidissement des outils de coupe.

Il y a eu peu de travaux théoriques sur l'effet de la température sur les systèmes dispersés en raison de la complexité des mécanismes internes entrant en jeu. Cependant, un grand nombre de travaux expérimentaux ont concerné l'effet de température sur les propriétés rhéologiques des fluides non-Newtoniens. Ces études ont été mentionnées par Platt et coll. (1978), Zavadsky et coll. (1982), Seidov et coll. (1983), Steinborn & Flock (1983), Lopez & Gallan (1986), Berrington et coll. (1987), Tsutsumi & Yoshida (1987) et Tang et coll. (1988). Dans le cas des fluides pseudo-plastiques, beaucoup de résultats ont montré que l'élévation de la température fait diminuer le facteur de consistance et fait tendre l'indice du fluide vers l'unité.

Les corrélations généralement utilisées sont, d'une part, l'équation d'Arrhénius afin de déterminer l'énergie d'activation des systèmes Newtoniens (Platt et coll. 1978) et d'autre part, la loi polynomiale afin de lisser les données expérimentales de viscosité à gradient de vitesse constant pour les systèmes non-Newtoniens (Seidov et coll. 1983 et Lopez & Gallan 1986). En général, la viscosité des émulsions décroît fortement avec l'élévation de la température à cause de la rupture des liens entre les gouttelettes sous l'effet du mouvement thermique. Pour les températures élevées, la viscosité tend vers une valeur asymptotique. Lopez & Gallan (1986) pensent que cette valeur devra être liée à la taille micellaire minimale pour chaque concentration de tensio-actif.

## 2. MATÉRIEL ET MÉTHODE

Le matériel qui a été utilisé dans cette étude de même que les émulsions d'huile de coupe et leur préparation ont été décrit en détail dans une publication antérieure (Benali 1993). Le Rhéomètre à contrainte imposée utilisé (Carri-Med 4.3) dispose d'un système Peltier (PT100) de contrôle de température qui permet d'avoir une réponse très rapide à tout changement de température.

Les études rhéologiques aux températures élevées engendrent des difficultés supplémentaires par rapport aux études à la température ambiante. Il est évident, que l'élévation de la température provoque une dilatation du système de mesure "Plan-Cône". Une variation linéaire de la troncation en fonction de la température a été considérée. Ainsi, une correction de la valeur de la troncation a été effectuée en déterminant sa valeur aux températures limites (20 °C et 70 °C).

Il est bien connu que l'élévation de la température des émulsions aussi bien que les temps d'essais longs provoquent une évaporation de la phase aqueuse. La formation d'une croûte autour de l'échantillon a été observée pour le cas des émulsions concentrées ( $\geq 50\%$ ). Ce phénomène induit des erreurs dans la détermination, d'une part, des contraintes seuil dans les essais d'écoulement et d'autre part, des paramètres viscoélastiques dans les essais de fluage. Un système de mesure à solvant a été utilisé dans ce cadre, afin de minimiser cet effet.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1. Essais d'écoulement

L'effet de la température sur les propriétés d'écoulement des émulsions d'huile de coupe a été étudié dans la plage des concentrations d'huile de 10% à 100%. Cependant, nous avons jugé intéressant de ne présenter que les résultats correspondants à la plage des concentrations d'huile de 10% à 60%. Dans cette dernière plage de concentrations, l'effet viscoélastique des émulsions d'huile de coupe est négligeable.

La figure 1 montre l'évolution des courbes d'écoulement avec la température. On peut constater un affaissement des courbes d'écoulement aux températures élevées. Ce qui se traduit par la diminution de la viscosité apparente des émulsions d'huile de coupe en fonction de la température. Cet effet résulte de la diminution de la force d'interaction entre les gouttelettes sous l'influence de la température.

Pour les vitesses de cisaillement élevées, les émulsions d'huile de coupe concentrées semblent présenter un comportement Newtonien. Des résultats similaires ont été observés par Steinborn & Flock (1983). Ces derniers supposent que cet effet est le résultat d'un processus d'inversion qui fait diminuer la viscosité.

Le modèle d'Herschel-Bulkley et la loi de puissance ont été utilisés pour lisser les données de viscosité de l'émulsion à 60% d'huile. Les tableaux 1 et 2 montrent, respectivement, l'évolution des paramètres du modèle de Herschel-Bulkley et ceux de la loi de puissance. On peut remarquer à partir de ces tableaux une forte diminution de la viscosité plastique ou facteur de consistance (K) et une légère augmentation de l'indice du fluide (n) avec l'élévation de la température. Ceci confirme le fait que l'élévation de la température engendre une diminution de la viscosité et un comportement non-Newtonien moins prononcé pour ces systèmes. D'autre part, le tableau 1 montre une diminution de la contrainte seuil avec la température. A noter que ces derniers résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Tsutsumi & Yoshida (1987).

Tableau 1 : Paramètres du modèle de Herschel-Bulkley pour différentes températures

Température (°C)	$\tau_0$ (Pa)	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	Coefficient de régression
20	6.441	14.440	0.4209	0.9917
30	3.746	9.903	0.4613	0.9924
40	2.561	8.245	0.4915	0.9933
50	2.393	6.780	0.5040	0.9950
60	2.078	6.281	0.5152	0.9949

Tableau 2 : Paramètres de la loi de puissance pour différentes températures

Température (°C)	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	Coefficient de régression
20	19.23	0.3754	0.9970
30	12.32	0.4261	0.9966
40	9.719	0.4643	0.9964
50	7.984	0.4780	0.9972
60	7.404	0.4880	0.9975

Pour les faibles concentrations d'huile ( $\leq 60\%$ ), le modèle polynomial a été utilisé afin de lisser les données de viscosité suivant l'équation 1 :

$$\eta = a ( T - 273 )^3 + b ( T - 273 )^2 + c ( T - 273 ) + d \quad [1]$$

où

$\eta$  = viscosité  
 T = température absolue  
 a, b , c et d = coefficients

Seidov et coll. (1983) and Lopez & Gallan (1986) ont utilisé la corrélation ci-dessus avec différents ordres. Dans notre cas le polynôme d'ordre 3 qui a été utilisé est considéré comme un choix optimum; sachant que les données de viscosité obtenues présentent une forte irrégularité. Étant donné que les émulsions d'huile de coupe présentent un comportement rhéologique non-Newtonien, le lissage des données de viscosité a été effectué en considérant un gradient de vitesse constante ( $\dot{\gamma} = 500 \text{ Sec}^{-1}$ ). Cette dernière vitesse de cisaillement correspond à une bonne sensibilité du Rhéomètre utilisé aux températures élevées. L'utilisation de la méthode des moindres carrés a permis de déterminer les différents coefficients de l'équation 1 (tableau 3).

D'autre part, l'équation d'Arrhénius a été utilisée afin de lisser les données de viscosité au même gradient de vitesse considéré ci-dessus.

$$\eta = A \exp( - E / RT ) \quad [2]$$

où

$\eta$  = viscosité  
 E = énergie d'activation  
 R = constante universelle des gaz  
 T = température absolue  
 A = constante

La forme différentielle de cette équation a permis l'utilisation de la régression linéaire afin de déterminer le coefficient (A) et l'énergie d'activation (tableau 4).

Tableau 3 : Coefficients du modèle polynomial pour différentes concentrations d'huile :  
 $\dot{\gamma} = 500 \text{ Sec}^{-1}$

$C_{oil}$ (%)	a	b	c	d	R
10	-0.0000013	0.0002394	-0.021877	2.4573	0.998
20	0.0000179	-0.0005602	-0.026984	3.2634	0.996
30	-0.0000065	0.0012866	-0.091503	5.7311	0.980
40	-0.00000113	0.0024258	-0.27386	16.844	1.000
50	0.00005988	0.0066603	-1.1357	78.921	0.995
60	-0.0025523	0.21174	-6.8601	375.74	1.000

Tableau 4 : Paramètres de l'équation d'Arrhénius pour différentes concentrations d'huile :  
 $\dot{\gamma} = 500 \text{ Sec}^{-1}$

$C_{oil}$ (%)	10	20	30	40	50	60
A	0.2830	0.6553	0.2044	0.2167	1.7318	22.1115
E (kCal/Mole)	-1.2529	-0.8993	-1.9213	-2.5235	-2.2099	-1.6396
R	0.996	0.730	0.959	0.995	0.986	0.990

La figure 2 représente la variation, à gradient de vitesse constant, de la viscosité des émulsions à 10% et 60% avec la température. Les deux corrélations utilisées ne lissent pas correctement les données de viscosité de l'émulsion à 60%. Ceci est dû probablement à l'effet viscoélastique qui commence à se manifester à partir de cette concentration et qui devient très marqué aux concentrations plus élevées.

### 3.2. Essais de fluage et essais dynamiques

Cette étude a été effectuée, seulement, dans la plage des concentrations d'huile de 70% à 85%. Dans cette dernière plage, les émulsions d'huile de coupe sont caractérisées par un effet viscoélastique important. Ainsi, les mesures de fluage et les mesures d'oscillation sont assez stables. Pour l'émulsion à 75%, la figure 3 montre que le niveau des courbes de fluage devient plus important (sauf pour 60 °C) avec l'élévation de la température. Dans les figures 4a et 4b sont représentées, respectivement, la variation de la complaisance instantanée et des complaisances retardées avec la température, d'une part, et la variation de la viscosité Newtonienne et des viscosités retardées avec la température, d'autre part. A partir de ces courbes on peut constater que les complaisances augmentent, d'une part, et que les viscosités diminuent, d'autre part, avec l'élévation de la température. Ceci signifie que les émulsions d'huile de coupe deviennent moins viscoélastiques aux températures élevées. Le comportement viscoélastique est dû essentiellement aux interactions entre les gouttelettes d'huile. La température est capable de modifier ces interactions ou de casser complètement les liaisons interparticulaires.

La méthode d'étude en oscillation permet d'obtenir une analyse très fine de l'effet de la température. Dans les figures 5a et 5b sont représentées, respectivement, les variations de la rigidité dynamique et de la viscosité dynamique avec la température. Ces figures montrent une décroissance de ces derniers paramètres dynamique avec l'élévation de la température; ceci est valable pour les trois fréquences utilisées. Ce dernier résultat est en bon accord avec les résultats obtenus dans les essais de fluage. Il est intéressant de noter que la décroissance de la rigidité dynamique et de la viscosité dynamique est plus marquée aux températures élevées, en particulier aux basses fréquences.

### 3.3. Conductivité électrique et granulométrie

Les mesures de conductivité électrique aux concentrations d'huile élevées sont très instables et ne sont donc pas reproductibles. De ce fait, la présente étude a été limitée à la plage des concentrations d'huile variant de 10% à 50%. Le contrôle de la température est assuré au moyen d'un thermostat. La figure 6a représente, en échelle semi-logarithmique, la variation de la conductivité électrique en fonction de la température. Ce type de représentation donne une variation linéaire entre ces deux derniers paramètres. A partir de ces données, il est donc possible de déterminer des coefficients d'ajustement pour la loi de variation de la conductivité électrique en fonction de la température. Néanmoins, il ne s'agit pas dans cette présente étude d'une loi physique qui nécessiterait une étude plus approfondie des propriétés physiques qui son rattachées à chaque coefficient. L'augmentation de la conductivité électrique peut être interprétée par le fait que l'élévation de la température provoque des collisions plus fréquentes entre gouttelettes de la phase dispersée.

La variation du diamètre moyen des gouttelettes avec la température pour l'émulsion à 10% est représentée sur la figure 6b. Trois méthodes d'analyse ont été utilisées dans cette étude (Benali 1993). On observe une forte augmentation du diamètre moyen des gouttelettes pour les températures inférieures à 40 °C. Par contre, le diamètre moyen de celles-ci décroît sensiblement pour les températures plus élevées. De ce fait, la température de 40 °C semble être une température critique pour les émulsions d'huile de coupe. Ce résultat peut être justifié par deux effets antagonistes qui dépendent de la température. D'une part, la température rompt les liaisons entre les gouttelettes et, d'autre part, la libération des poches d'eau permet de diminuer la taille micellaire. Pour les faibles températures c'est le premier effet qui prédomine; alors, qu'aux températures plus élevées c'est le second effet qui est le plus important.

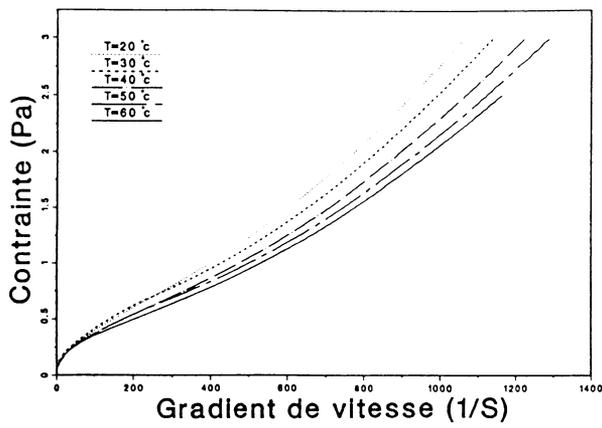
#### 4. CONCLUSIONS

La loi polynomiale et l'équation d'Arrhénius ont été utilisées pour lisser les données de viscosité concernant les émulsions d'huile de coupe. La variation de la viscosité avec la température est mieux décrite par la première loi; en particulier pour les gradients de vitesses élevés. Ces émulsions deviennent moins viscoélastiques aux températures élevées. Ceci est dû au fait, que la température est capable de rompre les liaisons entre les gouttelettes qui sont en grande partie à l'origine du comportement viscoélastique des émulsions concentrées.

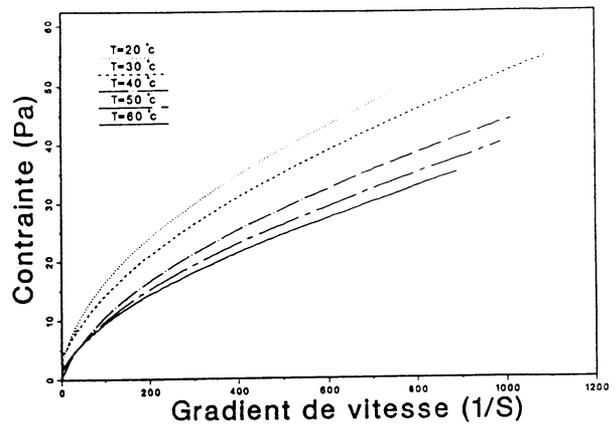
La conductivité électrique, des émulsions de faibles concentrations d'huile, augmente avec l'élévation de la température. La loi de variation est de type exponentiel. Ce résultat peut être interprété par des collisions plus fréquentes entre les gouttelettes d'huile sous l'effet de la température. Pour l'émulsion à 10%, les courbes représentant la variation du diamètre moyen des gouttelettes en fonction de la température sont caractérisées par un maximum à la température de 40 °C. Cette dernière température semble être une température critique pour les émulsions d'huile de coupe. Pour cette raison, il est recommandé d'utiliser les émulsions d'huile de coupe dans le processus de refroidissement et de lubrification des outils de coupe à des températures inférieures à 40 °C.

#### RÉFÉRENCES

- Benali, L. 1993 Rheological and granulometrical studies of cutting oil emulsion. The effect of the oil concentration. *Journal of Colloid and Interface Science* **156**, 454-461
- Berrington, D. B., Bradley, T. & Mitchell, J. R. 1987 A slit viscosimeter for the measurement of the viscosity of aqueous systems at high temperatures. *Rheologica Acta* **26**, 178- 284
- Lopez Torres, M. A. & Gallan Vallejo, M. 1986 The effect of added lecithin on the rheological behavior of a sodium-alkyl-ether-sulfate. Proc III International Congress of Chemical Engineering, Tokyo, pp. 196-199
- Platt, H. A., Chuba, J. V. & Kaplan, H. S. 1978 Initial studies of the temperature-viscosity relationship. *Journal of Biorheology* **15**, 29-35
- Seidov, M. G., Garaev, A. I. & Ismajlova, F. D. 1983 Etude de quelques propriétés rhéologiques des huiles de coupe. *Azerbajdzanskoe Neftjanoe Hozjajstvo* **7**, 43-45
- Steinborn, R. & Flock, D. L. 1983 The rheology of heavy crude oil and their emulsions. *The Journal of Canadian Petroleum* **22**, 38-52
- Tang, P., Colflesh, D. E. & Chu, B. 1988 Temperature effect on fractal structure of silica aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science* **126**, 304-313
- Tsutsumi, A. & Yoshida, K. 1987 Effect of temperature on rheological properties of suspensions. *Journal of Non-Newtonian Fluid* **26**, 175-183
- Zavadsky, E., Karnis, J. & Pechoc, V. 1982 The time temperature and shear dependence of the viscosity of polypropylene and its influence upon the extrusion process. *Rheologica Acta* **21**, 470-474

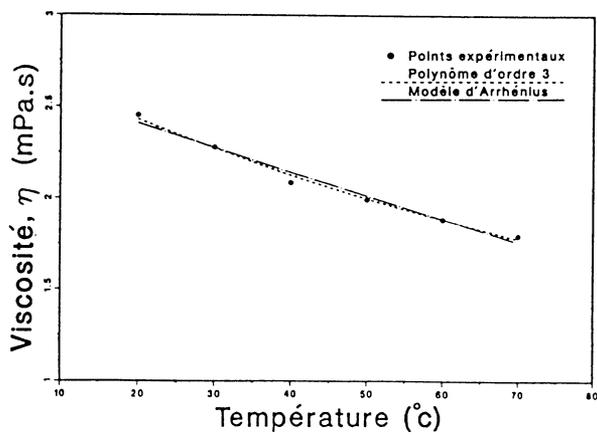


a :  $C_{oil} = 10\%$

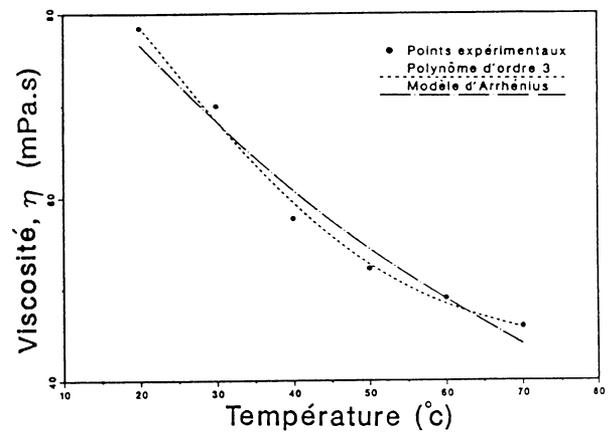


b :  $C_{oil} = 60\%$

Figure 1 : Évolution des courbes d'écoulement avec la température



a :  $C_{oil} = 10\%$



b :  $C_{oil} = 60\%$

Figure 2 : Comparaison des données de viscosité avec le modèle polynomial et l'équation d'Arrhénius,  $\dot{\gamma} = 500 \text{ Sec}^{-1}$

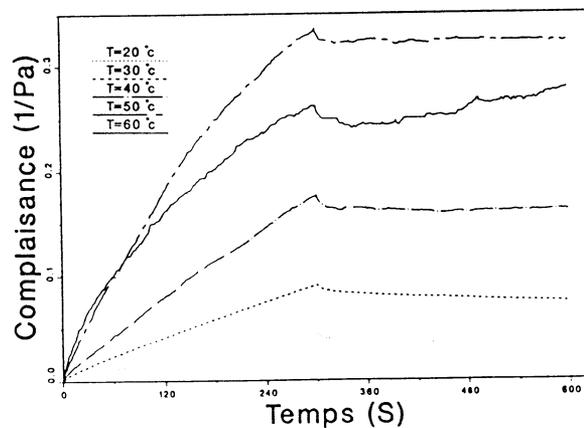
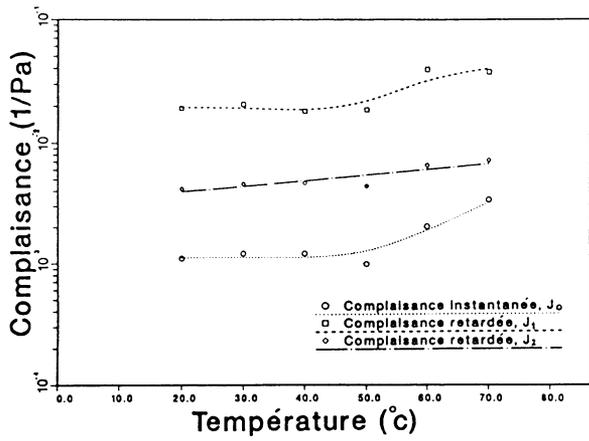
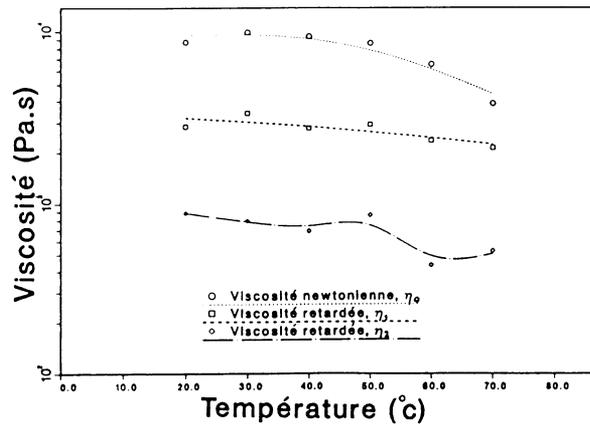


Figure 3 : Évolution des courbes de fluage-recouvrance avec la température :  $C_{oil} = 75\%$

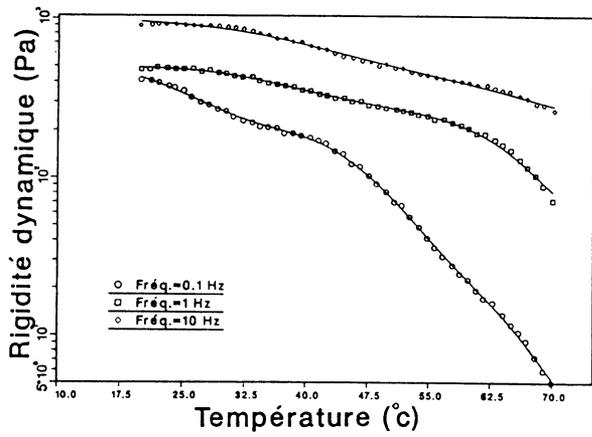


a : courbes de complaisance

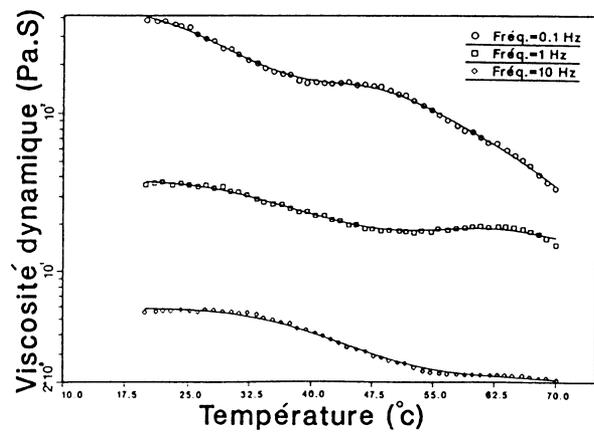


b : courbes de viscosité

Figure 4 : Variation des paramètres de fluage avec la température :  $C_{oil} = 75\%$

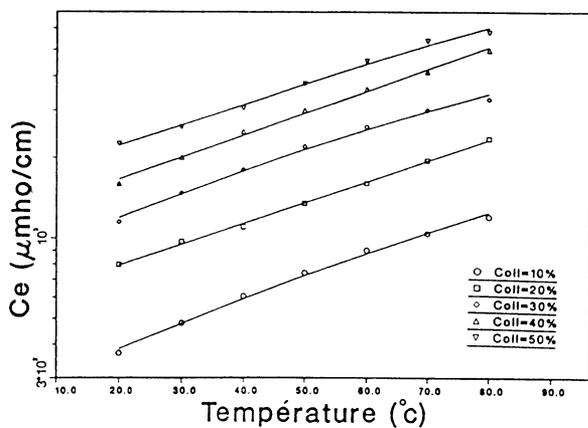


a : courbes de rigidité dynamique

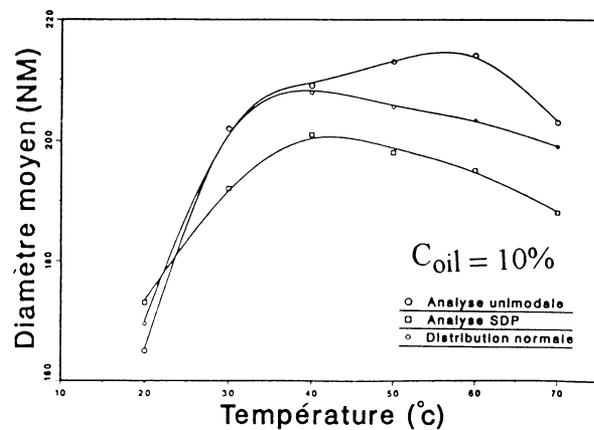


b : courbes de viscosité dynamique

Figure 5 : Variation des paramètres dynamiques avec la température :  $C_{oil} = 75\%$



a : conductivité électrique



b : diamètre moyen des gouttelettes

Figure 6 : Variation de la conductivité électrique et du diamètre moyen avec la température



**COMPORTEMENT THERMORHEOLOGIQUE  
DES SOLUTIONS D'HYDROXYPROPYLCELLULOSE  
DE MASSES MOLECULAIRES DIFFERENTES**

E. FABREGUE\* ; H. HAMDANI\*\* ; R. ACQUIER\*\*

\* *Centre de Recherche des Biopolymères artificiels, URA 1465, Faculté de Pharmacie,  
Université de Montpellier I, 15 av. Charles Flahault 34060 Montpellier cédex 1.*

\*\* *Laboratoire de Technique pharmaceutique industrielle, Faculté de Pharmacie,  
Université de Montpellier I, 15 av. Charles Flahault 34060 Montpellier cédex 1.*

**RESUME :**

Une étude thermorhéologique a été réalisée sur deux Hydroxypropylcelluloses (HPC) de masses moléculaires différentes. L'analyse du comportement rhéologique en régime dynamique à des concentrations variables dans leur domaine de faisabilité, met en évidence pour l' HPC de forte masse moléculaire l'existence d'une concentration particulière qui correspond à la transition Sol-Gel ( $c=3,6\%$  à  $37^{\circ}\text{C}$ ). Le balayage en température a permis de déterminer le point Gel pour l' HPC de faible masse moléculaire ( $49^{\circ}\text{C}$ ).

**ABSTRACT :**

A thermorheological study was realized with two different molecular weight hydroxypropylcelluloses (HPC). Fields feasibility are different for the two HPC, so concentrations are quite different. In those conditions, the dynamic viscoelastic behaviour shows for high molecular weight, a particular concentration which corresponding at Sol-Gel transition ( $c = 3,2\%$  at  $37^{\circ}\text{C}$ ). The temperature sweep brings out the Gel point corresponding at low molecular weight ( $49^{\circ}\text{C}$ ).

**Mots clés** : Hydroxypropylcellulose, Thermorhéologie, Régime dynamique, Transition Sol-Gel.

**Key words** : Hydroxypropylcellulose, Thermorheology, dynamic viscoelastic behaviour, Sol-Gel transition.

L'hydroxypropylcellulose (HPC), dérivé semi-synthétique de la cellulose est capable de gonfler en présence d'eau ou de liquide biologique pour former un hydrogel (1). Ces hydrogels ont de nombreuses applications dans le domaine pharmaceutique et en particulier dans la mise au point des formes galéniques à libération contrôlée (2)(3) puisque la cinétique de libération du principe actif est régie par sa diffusion au travers de l'hydrocolloïde gélifié. Ce processus diffusionnel est influencé par les propriétés physico-chimiques de l'hydrogel et en particulier sa viscosité.

Il a été montré que suivant la nature et la concentration, les solutions d' HPC peuvent avoir un comportement newtonien ou un comportement rhéofluidifiant, et qu'il existe une température à laquelle on observe un changement de phase(3)(4).

Il nous a paru intéressant de réaliser l'étude thermorhéologique en régime dynamique des solutions d'HPC. Pour ce faire, on a choisi deux polymères de masses moléculaires très différentes ( $\bar{M}_p = 194\ 000$  et  $\bar{M}_p = 1\ 600\ 000$ ) et préparé des solutions à différentes concentrations croissantes dans leur domaine de faisabilité ( $10\ \% < c < 25\ \%$  et  $2,5\ \% < c < 5\ \%$ ).

## TECHNIQUES OPERATOIRES

### 1. Préparation des solutions :

Les HPC utilisées sont des KLUCEL (*AQUALON*) : KLUCEL EF ( $\bar{M}_p=194\ 000$ ) et KLUCEL MF ( $\bar{M}_p = 1\ 600\ 000$ ). Ces polymères ont un degré de substitution en groupements hydroxypropyles de l'ordre de 70 % (5).

Les solutions sont obtenues à température ambiante par dispersion des poudres de KLUCEL EF et MF dans de l'eau distillée sous forte agitation. Le fort pouvoir moussant des HPC a conduit à dégazer les solutions sous vide pendant quatre jours.

### 2. Mesures rhéologiques :

Un rhéomètre à contrainte imposée Carri-med CSL 100 a été utilisé en géométrie de type cône-plan (4 cm de diamètre et 2° d'angle). L'échantillon était entouré d'un « piège à solvant » afin de limiter l'évaporation. La thermostatisation de l'appareil a permis le maintien de la température au dixième de degré. La prise d'essai de l'échantillon était de 0,7 ml et les mesures ont été effectuées en régime harmonique afin de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire, la déformation imposée étant de 0,1.

Un balayage en fréquence de 1 à 10 Hertz aux températures de 25°C et 37°C, nous a permis de suivre l'influence de la concentration sur les paramètres viscoélastiques (module élastique  $G'$ , module visqueux  $G''$  ainsi que le déphasage  $\delta$  entre la contrainte et la déformation). Un balayage en température par palier de 1°C / minute a été effectué dans un second temps entre 25°C et 60°C pour une fréquence de référence de 1 Hertz en vue d'étudier l'évolution de ces principales grandeurs rhéologiques.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Compte-tenu que les domaines de faisabilité sont différents, les résultats seront discutés pour chaque polymère.

### 1. Etude rhéologique du KLUCEL EF :

1.1. Evolution des paramètres viscoélastiques en fonction de la concentration : (figures 1, 2 et 3)

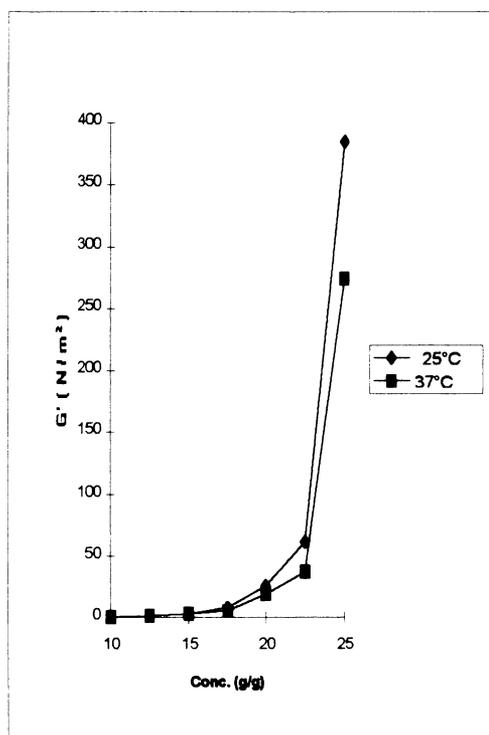


Figure 1. Variation du module élastique  $G'$  en fonction de la concentration. (EF)

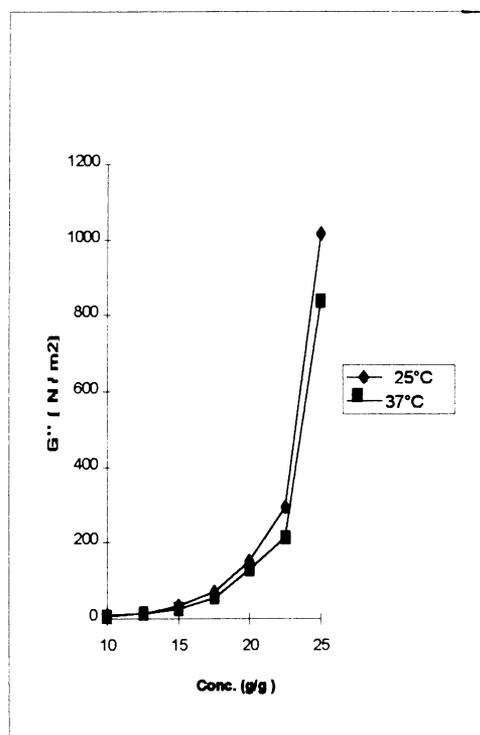


Figure 2. Variation du module visqueux  $G''$  en fonction de la concentration. (EF)

Dans le domaine de la concentration étudiée (10 à 25 %), l'évolution des paramètres viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  sont similaires. On peut distinguer trois zones :

#### 10 % < c < 17,5 % :

Les solutions ont de très faibles propriétés élastiques à 2 Hz et l'angle de perte est supérieur à  $85^\circ$ , valeur proche de celle d'un liquide visqueux ( $\delta = 90^\circ$ ). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par BELHANI et coll (3) en régime permanent où il a été montré que les solutions de KLUCEL EF jusqu'à une concentration de 15%, ont un comportement newtonien.

#### 17,5 % < c < 22,5 % :

Les propriétés élastiques des solutions augmentent progressivement avec la concentration, le module élastique restant toujours inférieur au module visqueux.

**22,5 % < c < 25 % :**

Les paramètres viscoélastiques et l'angle de perte  $\delta$  sont très sensibles à la concentration :  $G'$  et  $G''$  augmentent brutalement et  $\delta$  diminue de  $9^\circ$ . (figure 3)

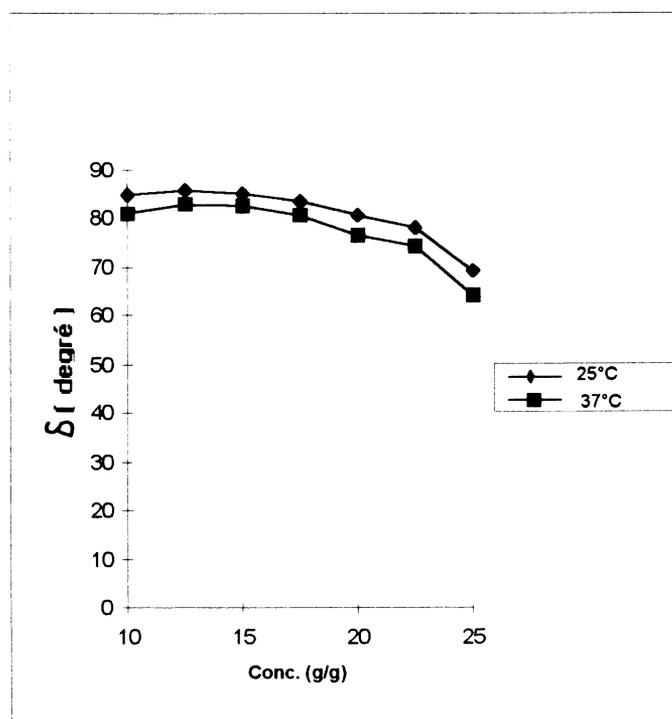


Figure 3. Variation de l'angle de perte en fonction de la concentration. (EF)

Les écarts entre  $G''$  et  $G'$  en fonction de la concentration à  $25^\circ\text{C}$  et à  $37^\circ\text{C}$  sont reportés dans le tableau 1.

A toutes les concentrations,  $G''$  est toujours supérieur à  $G'$  ; de plus les écarts entre ces deux paramètres sont d'autant plus importants que la concentration augmente. Cependant, l'effet de la température est moins sensible à  $37^\circ\text{C}$  qu'à  $25^\circ\text{C}$ .

Les résultats montrent que malgré une augmentation de la viscosité, il est impossible d'obtenir la transition Sol-Gel. Les propriétés viscoélastiques ne sont influencées par le facteur température qu'au delà de la concentration de 20%. (figure 3)

Concentrations (g/g)	$\Delta (G'' - G')$ à $25^\circ\text{C}$ ( $\text{N/m}^2$ )	$\Delta (G'' - G')$ à $37^\circ\text{C}$ ( $\text{N/m}^2$ )
12,5	$13,0 \pm 0,3$	$10,0 \pm 0,2$
15	$29,0 \pm 0,6$	$24,0 \pm 0,5$
17,5	$62,0 \pm 1,2$	$49,0 \pm 1,0$
20	$126,0 \pm 2,5$	$110,0 \pm 2,2$
22,5	$233,0 \pm 4,7$	$178,0 \pm 4,5$
25	$630,0 \pm 12,6$	$567,0 \pm 11,6$

Tableau 1. Ecarts entre les paramètres visqueux et élastique en fonction de la concentration (EF)

De plus, le tableau 2 montre que la viscosité dynamique  $\eta'$  est très sensible à la concentration. Dans l'intervalle de 10 à 22,5 %, une augmentation de 2,5 % de la concentration a pour effet de doubler la viscosité dynamique des solutions.

Concentrations (g/g)	$\eta'$ (25°C) Pa.s	$\eta'$ (37°C) Pa.s
10	0,51 ± 0,01	0,36 ± 0,01
12,5	1,03 ± 0,02	0,78 ± 0,02
15	2,36 ± 0,05	1,89 ± 0,04
17,5	5,07 ± 0,10	3,94 ± 0,08
20	11,02 ± 0,22	9,43 ± 0,19
22,5	21,53 ± 0,43	15,65 ± 0,30
25	73,96 ± 1,48	61,28 ± 1,20

Tableau 2. Evolution de  $\eta'$  en fonction de la concentration. (EF)

### 1.2. Evolution des paramètres viscoélastiques en fonction de la température :

La transition Sol-Gel des solutions a été étudiée par un balayage en température entre 25°C et 60°C pour des concentrations comprises entre 17,5 et 25 % et le point Gel a été mis en évidence en prenant comme valeur la température à laquelle les modules élastiques et visqueux sont égaux (6)(7)(8). Quelle que soit la concentration, on observe une évolution similaire de l'angle de perte  $\delta$  et des paramètres  $G'$  et  $G''$ .

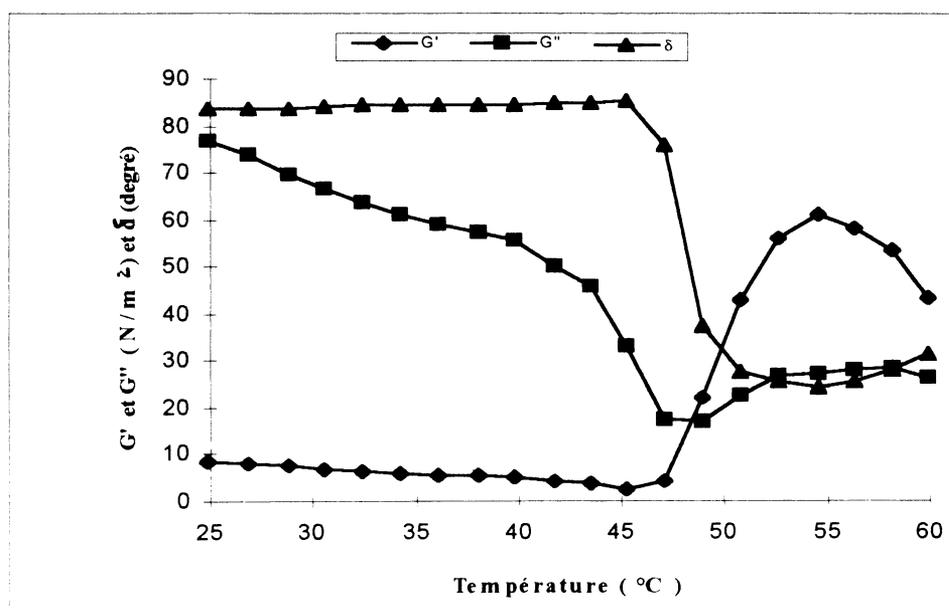


Figure 4. Balayage en température : Variation de l'angle de perte, des modules élastique et visqueux (EF) (c = 20%)

La figure 4 donne les variations de ces paramètres à la concentration de 20%. L'angle de perte  $\delta$  augmente progressivement jusqu'à 86° et les propriétés élastiques des solutions sont très faibles ( $G' < G''$ ). Au point de gélification ( $T_{GEL} = 49 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ),  $\delta$  diminue brutalement et le module élastique devient inférieur au module visqueux. Le graphe  $G' = f(T)$  passe par un maximum pour  $T = 53 \pm 1^\circ\text{C}$  correspondant au minimum de l'angle  $\delta$  tandis que l'on observe une stabilisation du module visqueux  $G''$ .

La température de transition Sol-Gel est indépendante de la concentration. Le mécanisme de gélification est thermoréversible comme le montre la figure 5.

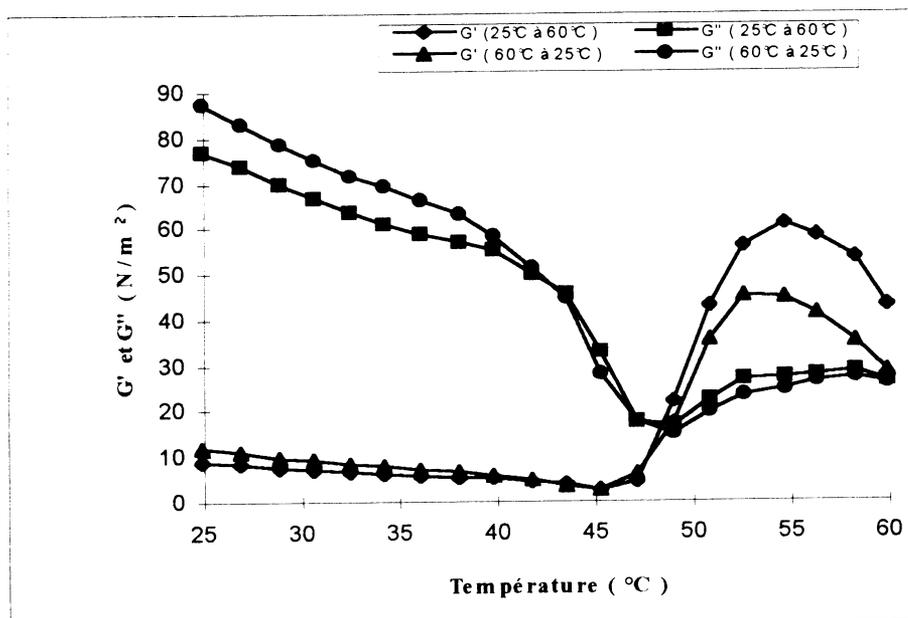


Figure 5. Balayage en température : Réversibilité des modules élastiques et visqueux. (EF)  
( $c = 20\%$ )

## 2. Etude rhéologique du KLUCEL MF :

### 2.1. Evolution des paramètres viscoélastiques en fonction de la concentration :

Le suivi des propriétés viscoélastiques des solutions en fonction de la concentration a été effectué entre 2,5 et 5 % par un balayage en fréquence de 2 Hertz.

Les solutions étudiées ont des propriétés viscoélastiques importantes. On peut distinguer deux zones :

#### 2,5 % < c < 3 % :

Comme le montre les figures 6 et 7, les paramètres  $G'$  et  $G''$  ont des valeurs voisines ; le module élastique  $G'$  étant inférieur au module visqueux  $G''$  et l'angle de perte  $\delta$  est supérieur à  $47^\circ$ .

#### 3,5 % < c < 5 % :

La concentration correspondant à la transition Sol-Gel de la solution est dépassée ( $G' > G''$  et  $\delta < 45^\circ$ ).

L'intersection des graphes  $G' = f(c)$  et  $G'' = f(c)$  permet de déterminer la concentration des solutions à laquelle le gel se forme (aux températures de  $25^\circ\text{C}$  et de  $37^\circ\text{C}$ , les concentrations de gélification sont respectivement de 3,2% et de 3,6%).

L'étude des graphes  $\delta = f(c)$  à  $25^\circ\text{C}$  et à  $37^\circ\text{C}$  (figure 8), met en évidence un parallélisme entre les courbes ; ce qui montre une évolution identique des propriétés viscoélastiques aux deux températures étudiées.

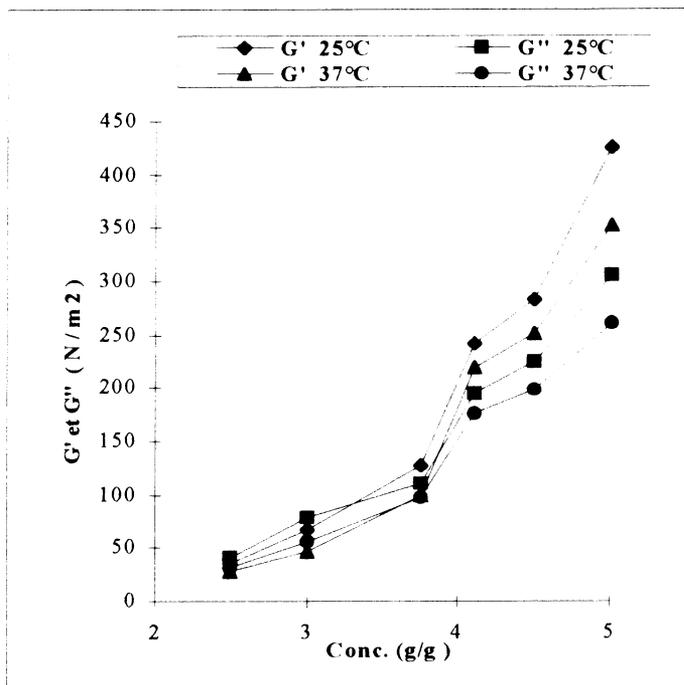


Figure 6. Variation des modules élastiques et visqueux en fonction de la concentration. (MF)

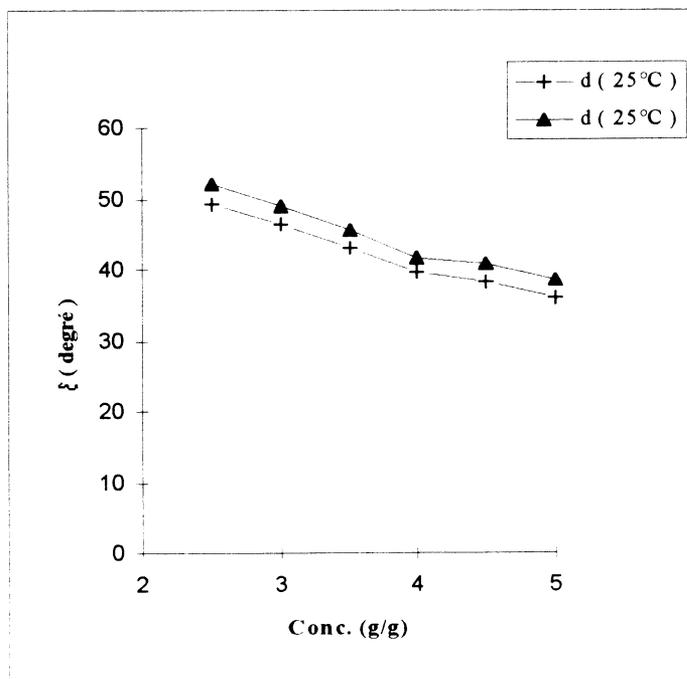


Figure 7. Variation de l'angle de perte en fonction de la concentration (MF)

## 2. Influence de la température pour le KLUCEL MF :

L'étude thermorhéologique des paramètres viscoélastiques a été analysée par un balayage en température entre 25°C et 60°C pour les différentes concentrations (figure 8). Les paramètres  $G'$  et  $G''$  ont des valeurs voisines et diminuent progressivement avec la température jusqu'à ce que l'on observe une chute brutale qui correspond à la floccula-

tion de la solution. Ce changement de phase se produit vers 42°C pour toutes les solutions.

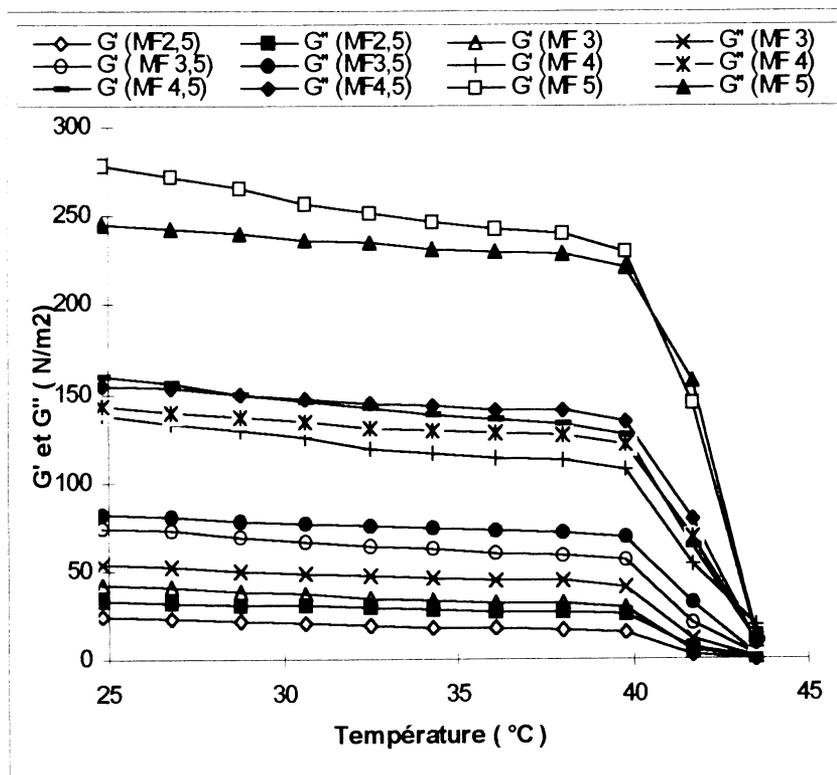


Figure 8. Variations des modules élastiques et visqueux en fonction de la température. (MF)

## CONCLUSION :

L'étude des solutions d'Hydroxypropylcellulose en fonction de leur masse moléculaire montre qu'elles présentent des propriétés viscoélastiques différentes. La solution de KLUCEL de haute masse moléculaire a des propriétés élastiques importantes à faible concentration et il existe une concentration critique à laquelle on observe la transition Sol-Gel ; il n'en est pas de même pour la solution de KLUCEL de basse masse moléculaire qui présente de faibles propriétés élastiques et reste une solution très visqueuse aux concentrations élevées.

Les solutions de KLUCEL EF et MF sont thermosensibles, elles ont cependant un comportement thermorhéologique différent qui permet de mettre en évidence une température de gélification pour le KLUCEL EF et une température de floculation pour le KLUCEL MF.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- (1). N.A. PEPPAS. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*. C.R.C. press. Inc. vol. I *Fundamentals* (1986).
- (2). N.A. PEPPAS and R.W. KORSMEYER - pp.109-131 - In : *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*., N.A. PEPPAS, C.R.C. press. Inc., vol. II *Polymer* (1987).
- (3). F. BELHANI. *Mécanismes de libération induits par les HPC dans une forme solide*. Thèse de Doctorat, Montpellier I ( 1990 ).
- (4). O. OPOTA, H. MAILLOLS, R. ACQUIER, H. DELONCA. *Pharm. Acta. Helv.* **63**, 1; 26-32 (1988).
- (5). AQUALON COMPANY . *Technical information. Certificate of Analysis*. Hopewell, VA 23860 U.S.A.
- (6). C. MICHON, G. CUVELIER and B. LAUNAY. *Rheol. Acta* **32**, 94-103 (1993).
- (7). S.Y. LIN, G.L. AMIDON, N.D. WEINER and A.H. GOLDBERG. *Int. J. Pharm.* **63**, 57-65 (1993).
- (8). D.F. HODGSON and E.J. AMIS. *Physic. Rev. A* **4**, 12 , (1990).



## EVALUATION RHEOLOGIQUE DE L'APTITUDE A LA COHESION D'EXCIPIENTS PHARMACEUTIQUES PULVERULENTS.

C. Sacuiu<sup>1</sup>, P. Tchoreloff<sup>1</sup>, M. Deleuil<sup>2</sup>, G. Couarraze<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique Pharmaceutique, URA CNRS 1218  
Université Paris XI, 92296 Châtenay-Malabry Cedex

<sup>2</sup>Centre de Recherche Rhône Poulenc-Rorer  
13, Quai Jules Guesde, B.P. 14, 93403 Vitry sur Seine

### **RESUME**

L'objectif de cette étude a été de développer des méthodologies d'analyse pour enrichir la signature paramétrique d'excipients pulvérulents utilisés en pharmacie, dans leur réponse à des essais mécaniques: - études de réarrangements particulaires sur l'effet des contraintes de compression; - analyse des courbes contrainte-déformation dans le test de compression diamétrale des compacts.

Les études ont été menées sur des excipients modèles, de balance plasticité/élasticité variable: lactose, phosphate dicalcique, cellulose microcristalline, polivinylpyrrolidone. Elles ont permis, notamment, de mettre en relation l'énergie de cohésion des comprimés avec les caractéristiques mécaniques des excipients durant la phase de compression.

### **ABSTRACT**

The aim of this study is to develop analytical methodologies to improve specific parameters of pharmaceutical powdered excipients in response to mechanical tests :

- investigation of particles rearrangement under compression strengths.  
- analysis of the strain- strength graphs obtained from diametrical compression tests of compacts.

The studies are performed using typical excipients of varying plasticity to elasticity balance : lactose, di calcium phosphate, micro crystalline cellulose and polyvinylpyrrolidone. A relationship between the cohesion energy of the compacts and the mechanical properties of the excipients under compression is particularly discussed.

### **Mots clés :**

poudres, compression, test en compression diamétrale, travail de rupture, relaxation.

## INTRODUCTION

Les comprimés représentent la majorité des formes galéniques. Le développement des connaissances dans le domaine pharmaceutique en ce qui concerne la biodisponibilité a conduit à des exigences mieux définies pour les propriétés mécaniques de ces systèmes. La résistance mécanique requise est en effet un compromis entre les paramètres permettant le maintien de l'intégrité des comprimés pendant les manipulations et la facilité de la désagrégation dans l'organisme pour libérer le principe actif .

Ces exigences, ainsi que le développement des appareils informatisés d'acquisition des données ont conduit à une expansion des études dans le domaine des essais mécaniques des comprimés et des matières premières (excipients pulvérulents).

Plusieurs essais mécaniques ont été définis pour les comprimés :

- a), le plus commun, le test en compression diamétrale (ou test Brésilien), qui mesure la résistance à la rupture (1,2);
- b) le test de traction - rupture axiale (3);
- c) le test de flexion (4);
- d) de nombreux essais d'indentation (5).

D'autres essais mécaniques ont été définis sur des compacts parallépipédiques (barrettes) de géométrie plus simple que celle des comprimés (6).

Nous envisageons d'effectuer une approche méthodologique enrichie en ce qui concerne le test en compression diamétrale. Nous nous proposons non seulement de mesurer la force à la rupture, mais également de suivre toute l'évolution force/déplacement avant la rupture. L'aire sous la courbe, qui représente le travail de rupture (7) en liaison avec la ténacité des matériaux, est susceptible d'apporter des renseignements utiles pour caractériser les mécanismes de cohésion d'une poudre(8). Très peu d'auteurs ont utilisé cette approche: Rees et coll (7,9,11) Jarosz et coll (10,12).

Nous avons analysé les courbes force/déplacement dans deux nouvelles variantes du test en compression diamétrale : compression diamétrale en essais multiples et relaxation de contrainte .

## MATERIELS ET METHODES

### **Matériels**

#### 1- Matières premières

Les excipients modèles, qualité Pharmacopée Française, utilisés sont les suivants :

- Lactose EFK (Rhône Poulenc),
- Cellulose microcristalline : Avicel PH 101 poudre fine
- Phosphate de calcium dihydrate: -EmcomPress (Mendell)  
- DI-TAB (Rhône Poulenc)
- Polyvinyl pyrrolidone : (Kollidon 35-50, BASF)

Le stéarate de magnésium est utilisé en tant que lubrifiant interne.

## 2- Fabrication des comprimés

Les poudres laissées 24 h au préalable dans une atmosphère à humidité relative contrôlée (40%) sont mélangées avec du stéarate de magnésium à raison de 1% dans un mélangeur type Turbula pendant 3 minutes. La compression est réalisée avec une machine alternative instrumentée (KORSCH, diamètre des poinçons 11,28 mm) à une cadence de 30 min<sup>-1</sup>. L'acquisition de la pression (P < 200 MPa) est réalisée pour les 10 premiers comprimés. Pour chaque excipient nous avons réalisé des séries de comprimés (6-10 séries) sous des pressions différentes.

Les masses volumiques vraies  $\rho_0$  des poudres utilisées sont déterminées préalablement à l'aide d'un pycnomètre. L'épaisseur et le poids de 10 comprimés sont également déterminés sur chaque série pour évaluer les masses volumiques apparentes  $\rho_a$  des systèmes comprimés après éjection.

### **Méthodes**

1- Courbes de Heckel L'équation de Heckel (13) est la modélisation la plus utilisée pour évaluer la compressibilité des poudres = aptitude de diminuer leur volume sous l'application d'une contrainte. Elle relie la pression appliquée par les poinçons P à la densité relative du compact  $D_r = \rho_a / \rho_0$ .

Nous avons utilisé la méthode "après éjection" en réalisant des séries de compacts à différentes pressions (14).

$$\text{eq.1.} \quad \ln \left[ \frac{1}{1 - D_r} \right] = k \cdot P + A \quad \text{où } A \text{ et } k \text{ sont deux constantes.}$$

L'inverse de la pente k est noté  $P_y = 1 / k$  et caractérise la déformation plastique permanente du matériau pendant la compression (seuil d'écoulement plastique) (15).

## 2- Tests de résistance diamétrale (cf. fig.1.)

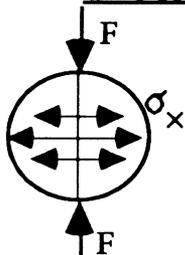


Fig.1. Test de résistance mécanique des comprimés en compression diamétrale (test bresilien ou test de résistance diamétrale ci dessous)

La force appliquée verticalement F génère des contraintes de traction axiales  $\sigma_x$  théoriquement homogènes dans le plan diamétral, et qui à leur valeur maximale, sont responsables de la fracture du comprimé selon ce plan.

Deux appareils sont utilisés pour déterminer la résistance à la rupture en vue de comparer les résultats obtenus:

- Le duromètre de type Schleuniger, qui présente l'intérêt de fournir des données simplifiées mais normalisées, est utilisé à large échelle à l'heure actuelle. Lors de la mesure, la vitesse de déplacement des mâchoires n'est pas contrôlée. Néanmoins, la force maximale est mesurée avec une résolution de 1N.

- L'analyseur de texture de type TA-XT2 (RHÉO) piloté par un microprocesseur. Les données sont calculées à l'aide du logiciel XTRAD (vitesse de déplacement minimale 0,1mm/s avec une résolution de 0,01mm, force mesurée jusqu'à 250N avec une sensibilité de 0,01N).

Chaque mesure est effectuée pour 10 comprimés. Pour l'analyseur de texture 2 vitesses sont utilisées 0,1mm/s et 0,5mm/s. Le comprimé est placé entre le plan inférieur fixe et le plan supérieur mobile dont le déplacement est imposé.

□ **L'évaluation de la résistance à la rupture  $\sigma_r$** , est possible avec les deux appareils, si la fracture se fait exactement suivant le plan diamétral:

eq.2. 
$$\sigma_r = \frac{2Fr}{\Pi Dh}$$

Fr= force à la rupture.

D = diamètre du comprimé

h = épaisseur du comprimé.

□ **L'évaluation du travail de rupture** n'est possible qu'avec le TA-XT2. L'aire sous la courbe  $F=f(x)$ , où x est le déplacement, peut être calculée directement par le logiciel et représente le travail de rupture (7).

eq.3. 
$$W_r = \int_0^{Fr} F \cdot dx$$

Les comprimés sont des solides biphasiques constitués de grains assemblés par des liaisons interparticulaires et des vides (porosité) qui ne contribuent pas à la cohésion. Pour rechercher des valeurs intrinsèques de la résistance des comprimés, nous définissons deux grandeurs corrigées :

$\sigma_{rc}$  : résistance à la rupture corrigée, calculée en remplaçant dans l'équation 2, h par  $h_0$  qui est la hauteur correspondant à un comprimé à porosité nulle, du même excipient de même masse m :  $h_0 = m / \rho_0 \Pi D^2$ .

$T_c = W_r / V_0$  : travail de rupture pour une unité de volume de matière solide ;  $V_0$  est le volume correspondant au  $h_0$ .

□ **Test de résistance diamétrale multiple**

Un échantillon de chaque excipient est soumis à des essais de résistance diamétrale successifs, avec un déplacement maximal imposé plus faible que le déplacement à la rupture. Le nombre de cycles nécessaires à la rupture est enregistré. La figure 2 montre l'aspect général des courbes ainsi que la modalité de calcul des grandeurs considérées.

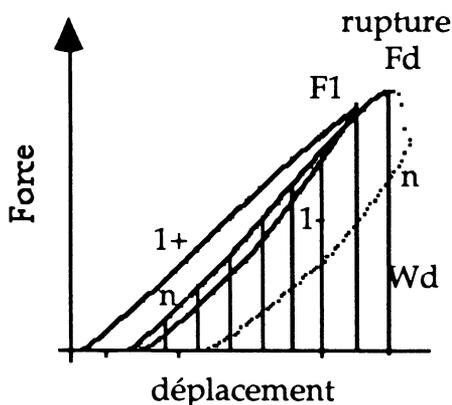


Fig.2. Aspect des courbes dans le test de résistance diamétrale multiple et définition des paramètres

Dans ce test, la force maximale au dernier essai avant rupture est notée  $F_d$ , le travail dans le dernier essai est noté  $W_d$  et le travail de rupture  $W_t$  est la somme de  $W_d$  et de la surface d'hystérésis de tous les cycles précédant la rupture.

$$W_t = W_d + W_h(1) + W_h(2) + \dots + W_h(n-1)$$

### □ Test de relaxation de contraintes

Nous avons imposé aux mâchoires un déplacement fixe de 0,3 mm, (excepté pour la PVP à plus faible porosité, 0,2 mm, qui casse à 0,3 mm). La décroissance de la force est enregistrée durant 300 s. Nous avons noté  $n = F_{300}/F_{max}$ . Ce rapport de relaxation est calculé pour 6 essais dans chaque série.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Caractérisation des aptitudes à la compression

L'application du modèle de Heckel aux différents excipients utilisés et les valeurs de  $P_y$  obtenues sont résumées dans la fig.3.

Le choix des excipients a été réalisé en fonction de leurs comportements lors à la compression (16):

- comportement "ductile" : Avicel et PVP, subissent des déformations réversibles de type élastique et réarrangements (partie non linéaire de la représentation de Heckel) puis des déformations irréversibles de type plastique.

- comportement "fragmentaire" ("brittle") : Lactose et les phosphates calciques pour lesquels les particules se fragmentent et se réarrangent lors d'une réduction du volume de poudre.

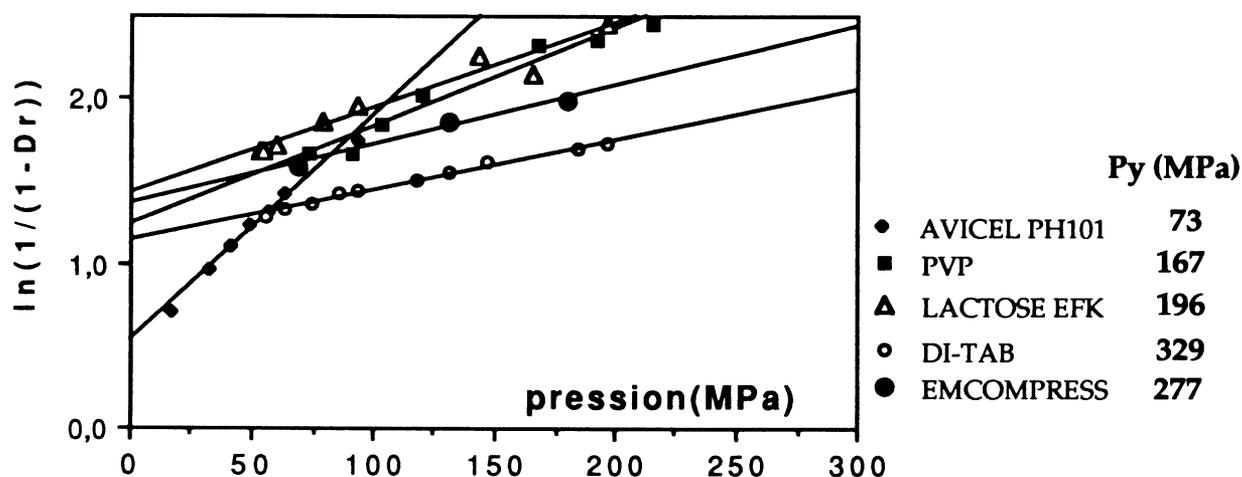


Fig.3. Courbes Heckel

Les valeurs de  $P_y$  sont supérieures à celles décrites en littérature (17,18) pour l'Avicel ( $P_y=50$ MPa), le lactose ( $P_y=123$ MPa) et l'Emcompress (268MPa). Cet écart peut être expliqué par la présence de lubrifiant interne et également par la méthode utilisée (19).

### Resultats des tests de résistance diametrale

#### ● Validation de l'appareil TA-TX2 / Schleuniger

La corrélation entre les forces de rupture mesurées sur les deux appareils est montrée dans la fig.4.

La pente de la droite est pratiquement égale à l'unité, montrant une bonne concordance. Les écarts-type calculés sur le "Schleuniger" ne sont pas diminués sur l'analyseur de texture. La mesure de la force est plus

précise (sensibilité plus grande du capteur de pression) sur le TATX2, mais les coefficients de variation restent élevés pour le Lactose et le Di-tab. Cet effet est dû à l'hétérogénéité intrinsèque des matériaux solides.

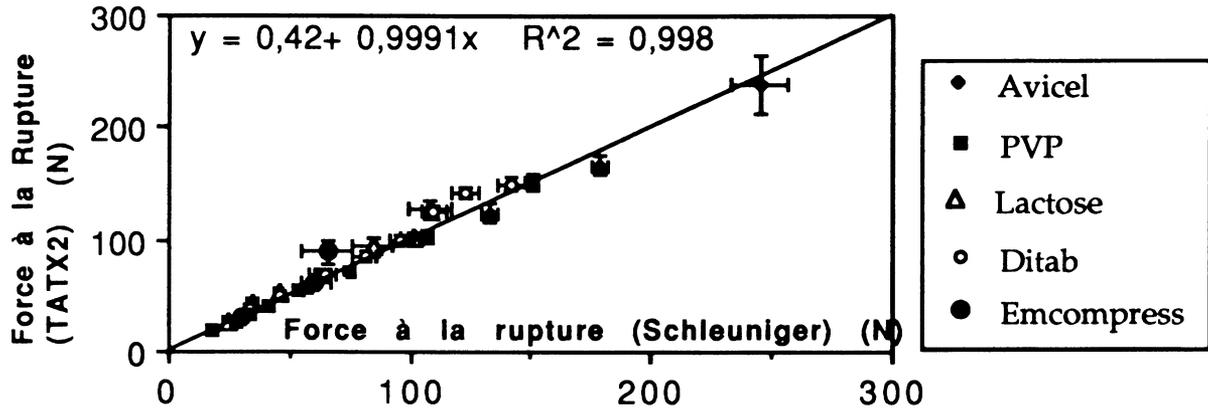


Fig.4. Correlation entre les appareils TA-TX2 et Schleuniger

L'appareil TA-TX2 permet de travailler à différentes vitesses d'application des forces. 5 essais différents ont été réalisés pour chaque échantillon à deux vitesses (0,1 et 0,5 mm/s). Les résultats obtenus ne montrent pas de différence significative des paramètres enregistrés en fonction de la vitesse.

Ces résultats nous permettent de valider l'appareil TA-TX2 dans ce type d'application.

#### • Courbes force-déplacement à la rupture

Les possibilités d'acquisition de l'appareil TA-TX2 nous permettent de tracer directement les graphes force à la rupture/déplacement pour chaque matériau étudié. Dans la figure 5 nous avons représenté une synthèse concernant les points de rupture.

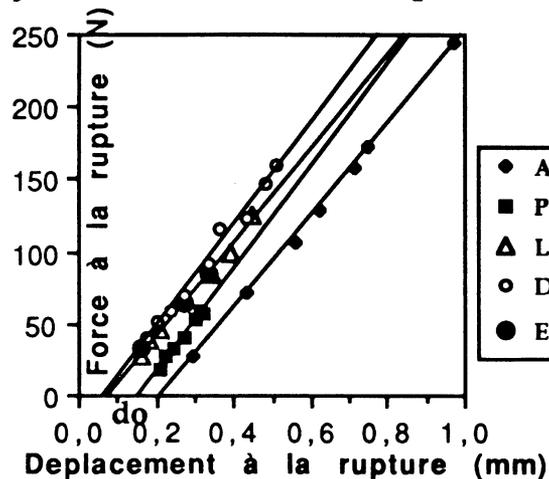


Fig.5. Représentation des points de rupture pour les différents excipients

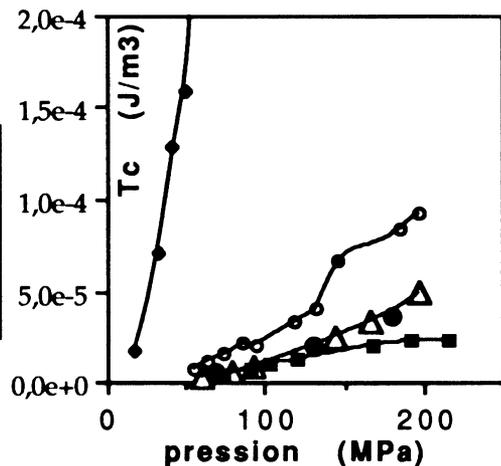


Fig.6. Représentation du travail de rupture corrigé en fonction de la pression appliquée pour l'obtention des comprimés

Pour une même force de rupture les déplacements sont logiquement plus importants pour les excipients à caractère ductile (Avicel, PVP) et plus faibles pour le Lactose et le Di-tab (fragmentaires). Si on note  $d_0$  les déplacements à l'origine ces "déplacements résiduels"

sont inversement proportionnels au  $P_y$  calculé, plus le  $P_y$  est grand (caractère cassant), plus le déplacement résiduel est faible.

● **Travail de rupture**

Le travail de rupture corrigé  $T_c$ , calculé sur TAXT2 est représenté dans la fig.6. en fonction de la pression appliquée au cours de la fabrication des comprimés. Ce type de représentation permet de suivre l'aptitude des différents poudres à acquérir de la cohésion sous l'effet de la pression.

La PVP montre une aptitude à la cohésion limitée. Pour une même pression appliquée tous les autres excipients lui sont supérieurs. Les phosphates de calcium et le lactose ont un comportement comparable. L'Avicel se distingue par son aptitude à la cohésion nettement supérieure aux autres excipients.

Pour utiliser au mieux les informations sur les poudres déduites des grandeurs corrigées, contrainte à la rupture et travail à la rupture, nous avons reporté dans le tableau 1, ces valeurs extrapolées à porosité nulle à partir des valeurs expérimentales obtenues à la plus faible porosité, pour chaque excipient.

Tableau I .

	Fr (N)	$\sigma_r$ (MPa)	Wt (mj)	$\sigma_{rc}$ (MPa)	$T_c$ ( $10^{-5} \text{ J/m}^3$ )
Avicel	238	2,00	110	5,88	41
PVP	57	0,92	7	1,01	2,5
Lactose	124	1,24	26	1,36	4,9
Di-tab	149	1,76	36	2,14	8,2
Emcompress	89	1,21	13	1,42	3,6

$\sigma_{rc}$  et  $T_c$  sont alors représentatifs, respectivement de la résistance intrinsèque que peut acquérir une poudre par compression et de l'énergie nécessaire au délitement du comprimé, en dehors des conditions de procédé (porosité). Il est possible de voir que l'Avicel est un excipient très favorable à la cohésion d'un comprimé ( $\sigma_{rc}$  élevé) mais que la désagrégation du comprimé doit nécessiter une plus grande énergie ( $T_c$  élevé). Il en est à l'inverse pour la PVP. Partant de ces données, des formulations optimisées peuvent être envisagées, car deux excipients plastiques ne sont pas susceptibles de conduire aux mêmes propriétés.

● **Test en essais multiples et relaxation des contraintes**

Deux exemples typiques des courbes que l'on peut obtenir par le test en essais multiples sont donnés dans les fig.7. a et b. Les aires d'hystéresis observées pour l'Avicel ou la PVP sont nettement supérieures aux hystérèses observées avec le Lactose et le Di-tab, pratiquement nulles pour ces matériaux. De plus pour les deux excipients avec comportement "fragmentaire" la mâchoire de l'appareil ne laisse pas de déformation visible sur la tranche des comprimés.

Cette absence de déformation irréversible et le recouvrement total au cours des cycles compression/décompression diamétrale semblent caractéristiques d'un comportement de type élastique. Inversement, dans le cas des matériaux ductiles, il est possible d'analyser par cette technique le caractère plastique des matériaux type PVP ou Avicel, sous leur forme comprimée.

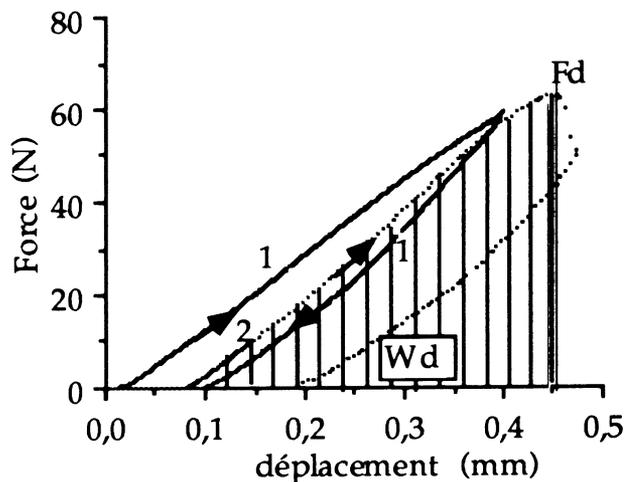


Fig.7. a. Test en essais multiples pour l'Avicel, d=0,4mm rupture au 2ème.

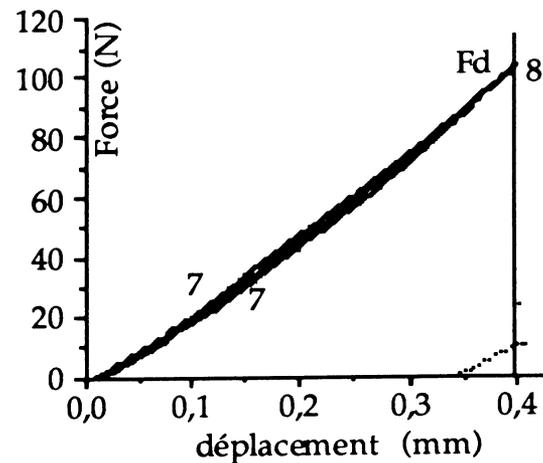


Fig.7. b. Derniers cycles(7 et 8) du lactose pour test en essais multiples d=0,4mm (rupture au 8ème cycle)

Tableau II.

	Lactose	Avicel	Ditab	PVP
Pression (MPa)	197	32	146	215
<b>TEST BRÉSILIEN - RUPTURE EN UN ESSAI</b>				
Fr (N)	104±6	71±2	108±4	58±2
Wr (J.10 <sup>3</sup> )	1,8±0,1	1,5±0,1	1,9±0,2	0,8±0,2
dr (mm)	0,44	0,43	0,42	0,31
<b>TEST EN ESSAIS MULTIPLES</b>				
Cycles avant cassure d=0,3	> 250	40 ±15	>200	1
	d=0,4			d=0,2
(moy. 4 essais)	n° cycles	2±0,8	2	3±2
	Fd	108	61	104
	Wt (J.10 <sup>3</sup> )	1,8	1,5	1,8
	Wd (J.10 <sup>3</sup> )	1,8	1,1	1,7
<b>RELAXATION DES CONTRAINTES</b>				
n	0,982±0,005	0,865±0,01	0,986±0,003	0,858±0,02

L'analyse des résultats synthétisés dans le tableau II, pour les différents essais, nous conforte dans cette hypothèse:

**Matériaux cassants:** les résultats obtenus par le test de résistance diamétrale unique nous permettent de mesurer une force et un déplacement moyen provoquant la rupture (dr=0,4mm). Dans les mêmes séries de comprimés, pour un asservissement du déplacement à une valeur inférieure à dr (d=0,3mm), une répétition de plus de 200 cycles n'est pas suffisante pour obtenir la rupture. Par contre, 1 cycle sans

asservissement réalisé après ces 200 cycles donne des valeurs de  $F_r$ ,  $d_r$  et  $W_r$  égales au test de rupture initial.

Tout se passe comme si l'énergie fournie au cours de compressions diamétrales multiples était totalement restitué au cours des décompressions. Ce comportement signe un caractère de déformation élastique, réversible.

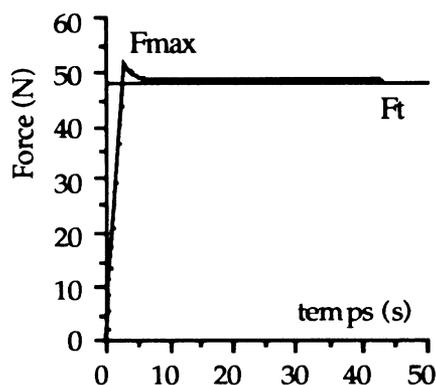
Matériaux ductiles: Contrairement aux matériaux cassants, pour un déplacement inférieur à  $d_r$ , la rupture survient après un nombre limité de cycles. La résistance avant rupture est inférieure à  $F_r$ , en particulier pour l'Avicel (si  $d=0,4\text{mm}$   $F_d=50\text{N}$ , pour  $F_r=71\text{N}$ ).

Le  $W_d$  est également inférieur au  $W_r$  (travail de rupture sur un cycle), avec des écarts jusqu'à 50% pour la PVP.

L'énergie fournie au cours de multiples compressions diamétrales engendre des déformations plastiques au sein du comprimé, et n'est donc pas restituée au cours des décompressions. Cette énergie emmagasinée aura un effet mémoire sur la rupture du comprimé.

La fracture peut avoir lieu à une force  $F_d$  inférieure à la force de rupture  $F_r$ , mais le travail global demeure le même  $W_r \cong W_t$  (test de student,  $p < 0,05$ ).

Le travail de rupture constitue donc une grandeur qui caractérise la résistance mécanique des matériaux compactés beaucoup plus spécifiquement que la force à la rupture qui est dépendante de l'histoire du comprimé étudié.



La fig.8. nous montre un exemple de courbe obtenue en relaxation de contraintes. Les valeurs moyennes de  $n = F_{300} / F_{\max}$  ( $n =$  indice de relaxation) sont présentées dans le tableau II. Nous constatons qu'elles permettent une distinction nette entre les deux types de comportement, mais dans la même classe les différences entre Avicel et PVP puis entre lactose et Di-tab restent non significatives (test t;  $p > 0,05$ ) pour les duretés considérées.

Fig.8. Courbe de relaxation de contraintes pour l'Avicel.

### CONCLUSION :

Dans un premier temps nous avons effectué un travail préliminaire de validation du TA-TX2 par rapport au Schleuniger. Cet appareillage permet d'avoir un accès direct aux relations force/déplacement et au calcul du travail de rupture ( $W_r$ ). Le  $W_r$  a été montré discriminant des différents types de comportement des matériaux utilisés. En particulier pour les matériaux réputés ductiles, ce paramètre semble plus intéressant à prendre en compte que les forces de rupture.

En test en essais multiples, le  $W_r$  est un paramètre invariant, alors que la force de rupture peut varier en fonction des traitements préalables du comprimé.

Les indices de relaxation déterminés au cours de cette étude peuvent également représenter des signatures des propriétés mécaniques des matériaux comprimés.

Une étude complémentaire est en cours pour affiner la signification de ces paramètres, en particulier en fonction de la porosité des compacts, et pour développer d'autres types d'essais mécaniques sur des compacts avec le TA-TX2.

## **REFERENCES**

1. FELL J.T., NEWTON J.M. Determination of tablet strength by the diametral compression test. *J. Pharm. Sci.* 1970;59:688-691.
2. RUDNIK A., HUNTER A.R., HOLDEN F.C. An analysis of the Diametral-Compression Test. *Mat. Res. Stand.* 1963;3:283-289.
3. JAROSZ P.J., PAROTT E.L. Factors influencing axial and radial tensile strength of tablets. *J. Pharm. Sci.* 1982;71:607-614.
4. DAVID S.T., AUSBURGER L.L. Flexure test for determination of tablet tensile strength. *J. Pharm. Sci.* 1974;63:933-936.
5. HOLMAN L.E. LEUENBERGER H. The significance of slopes of the semilogarithmic relationship between hardness and solid fraction of porous compacts. *Powder Technol.* 1991;64:233-247.
6. DOELKER E. Assessment of powder compaction. In *Powder Technology and Pharmaceutical Processes*. 1994. Ed Elsevier p. 403-471.
7. REES J.E., RUE P.J. Work required to cause failure of tablets in diametral compression. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 1978;4(2):131-156.
8. POPE D.G., Krycer I. The interpretation of powder compaction data- A critical review. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 1982;8(3):307-342.
9. REES J.E., MOSCHOS A.E. The area ratio, a descriptor for force/deformation profiles during mechanical testing of preformed tablets. *Proceed. 4th International Conference on Pharmaceutical Technology*. APGI, Paris, vol. IV, 1986, p.14-22.
10. JAROSZ P.G., PAROTT E.L. Factors influencing axial and radial tensile strength of tablets. *J. Pharm. Sci.* 1982;71:607-614.
11. MOSCHOS A.E., REES J.E. Mechanical properties of tablets in flexure and diametral loading. *J. Pharm. Pharmacol.* 1986;37:32P.
12. JAROSZ P.J., PAROTT E.L. Effect of tablet lubricants on axial and radial work of failure. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 1982;8(3):445-453.
13. HECKEL R.W. Density-Pressure Relationships in Powder Compaction. *Trans. Metall. Soc.* 1961;221:671-675.
14. RIME A.F. Etude des propriétés de compression des poudres de polymères. Thèse Université de Genève. 1992.
15. HERSEY J.A., REES J.E. *Proceedings of the 2nd Particle Size Analysis Conference*, Society of Analytical Chemistry, Bradford. -33, 1970.
16. ROBERTS R.J., ROWE R.C. Brittle/ductile behaviour in pharmaceutical materials used in tableting. *Int. J. Pharm.* 1987;36:205-209.
17. HUMBERT-DROZ P., MORDIER D., DOELKER E. Méthode rapide de détermination du comportement à la compression pour des études de préformulation. *Pharm. Acta Helv.* 1982;57(5-6):136-143.
18. MUNOZ-RUIZ A., PAYAN VILLAR T. Analysis of the physical characterisation and the tabletability of calcium phosphate based materials. *Int. J. Pharm.* 1994;110:37-45.
19. GEOFFROY J.M., CARSTENSEN J.T. Effects of measurement methods on the properties of materials. *Powder Technol.* 1991;68:91-96.

# ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ÉCOULEMENT PLAN D'UN FLUIDE DE TYPE M1 A TRAVERS DES RETRECISSEMENTS PERIODIQUES

**G. RINGENBACH, P. MONNET, C. PHILIPPE**

Laboratoire d'Etudes Aérodynamiques de l'Université de Poitiers - U.R.A 191 du C.N.R.S.  
40 Avenue du Recteur Pineau - 86022 POITIERS Cedex

## **Résumé**

Les écoulements de fluides viscoélastiques à travers des géométries de rétrécissements ou d'élargissements brusques sont fréquemment rencontrés dans l'étude des effets d'élongation. Dans ce travail, on utilise une technique de visualisation laser par traceurs solides. Le fluide est une solution de polyisobutylène dans du polybutène (fluide de type M1), couramment modélisé par une loi de comportement d'Oldroyd-B. La conduite présente une succession périodique de brusques variations de section de rapport de contraction 4/1.5. Le régime d'écoulement correspond à une plage de nombre de Reynolds compris entre 0.006 et 0.19. On présente des résultats relatifs à la différence de pression le long de la conduite, aux profils de vitesses, aux réseaux de lignes d'isocourant ainsi qu'à la taille des zones de recirculation.

## **Abstract**

Viscoelastic flows through sudden contraction or expansion are usually studied in extensional effects. In this work, we use a flow visualization technique associated with a particle streak velocimetry method. The fluid is a solution of polyisobutylene with polybutene (fluid of type M1), usually described as an Oldroyd-B fluid. Flow geometry shows periodic contractions with ratio 4/1.5. The Reynolds number is between 0.006 and 0.19. We show results for pressure, velocity, iso-stream function and vortex size.

## **1. INTRODUCTION**

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude d'écoulements viscoélastiques à travers des rétrécissement ou des élargissements brusques [1], [2]. Ceux-ci présentent un grand intérêt sur le plan fondamental en raison des effets fortement élongationnels générés au niveau du changement de section.

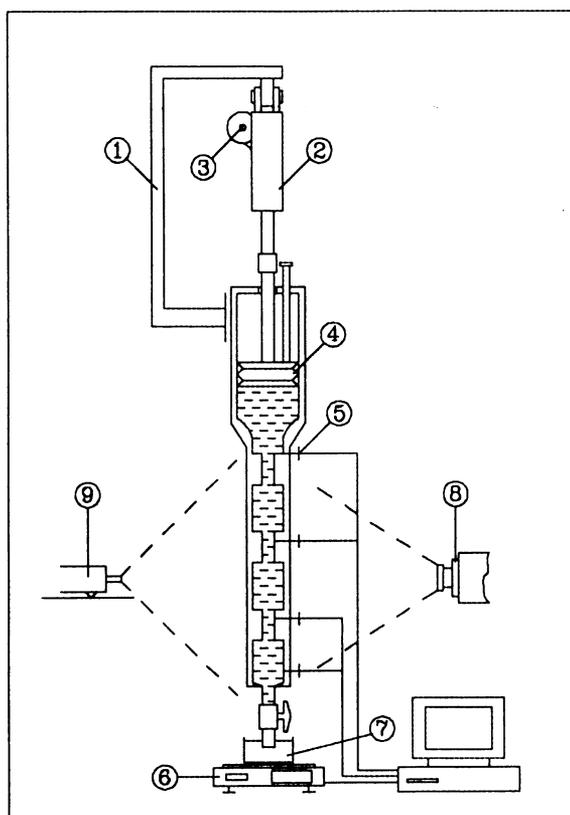
L'objet de ce travail est d'étudier un écoulement bidimensionnel de fluide de type M1 à travers une conduite présentant une succession périodique de brusques variations de section de rapport 4/1.5. Certains auteurs ont effectué des travaux analogues avec d'autres fluides [3]. On s'intéresse à la cellule centrale. On utilise une technique de visualisation laser par traceurs solides, basée sur une méthode d'analyse d'images de type PSV [4], qui permet de déterminer notamment les champs de vitesses interpolés aux noeuds d'un maillage donné.

Dans un premier temps, on présente le montage expérimental ainsi que la méthode d'analyse d'images. On décrit ensuite les caractéristiques du fluide ; les étapes de fabrication et les paramètres rhéologiques déterminés à partir d'un modèle d'Oldroyd-B. Enfin, on met en évidence l'influence des paramètres hydrodynamiques sur l'établissement du régime permanent. On expose ces résultats en visualisant les zones de recirculation et en exprimant la variation de pression le long de la conduite, les profils de vitesses et les lignes d'isocourant pour différents nombres de Reynolds.

**Mots clés :** Fluide d'Oldroyd-B, Rétrécissement, Elargissement, Visualisation, Etablissement.

## 2. MONTAGE EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 1.



- 1 : bâti de liaison
- 2 : vérin électrique de poussée
- 3 : moteur (triphase) et convertisseur de fréquence
- 4 : piston de mise en mouvement du liquide
- 5 : capteurs de pression
- 6 : balance électronique
- 7 : récipient de pesée
- 8 : appareil photographique
- 9 : nappe laser

**Figure 1.** Montage expérimental

Pour éviter la rupture des chaînes de polymères, la mise en mouvement du fluide dans la conduite est effectuée par un piston actionné par un vérin électrique. Le débit est déduit de la mesure, en continu, de la masse écoulee. Le volume de fluide utilisé est de 15 litres. La capacité du piston à le déplacer permet d'obtenir des nombres de Reynolds compris entre 0.006 et 0.19.

On utilise une technique de visualisation laser par traceurs solides ; le fluide est ensemencé, dans la proportion massique de 0.01 %, par des particules de rilsan d'environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Une mince nappe lumineuse provenant d'un laser éclaire le plan de symétrie de la conduite et l'axe de prise de vue est normal à ce plan.

La détection des traces et l'obtention du champ de vitesses sont réalisées à l'aide d'une méthode d'analyse d'images de type PSV (particle streak velocity), développé par DAVID et TEXIER [4].

Les prises de pression sont assurées par des capteurs disposés sur la paroi. Un logiciel d'acquisition donne automatiquement la pression et le débit massique.

## 3. CARACTERISATION DU FLUIDE

### 3.1. Composition du fluide

Le fluide utilisé est un fluide de type M1. La préparation est longue et délicate en raison de la fragilité des polymères. On utilise du polyisobutylène (PIB), commercialisé par Aldrich Chemical Company, découpé en fines lamelles puis dissous dans du kérosène (shellsol D70 de

Shell France). Le mélange est brassé lentement pendant plusieurs jours, afin d'obtenir une solution homogène. La proportion massique de PIB est de 3.45 %. La solution est ensuite diluée dans du polybutène (napvis D3 de BP France). Les proportions finales sont de 0.25 % de PIB, 7.2 % de kérosène et 92.7 % de napvis D3 [5].

### 3. 2. Détermination des paramètres rhéologiques

Le fluide de type M1 peut être modélisé par une loi de comportement d'Oldroyd-B à trois paramètres rhéologiques : la viscosité dynamique à cisaillement nul  $\mu_0$ , le temps de relaxation  $\lambda_1$  et le temps de retard  $\lambda_2$  du fluide. Ils sont déterminés complètement par des essais d'écoulement et d'oscillation à l'aide du rhéomètre CARRI-MED.

On représente sur la figure 2 la viscosité du fluide à 10°C, 20°C, 30°C, 40°C et 50°C.

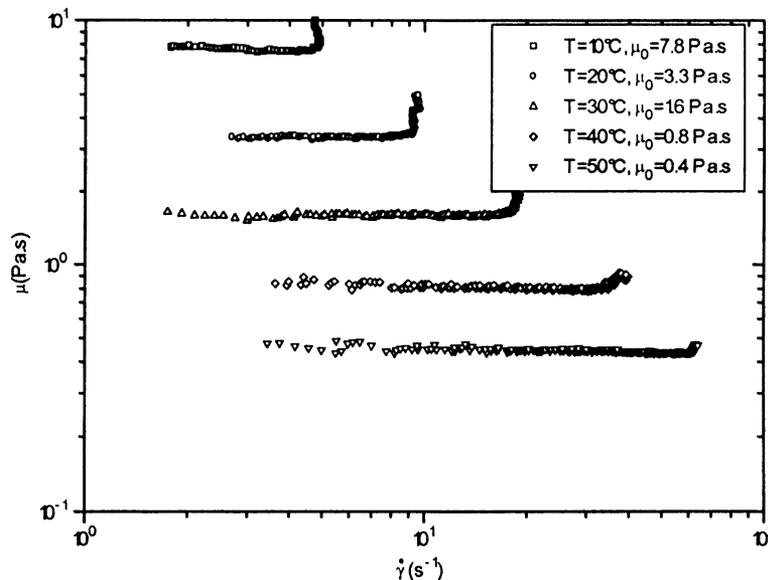


Figure 2. Viscosité dynamique du fluide en fonction de la vitesse de cisaillement

Ces résultats sont qualitativement et quantitativement proches de ceux obtenus par LAUN [6] et BINDING [7].

On représente également la viscosité du solvant (napvis D3) à 10°C, 20°C et 40°C sur la figure 3.

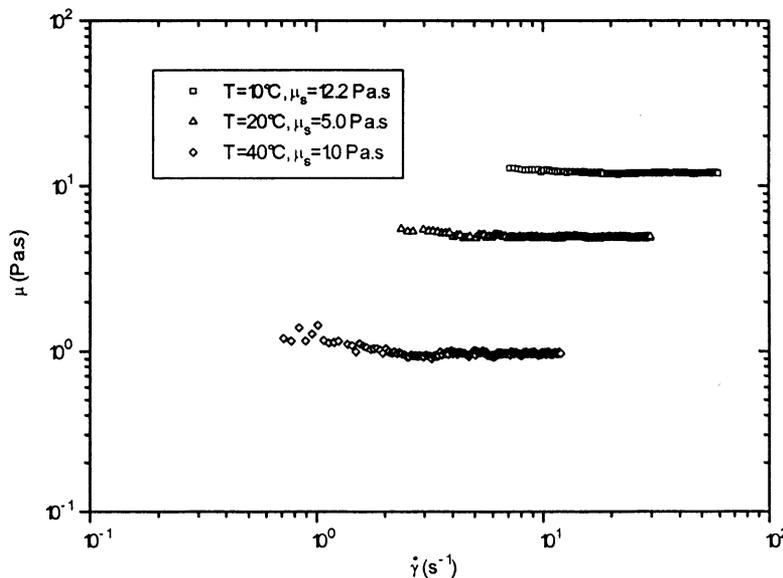


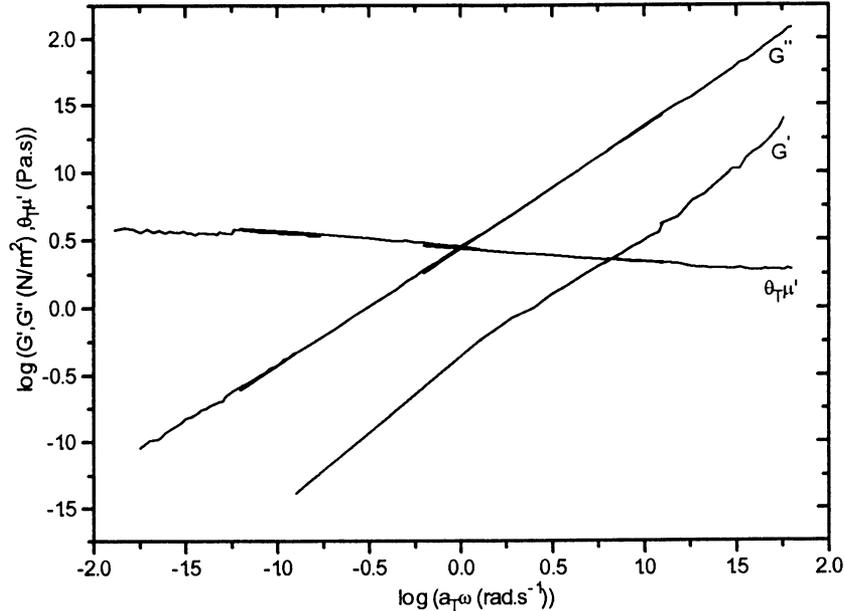
Figure 3. Viscosité dynamique du solvant en fonction de la vitesse de cisaillement

A l'aide des courbes précédentes, on peut tracer les courbes maîtresses (figure 4) en utilisant les paramètres usuels :

$$a_T = \frac{(\mu_0 - \mu_s)_T}{(\mu_0 - \mu_s)_{T_R}} \frac{T_R}{T} \quad \theta_T = \frac{(\mu_0)_{T_R}}{(\mu_0)_T} \quad (1)$$

et en prenant comme température de référence  $T_R = 20^\circ\text{C}$ .

On obtient ainsi l'évolution du module de conservation  $G'$ , du module de perte  $G''$  et de la viscosité dynamique  $\mu'$  en considérant le régime sinusoïdal.



**Figure 4.** Courbes maîtresses, essais en dynamique

La contrainte de cisaillement  $\tau_{yx}$  s'écrit :

$$\tau_{yx} = -\gamma_0 \omega (\mu'(\omega) \cos(\omega t) + \mu''(\omega) \sin(\omega t)) \quad (2a)$$

$$\mu'(\omega) = \mu_0 \frac{1 + \lambda_1 \lambda_2 \omega^2}{1 + \lambda_1^2 \omega^2} = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \mu''(\omega) = \mu_0 \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{1 + \lambda_1^2 \omega^2} = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (2b)$$

où  $\gamma_0$  est une faible déformation et  $\mu''(\omega)$  la viscosité élastique.

Par identification avec les courbes maîtresses à  $20^\circ\text{C}$  [8], on en déduit les paramètres  $\mu_0$ ,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  du modèle :

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 3.3 \text{ Pa.s} \\ \lambda_1 &= 0.35 \text{ s} \\ \lambda_2 &= 0.20 \text{ s} \end{aligned}$$

#### 4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les nombre de Reynolds  $Re$  et de Weissenberg  $We$  sont définis par :

$$Re = \frac{\rho U L_0}{\mu_0} = \frac{Q}{\mu_0 h} \quad (3a)$$

$$We = \frac{\lambda_1 U}{L_0} = \frac{\lambda_1 Q}{\rho h L_0^2} \quad (3b)$$

où  $\rho$  est la masse volumique ( $\rho = 902 \text{ kg/m}^3$  à  $20^\circ\text{C}$ ),  $U$  la vitesse moyenne de débit dans la section rétrécie de la conduite,  $L_0$  la largeur de la section rétrécie ( $L_0 = 0.015 \text{ m}$ ),  $h$  la profondeur ( $h = 0.12 \text{ m}$ ) et  $Q$  le débit massique ( $Q = \rho U L_0 h$ ).

L'écoulement est plan, laminaire, incompressible et instationnaire. De manière à étudier l'établissement de cet écoulement à  $20^\circ\text{C}$  et en particulier, l'évolution des zones de recirculation au niveau du rétrécissement et de l'élargissement en fonction du nombre de Reynolds, on définit un temps  $t^*$  et une distance  $L^*$  adimensionnels :

$$t^* = (t_1 + \frac{t_2}{2}) \frac{U}{L_0} \quad L^* = \frac{L_c}{L_0} \quad (4)$$

$t_1$  est l'instant de départ de la prise photographique,  $t_2$  le temps de pose de l'appareil et  $L_c$  est la distance séparant le sommet de l'angle rentrant au centre du tourbillon (figure 5). Le paramètre  $L^*$  mesure l'étendue relative de la zone de recirculation dans la conduite.

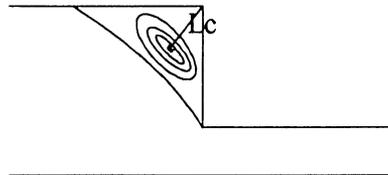


Figure 5. Représentation de la zone de recirculation

Dans le cas du rétrécissement de section, on étudie l'évolution de la distance  $L^*$  en fonction du nombre de Reynolds et du temps  $t^*$ . Sur la figure 6, on observe que pour  $Re$  faible ( $0.006$  à  $0.02$ ),  $t^*$  est pratiquement sans influence sur  $L^*$  : l'écoulement est très rapidement établi. Il semble apparaître une zone de transition instable au voisinage de  $Re = 0.05$ , où  $L^*$  diminue puis augmente. Pour  $Re$  supérieur à  $0.1$ , l'établissement est de nouveau plus rapide et la taille de la cellule diminue.

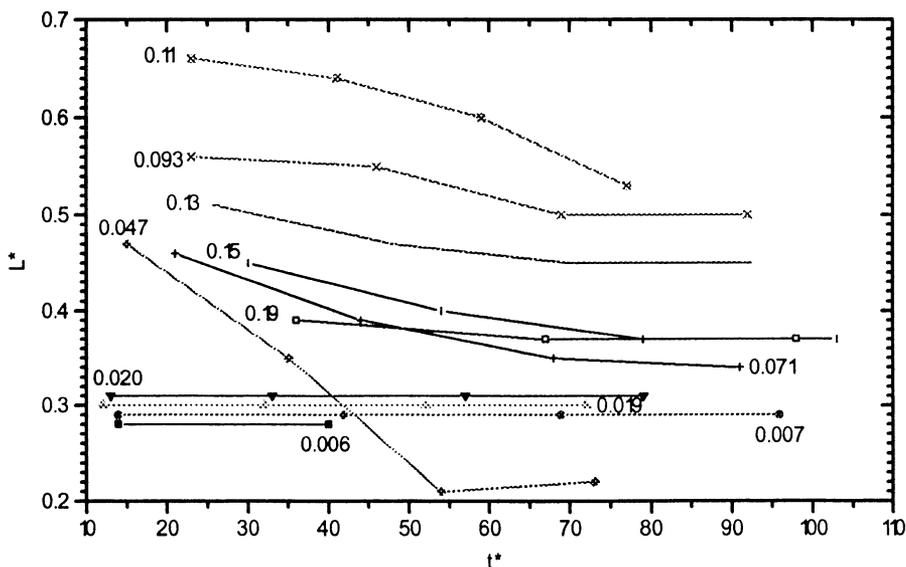


Figure 6. Représentation de la distance  $L^*$  comme fonction de  $t^*$  et de  $Re$

On représente sur la figure 7 la distance  $L^*$  en fonction de  $Re$  pour deux valeurs de  $t^*$ . De manière générale, la distance  $L^*$  augmente en atteignant une valeur maximale à  $Re = 0.11$  puis diminue. Ces observations sur la taille de la cellule ont déjà été mises en évidence par BALOCH [9] et BOGER [1]. Le maximum que l'on obtient pour  $Re = 0.11$  correspond à la valeur de  $\lambda \gamma$  pour un rapport de contraction 4/1 [9]. En revanche, ces auteurs ne semblent pas avoir observé de zone instable comme c'est le cas pour nous au voisinage de  $Re = 0.05$ . On note également que la distance  $L^*$  est d'autant plus petite que  $t^*$  est grand. Pour des nombres de Reynolds faibles de l'ordre de 0.007, on retrouve les résultats obtenus par DOLLEANS [10] pour une huile de silicone (distance  $L^*$  très peu différente dans les deux cas).

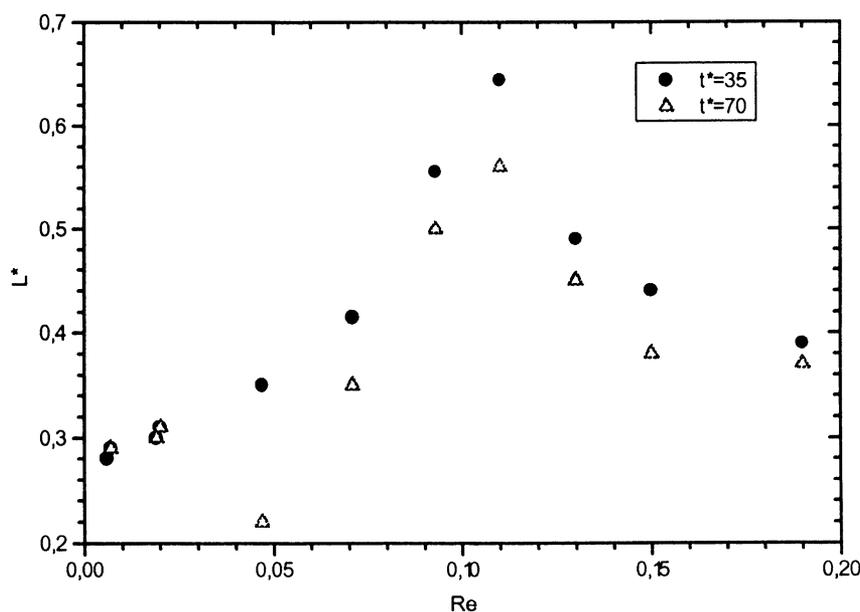


Figure 7. Représentation de la distance  $L^*$  comme fonction de  $Re$

Ces phénomènes sont à dissocier de l'établissement du débit qui est atteint bien avant que les phénomènes d'inertie et d'élasticité interviennent sur l'écoulement du fluide (figures 8 et 9).

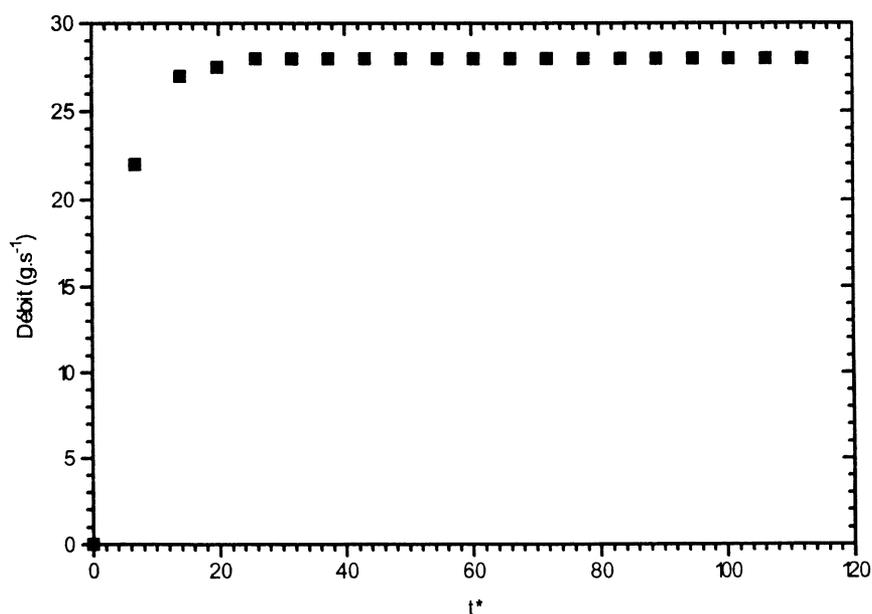
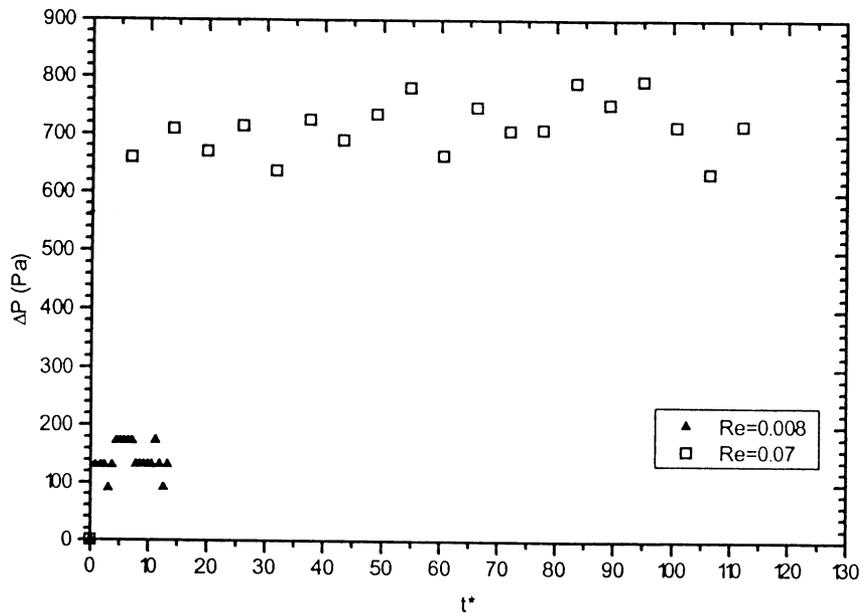


Figure 8. Débit massique en fonction du temps  $t^*$  ( $Re = 0.07$ )

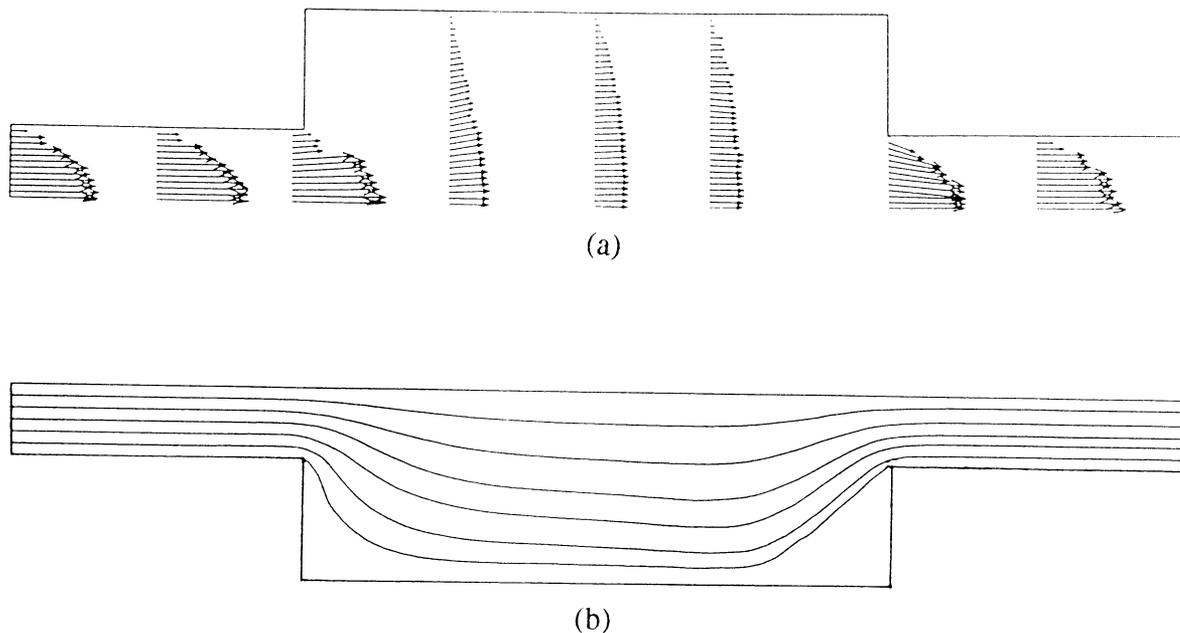


**Figure 9.** Différence de pression entre deux capteurs en fonction du temps  $t^*$  ( $Re = 0.07$ )

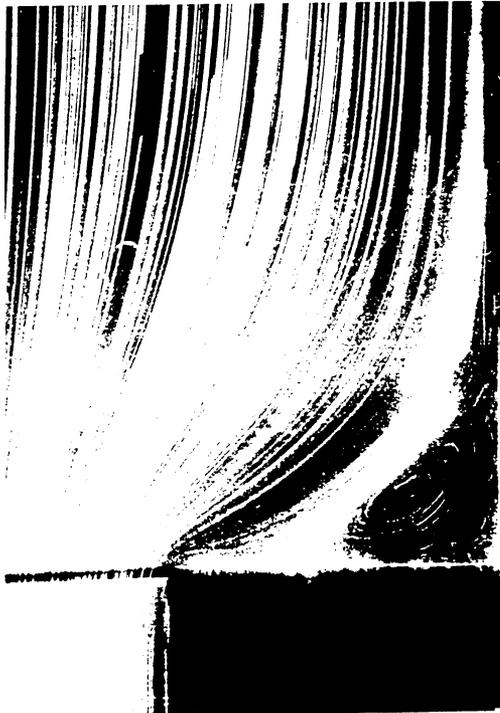
La résolution de l'ensemble capteurs-carte d'acquisition est d'environ 40 Pa.

En régime établi, contrairement à un fluide newtonien, la variation de pression  $\Delta P$  augmente moins rapidement en fonction du nombre de Reynolds pour le fluide de type M1. En particulier, le rapport de  $\Delta P$  sur le débit massique  $Q$  diminue avec  $Re$  ( $40 \text{ Pa.g}^{-1}.\text{s}$  à  $Re = 0.008$ ,  $26 \text{ Pa.g}^{-1}.\text{s}$  à  $Re = 0.07$ ). On en déduit que cette évolution de  $\Delta P$  sur  $Q$  est liée à l'élasticité du fluide, puisque la viscosité  $\mu$  est constante sur la plage de cisaillement considérée.

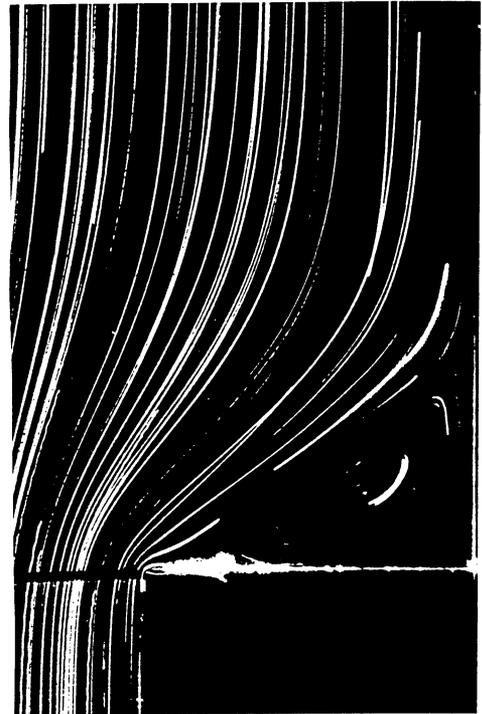
En raison de la symétrie axiale de la conduite, on présente respectivement sur les figures 10 et 11 les profils de vitesses à différentes sections et la répartition des lignes d'isocourant pour la cellule centrale dans un demi-étranglement, ainsi que la taille des zones de recirculation au niveau du rétrécissement.



**Figure 10.** Profil de vitesses (a) et lignes d'isocourant (b) ( $Re = 0.075$ ,  $We = 0.4$ )



$Re = 0.007, We = 0.04, t^* = 15$



$Re = 0.047, We = 0.27, t^* = 15$



$Re = 0.11, We = 0.64, t^* = 77$



$Re = 0.19, We = 1, t^* = 67$

**Figure 11.** Taille des zones de recirculation dans le rétrécissement

L'observation des clichés photographiques précédents permet de confirmer l'augmentation puis la diminution du vortex à travers le rétrécissement lorsque le nombre de Reynolds augmente.

## CONCLUSION

La technique de visualisation laser par traceurs solides appliquée à l'écoulement du fluide de type M1 a permis de mettre en évidence l'influence de l'inertie et de l'élasticité. La taille des zones de recirculation en rétrécissement augmente pour atteindre une valeur maximale puis diminue avec le nombre de Reynolds. Ces résultats sont en accord avec les études réalisées par d'autres auteurs pour un seul rétrécissement. D'autre part, l'écoulement est instationnaire et tend vers un régime établi, qui est plus rapide à atteindre pour de faibles nombres de Reynolds.

Ce travail expérimental complète une étude numérique, réalisée par RINGENBACH, qui modélise un écoulement périodique de fluide d'Oldroyd-B pour une géométrie analogue.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. V. BOGER, R. J. BINNINGTON, Circular entry flows of fluid M1, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 35 (1990) 339-360.
- [2] D. V. BOGER, Viscoelastic flows through contractions, *Annual review of Fluid Mechanics*, 1987.19 :157-82.
- [3] P. DOLLEANS, M. DOUSSINAULT, P. MONNET, Applying a flow visualization method to the determination of rate of strain tensor components, *Fluome 94*, Ed. P. Hebrard, pp. 799-804, Toulouse 1994.
- [4] L. DAVID, A. TEXIER, Application of a particle streak velocimetry technique to unsteady flow study, *Fluome 94*, Ed. P. Hebrard, pp. 515-519, Toulouse 1994.
- [5] D. A. NGUYEN, T. SRIDHAR, Preparation and some properties of M1 and its constituents, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 35 (1990) 93-104.
- [6] H. M. LAUN, R. HINGMANN, Rheological characterization of the fluide M1 and its components, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 35 (1990) 137-157.
- [7] D. M. BINDING, D. M. JONES, K. WALTERS, The shear and extensional flow properties of M1, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 35 (1990) 121-135.
- [8] K. TE NIJENHUIS, The dynamic moduli and the first normal stress difference of the test fluid M1 : a combination of results of measurements by various research groups, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 35 (1990) 169-177.
- [9] A. BALOCH, P. TOWNSEND, M. F. WEBSTER, Extensional effects in flows through contractions with abrupt or rounded corners, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 54 (1994) 285-302.
- [10] P. DOLLEANS, P. MONNET, Visualisation d'écoulements de fluides viscoélastiques à travers des élargissements et des rétrécissements brusques. Calcul des vitesses de cisaillement et d'élongation, 6<sup>o</sup> Colloque National de Visualisation et de Traitement d'Images en Mécanique des Fluides, Saint Etienne 1995 (30 mai-2 juin).



# **Agrégation et rhéofluidification :** **effets des contraintes et des gradients de cisaillement sur un gel physique**

Walter De Carvalho et Madeleine Djabourov

Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes , CNRS URA 857  
ESPCI , 10 rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05

## **Résumé**

Dans le monde industriel, les gels ne sont pas produits au repos. La transition sol-gel subit des traitements thermiques et mécaniques (cisaillements). Le but de cette étude est d'analyser le phénomène de gélification sous cisaillement de gels de gélatine. Nous avons effectué une étude de la transition sous contrainte constante et sous gradient de cisaillement constant. L'étude sous contrainte constante a été réalisée pour des contraintes allant de  $0.1\text{N/m}^2$  à  $60\text{N/m}^2$ . La contrainte a pour effet de retarder l'instant de la transition, sans empêcher la gélification. L'étude sous gradient de cisaillement constant a été faite pour des gradients allant de  $1.5\text{s}^{-1}$  à  $1000\text{s}^{-1}$ . Il apparaît alors une valeur critique du gradient de cisaillement de l'ordre de  $3\text{s}^{-1}$  au delà de laquelle la transition ne peut avoir lieu. L'étude de la cicatrisation est effectuée par la suite. Cette étude met en évidence les profondes modifications apportées à la structure ou à la rhéologie des gels par une mise en écoulement.

## **Abstract**

In industrial field, gels are not produced at rest. During the "sol-gel" transition the sample is submitted to thermal and mechanical treatments. This work intends to analyze the gelation phenomenon under shear for gelatin gels. The study of the transition is performed under constant shear stress and under constant shear rate. The constant shear stress was varied for shear stresses from  $0.1\text{N/m}^2$  to  $60\text{N/m}^2$ . The effect of stress is to hold up the time of the transition without preventing gelation. The study under constant shear rate was performed for shear rates from  $1.5\text{s}^{-1}$  to  $1000\text{s}^{-1}$ . We note a critical value of the shear rate of about  $3\text{s}^{-1}$  beyond which the transition cannot occur. The healing is studied after the flow has stopped. This work reveals deep modifications caused to the structure or to the rheology of the gels by the flow.

## **MOTS CLES**

sol-gel, contrainte seuil, gradient de cisaillement critique, fluides thixotropes, micro-gels.

## **1. INTRODUCTION**

L'étude de la transition sol-gel fait l'objet de nombreuses recherches théoriques et expérimentales. Ces études ont concerné à la fois les gels permanents (gels chimiques), les gels réversibles (gels physiques) ou les gels de particules colloïdales. Pour bon nombre de ces systèmes une fragilité aux sollicitations mécaniques est apparue lors de la transition. Dans le monde industriel, les gels ne sont pas produits au repos mais subissent des traitements thermiques et mécaniques (cisaillement) lors de la transition sol-gel. Il résulte de ces traitements des états structuraux extrêmement divers et complètement différents de ceux qui se forment au repos. Ces milieux pourront récupérer au repos leur structure naturelle ou garder les cicatrices des traitements subis. Les gels de gélatine fournissent un exemple de ces systèmes

formant des gels thermiquement et mécaniquement "mous" très sensibles à la température et au cisaillement. Leur mécanisme de gélification est bien compris au repos et s'explique simplement à partir du changement de conformation pelote-hélice des chaînes protéiques induit par l'abaissement de la température. Les hélices s'associent naturellement par trois (conformation du collagène natif), ce qui entraîne la formation du réseau gélifié<sup>(1,2)</sup>. Le but de cette étude est d'analyser le phénomène de gélification sous écoulement. Dans cet article nous présentons les résultats obtenus pour une gélification conduite sous une contrainte constante et sous un gradient de cisaillement constant. Les diverses phases de l'agrégation sont mises en évidence et caractérisées par les rhéogrammes correspondants.

## 2. Méthodes expérimentales

La présente étude porte sur un échantillon de gélatine d'osseiné chaulée déminéralisée, fournie par S.B.I (gélatine Rousselot). Nous avons été amenés à prendre une concentration de 6.54 % afin d'avoir un gel suffisamment rigide mais ayant une cinétique relativement lente nous permettant une étude rhéologique complète. Les grains de gélatine sont mis à gonfler à 4°C pendant 24 heures avec la quantité d'eau correspondante. Ils sont chauffés ensuite pour être dissous à 45°C durant une heure. Le dispositif expérimental de mesure est un rhéomètre Carrimed 100 CSL à contrainte imposée, la géométrie de mesure est un cône-plan. Le cône de diamètre 4 cm et d'angle 2° est muni d'un dispositif anti-évaporation. Le système est thermostaté à l'aide d'un dispositif à effet Peltier situé dans le plan et qui permet une régulation avec une précision de 0.1°C. Les gradients de vitesse accessibles sont compris entre  $1.3 \cdot 10^3$  et  $2.8 \cdot 10^3$  s<sup>-1</sup>.

### Conditions expérimentales

Un contrôle rigoureux des conditions expérimentales a été nécessaire afin d'obtenir des résultats reproductibles et comparables. Une légère variation de la viscosité initiale donne des écarts importants dans le temps de la prise en gel sous écoulement. La solution à 45°C a une viscosité newtonienne de :

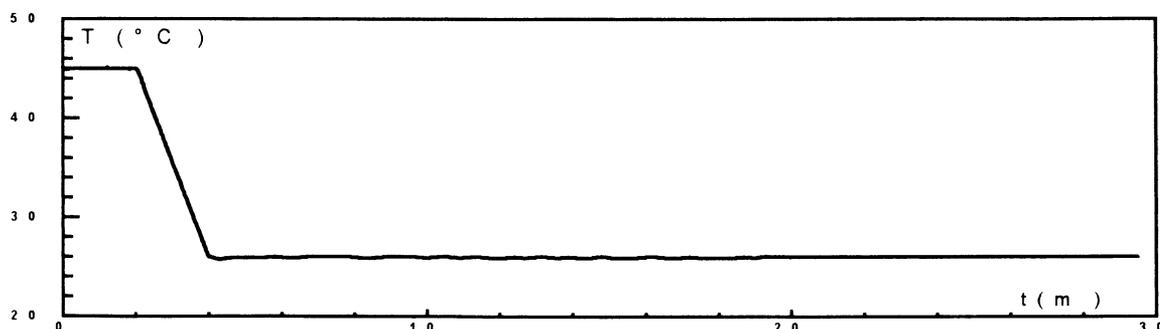
$$\eta(45^\circ\text{C}) = 6.5 \pm 0.1 \text{ mPas.}$$

## 3. Transition Sol-Gel sous contrainte constante.

L'échantillon est soumis à une tremp thermique tout en étant cisailée en permanence<sup>(3)</sup>. Les expériences se décomposent en deux parties. La première partie correspond au comportement du système aux faibles contraintes et la deuxième partie aux fortes contraintes.

### 3.1 Etude à faibles contraintes:

Dans la première partie, l'échantillon est soumis à des contraintes allant de 0.1N/m<sup>2</sup> à 10N/m<sup>2</sup>, tout en étant soumis à une tremp en température de 45°C à 26°C. Ces différentes étapes sont représentés sur la fig 1.



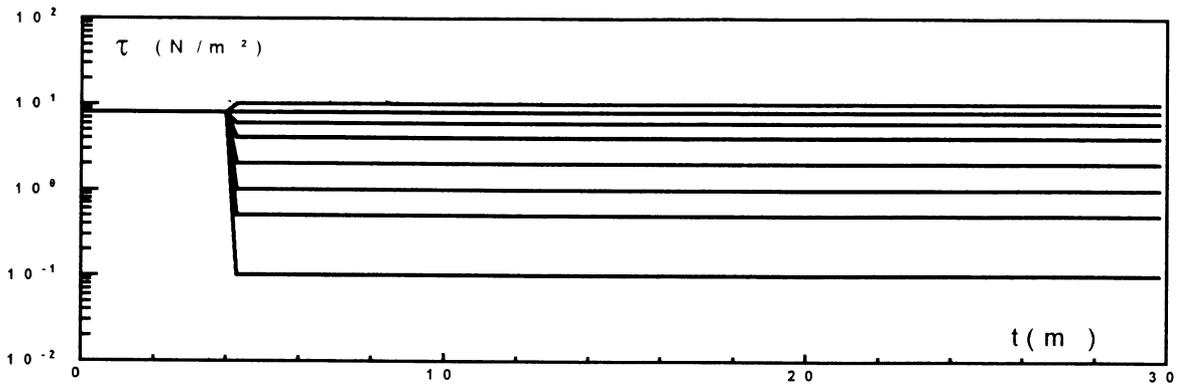


fig. 1: Protocole expérimental de la cinétique de prise en gel sous faibles et fortes contraintes

L'évolution de la viscosité apparente de la solution au cours du temps est peu perturbée sous faible contrainte (fig2). Il ressort de ces mesures que l'effet du cisaillement ne se fait sentir qu'au delà d'une certaine contrainte limite  $\tau_0$ , en dessous de laquelle la prise en gel apparaît au bout d'un temps  $t_0=16$  minutes (temps de gel). Cette valeur correspond au temps de montée du  $G'$  mesuré au repos. Nous avons donc les valeurs suivantes:

$$\tau_0 = 5 \text{ N/m}^2 \qquad t_0 = 16 \text{ min}$$

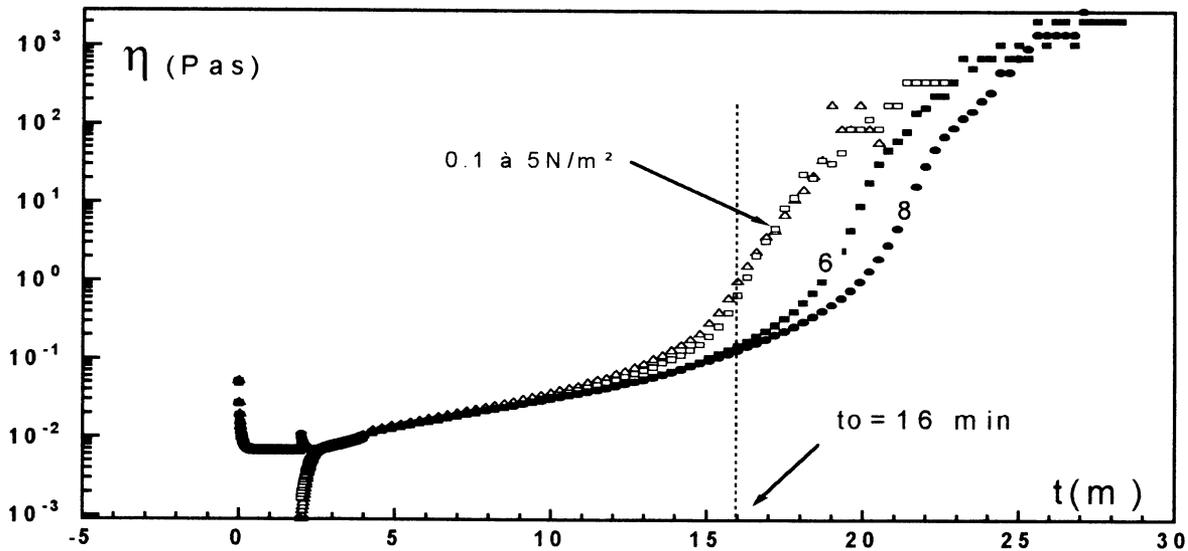


fig. 2: Evolution de la viscosité apparente sous faibles contraintes à une température de  $26^\circ\text{C}$ .

### 3.2 Etude à fortes contraintes

Si nous voulons observer des effets sur la cinétique de prise en gel il nous faut imposer des contraintes allant au delà de  $\tau_0$ . Les contraintes appliquées ici vont de  $10 \text{ N/m}^2$  à  $60 \text{ N/m}^2$ . On observe donc une modification très profonde des cinétiques, la gélification pouvant avoir lieu au bout de 290 min pour une cinétique soumise à une contrainte de  $60 \text{ N/m}^2$ . L'examen de ces courbes, fig 3, montre une certaine analogie entre toutes ces cinétiques. L'évolution du gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  au cours du temps n'est pas monotone et se

décompose en trois étapes : une première étape de décroissance lente du gradient (phase I) ou autrement dit une augmentation de la viscosité apparente. Une transition brusque apparaît ensuite au temps  $t_s$  avec une diminution du gradient de cisaillement d'une à deux décades à un gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}_c$  qui semble être indépendant des contraintes appliquées ou du temps pendant lequel la solution s'est écoulée. Ce gradient est de l'ordre de  $\dot{\gamma}_c = 2$  à  $3 \text{ s}^{-1}$ . L'amplitude de cette transition décroît avec la contrainte appliquée jusqu'à disparaître. La viscosité augmente alors brusquement, le milieu s'épaissit. Ce fluide, très visqueux, continue de s'écouler pendant quelques minutes jusqu'à 120 minutes, selon la contrainte appliquée, sa viscosité croît lentement dans la phase II. Ceci se traduit par une différence entre le temps  $t_s$  et le temps  $t_g$  de prise en masse. Ce fluide présente un état très instable, toute interruption entraîne immédiatement la prise en masse. On observe aussi sur ces courbes des fluctuations de  $\dot{\gamma}$  au voisinage de  $0.01 \text{ s}^{-1}$  à la fin de la cinétique.

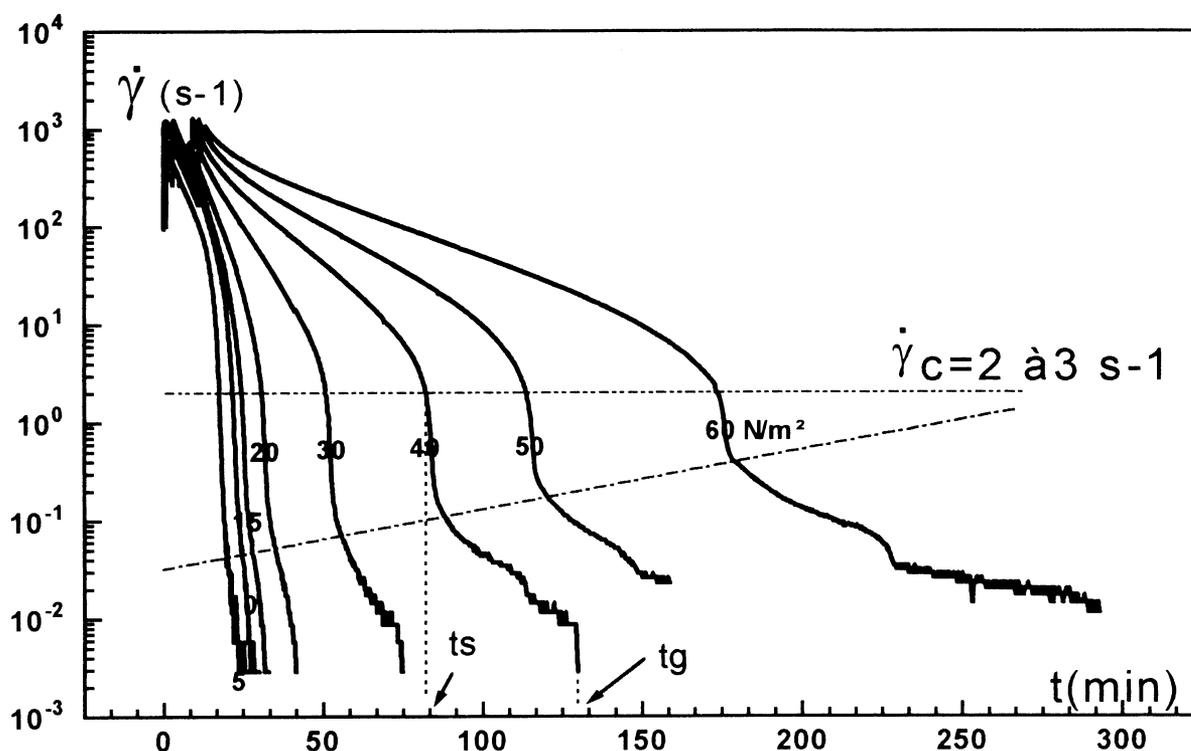


fig. 3: Evolution du gradient de cisaillement sous différentes contraintes à  $T = 26^\circ\text{C}$  et une concentration de 6.5 %

#### 4. Etude de la cinétique de prise en gel sous $40 \text{ N/m}^2$

Afin de comprendre les différentes phases d'agrégation, nous avons effectué une interruption de l'ordre de la minute à différents instants de la cinétique de prise en masse. Nous avons alors soumis l'échantillon à un balayage en contrainte de part et d'autre de la contrainte de référence d'écoulement et nous avons extrait les rhéogrammes instantanés du fluide. Les mesures ont été faites de façon à obtenir une mesure quasi-stationnaire. L'analyse rhéologique de cette transition nous donne accès aux graphes  $\ln(\tau)$  en fonction de  $\ln(\dot{\gamma})$  (voir fig. 4). Les phases I et II sont clairement identifiables sur la figure 4. Notre analyse des rhéogrammes s'appuie sur le modèle de Cheng et Moore <sup>(4)</sup>.

**Dans la phase I:** Nous avons un état rheofluidifiant gouverné par 4 paramètres  $(\eta_0, \eta_\infty, \dot{\gamma}_c, m)$  définissant la viscosité à faible et à fort gradient de cisaillement, un gradient caractéristique (temps caractéristiques) et une pente  $m$ . Le paramètre  $\lambda$  est un paramètre structurel du fluide en évolution. Ce paramètre tend, avant la transition, vers la valeur:

$$\lambda = 0.2 \text{ à } 0.3.$$

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c)^m} = \lambda$$

**Dans la phase II:** Nous avons un fluide à seuil  $(\tau_s, \eta_0, \eta_\infty, \dot{\gamma}_c, m)$  contenant 5 paramètres tel que:

$$\tau = \tau_s + (\eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)\lambda)\dot{\gamma}$$

après transition le fluide est tel que:

$$\lambda = 1$$

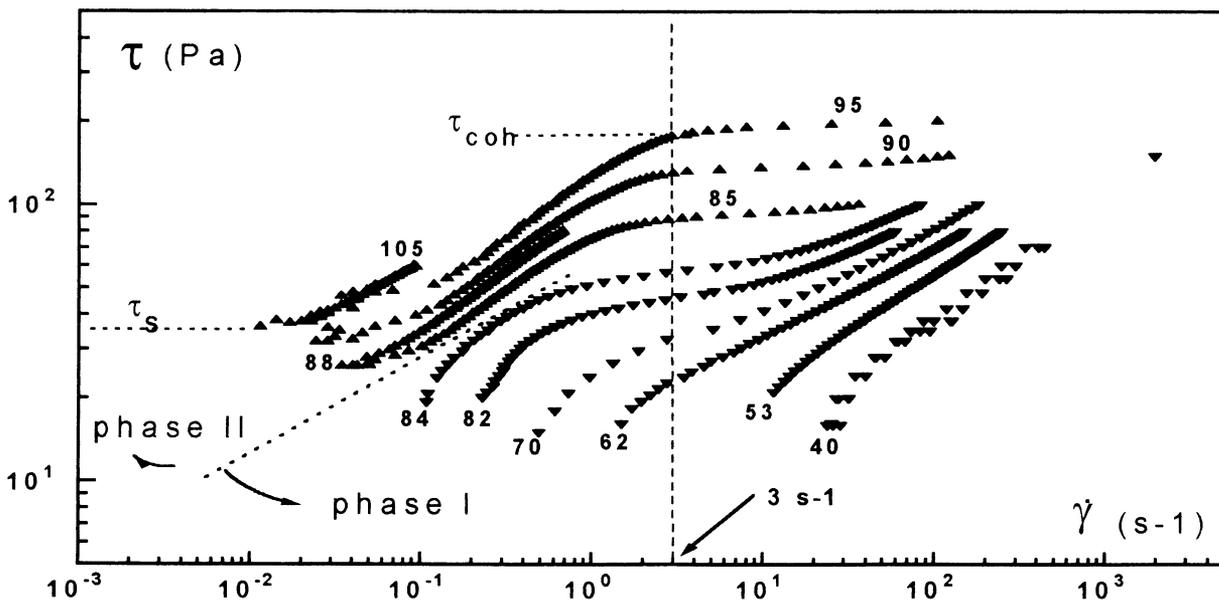
Nous avons alors:

$$\tau = \tau_s + \eta_0 \dot{\gamma}$$

Ce fluide possède aussi une contrainte caractéristique de cohésion  $\tau_{coh}$  correspondant à une contrainte de désaggrégation à un gradient critique donné tel que:

$$\tau_{coh} = \tau_s + \eta_0 \dot{\gamma}_c$$

Nous pouvons suivre l'évolution de ces paramètres au cours de la cinétique de gélification. Dans la phase I et II,  $\eta_0$  suit une évolution régulière selon une loi exponentielle (voir fig. 5) alors que l'évolution de  $\eta$  traduit un changement de phase d'un fluide rheofluidifiant  $(\eta_0, \eta_\infty, m, \dot{\gamma}_c)$  vers un fluide à seuil (gel pâteux:  $\tau_s, \tau_{coh}, \eta_0, \dot{\gamma}_c$ ); ce changement de structure intervient autour de  $t_s = 80$  minutes qui ne correspond pas encore à un gel (tg) car la contrainte seuil de ce gel est encore inférieure à la contrainte d'écoulement du fluide. L'état de gel apparaîtra quand la contrainte seuil du fluide sera supérieure à celle de l'écoulement.



**fig. 4 :** Rhéogrammes instantanés de  $\ln \tau$  en fonction de  $\ln(\dot{\gamma})$  caractérisant la cinétique à différents instants de sa prise en masse sous  $40 \text{ N/m}^2$  et à la température de  $26^\circ\text{C}$

Le gel pâteux présente donc deux contraintes caractéristiques  $\tau_s$ ,  $\tau_{coh}$ . Ce "gel" se désagrège totalement au voisinage de cette contrainte de cohésion et on s'aperçoit que ceci intervient pour un gradient critique de l'ordre de  $\dot{\gamma}_c = 2s^{-1}$  à  $3s^{-1}$  (voir fig 6). Il apparaît alors 4 grandeurs caractéristiques de ce gel pâteux.

$\tau_s$  (contrainte d'écoulement) et  $\dot{\gamma}_s$  (gradient seuil d'écoulement)  
 $\tau_{coh}$  (contrainte de déstructuration) et  $\dot{\gamma}_c$  (gradient critique de cohésion)

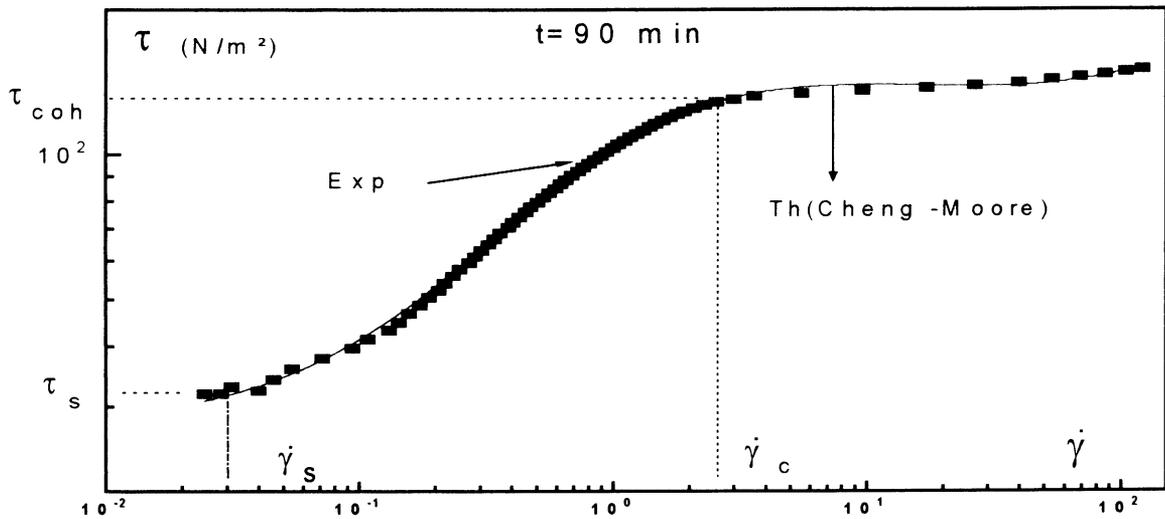


fig 6: Rheogramme d'un gel pâteux à l'instant  $t=90$  minutes

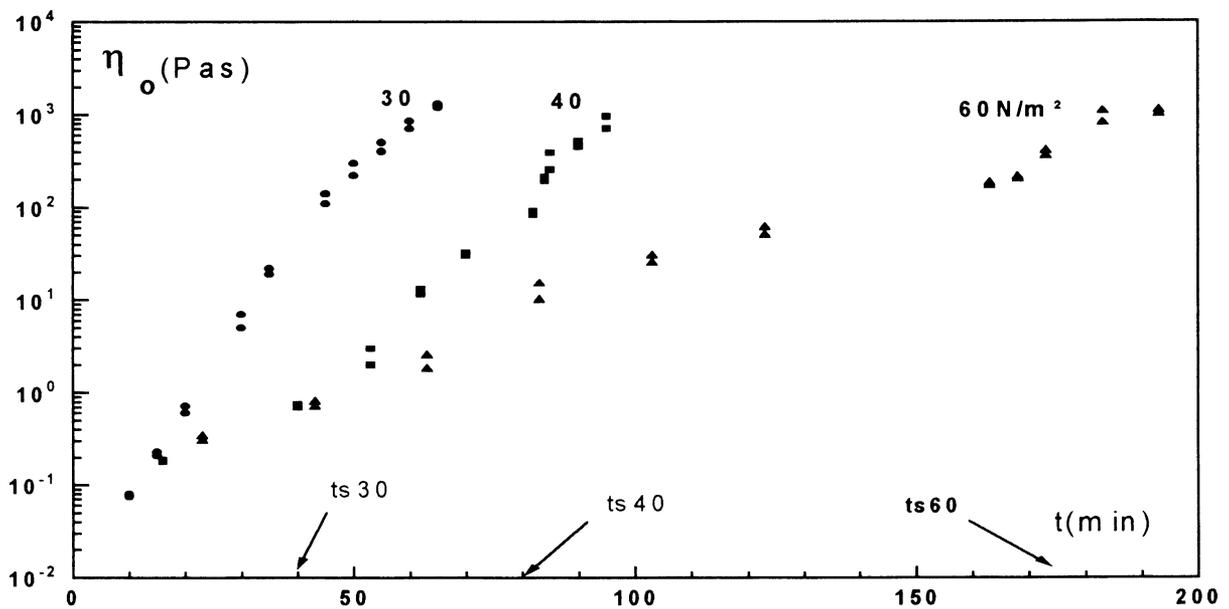


fig. 5 : Evolution de  $\eta_0$  pour les cinétiques de prise en gel sous 30 ,40 , 60  $N/m^2$

L'effet des contraintes sur la cinétique de  $\eta_0$  est très important, cependant cela ne change pas la nature exponentielle de ces trois cinétiques. Il n'apparaît pas sur l'évolution de  $\eta_0$  la nature transitoire du fluide. vers un gel pâteux. L'évolution du  $\dot{\gamma}_c$  est régulière et décroît continûment jusqu'à atteindre  $0.2s^{-1}$  à la transition  $t_s$ . Après  $t_s$  on constate que  $\dot{\gamma}_c$  augmente

et se stabilise à  $\dot{\gamma}_c = 3\text{s}^{-1}$ . Le gel pâteux tend vers un gradient critique d'équilibre de l'ordre de  $3\text{s}^{-1}$ . Ceci est indépendant de la nature de la contrainte imposée (fig. 7).

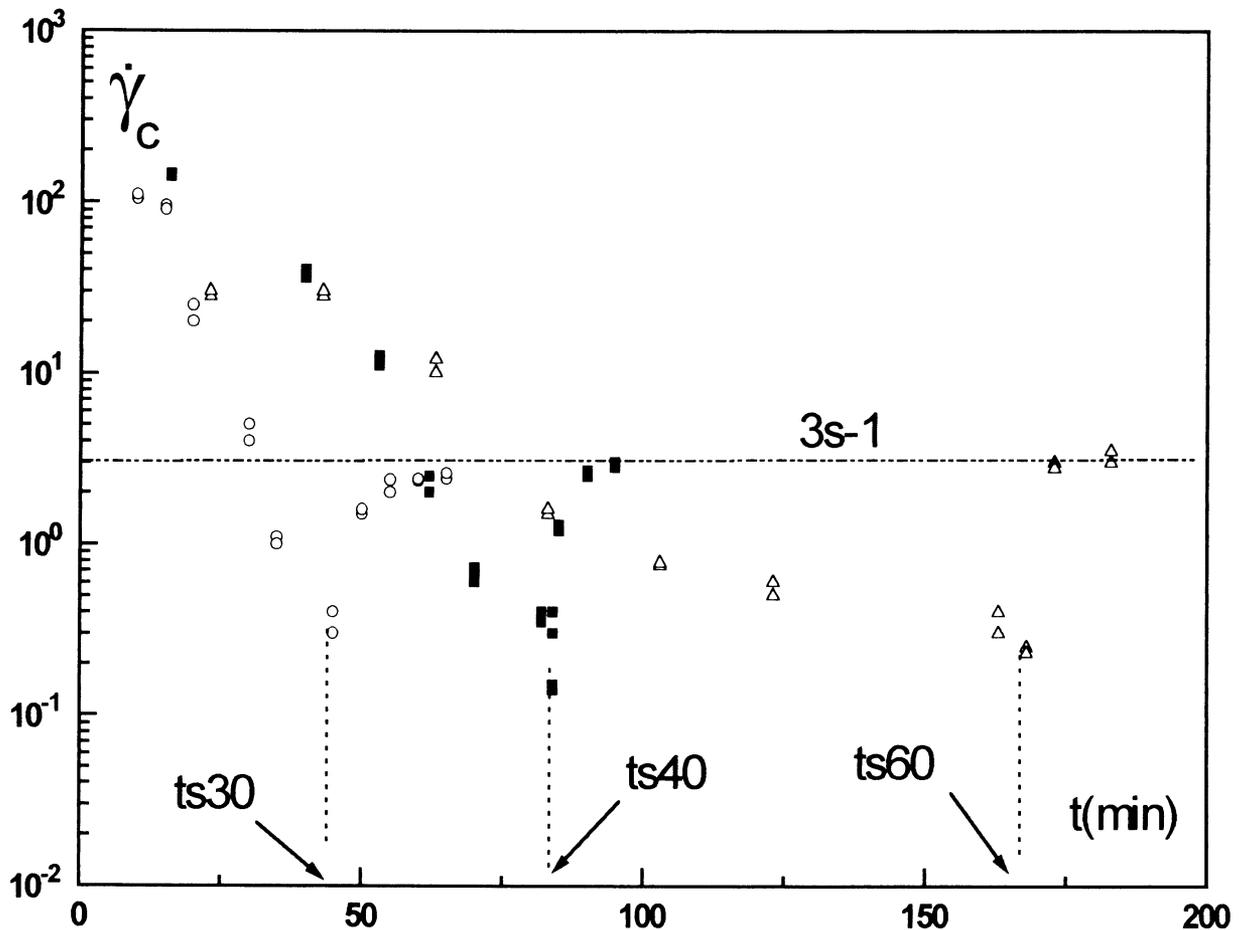


fig. 7 : Evolution du  $\dot{\gamma}_c$  pour les cinétiques de prise en gel sous 30, 40, 60 N/m<sup>2</sup>

#### 4. Etude de la cinétique sous gradient de cisaillement constant

Nous avons soumis la solution à une trempe thermique de 45 °C à 26 °C tout en maintenant le fluide sous écoulement à gradient constant. Il s'agit pour nous de connaître la nature des changements structuraux apportés par le cisaillement. Nous devons attendre 14 à 15 minutes pour avoir une montée brutale de la viscosité et ensuite au delà de 20 minutes nous avons une évolution régulière et lente de la viscosité (voir fig 8). Cette transition présente une viscosité d'équilibre caractéristique de la taille des amas sous ce gradient. Plus le gradient est important plus la viscosité est faible. La contrainte d'équilibre est d'autant plus élevée que la viscosité d'équilibre est faible (voir fig 9). Nous observons aussi la nature newtonienne de ce fluide en dessous de 15 minutes car la viscosité est indépendante de la nature du gradient appliqué ( $3\text{s}^{-1}$  à  $1000\text{s}^{-1}$ ). Le gel présente aussi au voisinage de  $3\text{s}^{-1}$  une transition critique en dessous de laquelle le gel prend en masse.

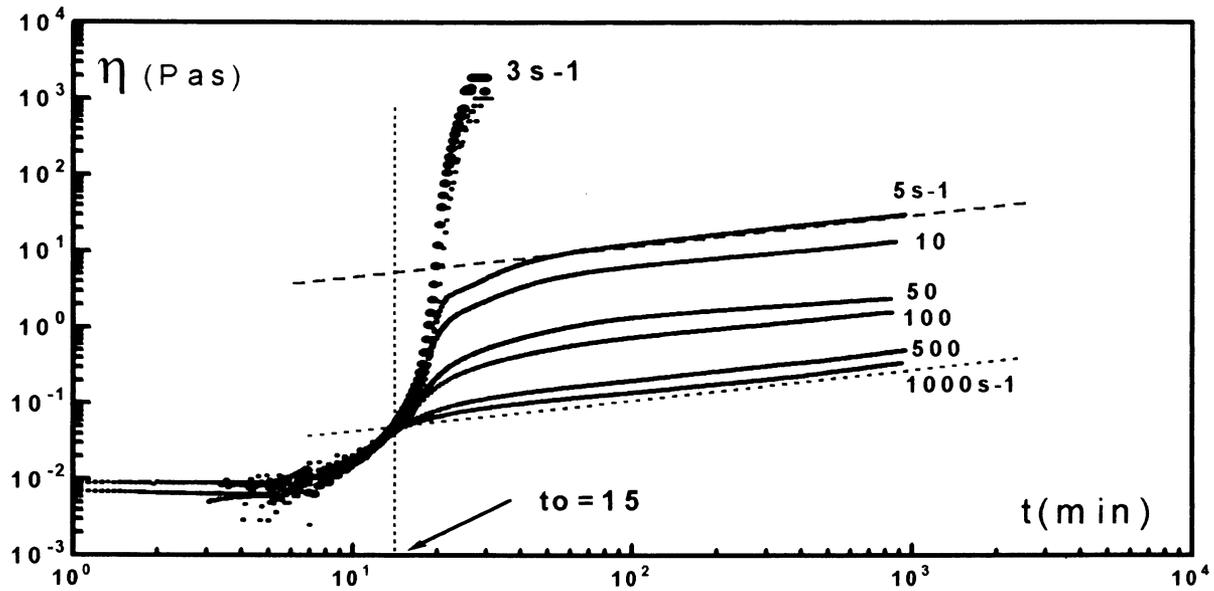


fig. 8 : Evolution de la viscosité pour différents gradients de cisaillement à une température de trempé de 26°C et une concentration de 6.5%.

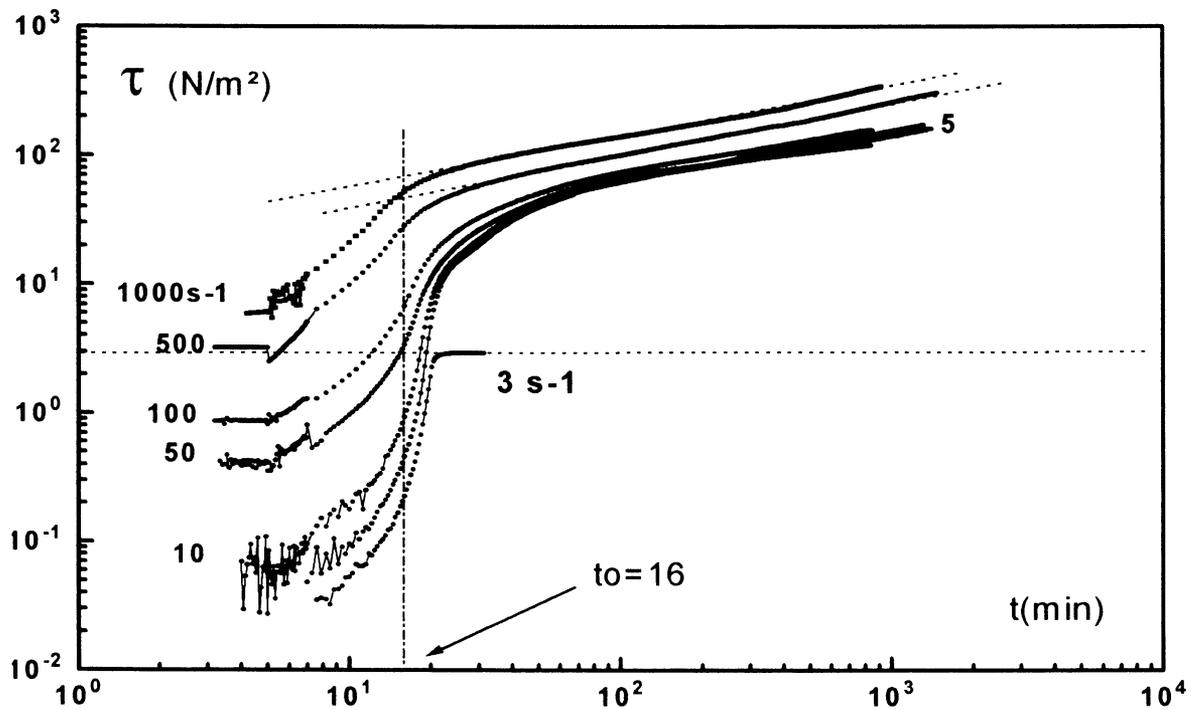


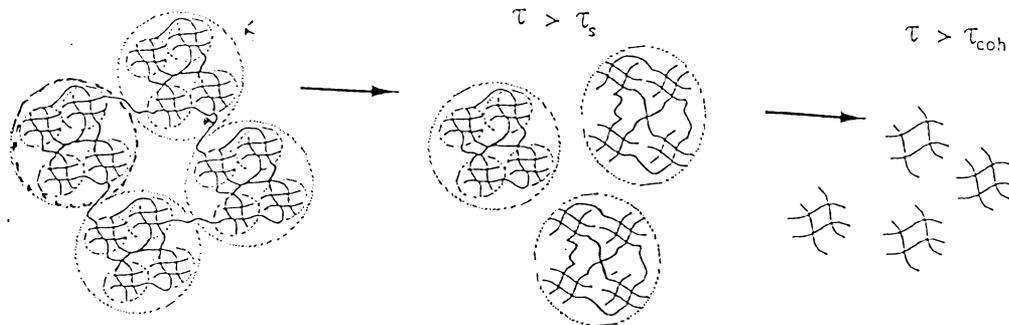
fig. 9: Evolution de la contrainte pour différents gradients de cisaillement à une température de 26°C et une concentration de 6.5%

## 5. Conclusion

La comparaison des rhéogrammes obtenus pour des gels formés au repos et des gels formés sous cisaillement sous contrainte constante ou sous gradient de cisaillement constant (mesures effectuées sur les gels naissants) indiquent clairement que les propriétés non-linéaires sont totalement différentes pour ces deux types de gels. L'interprétation vers laquelle nous nous orientons est la formation de structures d'agrégation différentes, de micro-gels en

solution, contrôlées par le cisaillement. Il est possible d'envisager la formation d'amas dont la cinétique de croissance est contrôlée par le cisaillement lorsque la fraction volumique<sup>(5)</sup> de ces amas atteint une valeur critique, une transition de gélification se produit au cours de laquelle un gel pâteux se forme. Ce gel pâteux présente une contrainte seuil caractéristique des liaisons inter-amas au delà de laquelle la pâte s'écoule et une contrainte de cohésion au delà de laquelle le gel se désagrège en micro-gels (voir fig10).

**fig. 10:** Schéma de la structure des gels formés sous écoulement



Il ressort de cette étude un certain nombre de grandeurs caractéristiques de ce gel. Nous avons un temps de transition naturelle de l'ordre de 15 minutes au delà duquel le gel se forme. On obtient une contrainte caractéristique des liens formés de l'ordre de  $\tau_0=5\text{N/m}^2$  et d'un gradient de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c=2$  à  $3\text{s}^{-1}$  au delà duquel on perturbe la transition sol-gel. Ce gradient limite révèle un temps caractéristique de formation/ déstructuration de liens qui est indépendant de l'histoire de l'échantillon et qui apparaît comme une propriété moléculaire de la transition pelote-hélice. Cette étude met en évidence les profondes modifications apportées à la structure ou à la rhéologie des gels par une mise en écoulement des solutions gélifiantes dès le début de la trempe. La structuration des solutions par écoulement peut être permanente ou au contraire totalement ou partiellement réversible. L'effet peut être complètement perturbateur, déstructurant si nous imposons des contraintes supérieures à  $\tau_0$  ou à  $\dot{\gamma}_c$  ou sans aucun effet sur la structure si nous sommes en dessous de ces grandeurs. L'écoulement sous contrainte constante permet une prise en masse, l'écoulement sous gradient constant donne une évolution continue et lente de la viscosité, sans formation de gel, en accord avec des simulations numériques<sup>(6)</sup>.

### Références

1. Djabourov M., Leblond J., Papon J., J Phys ( France ), 18 ,319,333 (1988)
2. Djabourov M. , Polym. Intern.,25 , 135 (1991)
3. De Carvalho W. et Djabourov M., Les cahiers de rhéologie, La Thixotropie vol. XIII, N°1/2, p. 247 (1994)
4. D. C. H. Cheng, Int. J. of Cosmetic Science, 9, 151-191 (1987)
5. Quemada D., Rev Gén. Therm. Fr., 279 ,174 (1985)
6. M. Doi, D. Chen. , J Chem Phys, 10 , 5271-5279 (1990)

### Remerciements

Cette étude a été réalisée avec l'aide de SBI et de ELF Aquitaine dans le cadre de l'action "Physico-Chimie des gels". Elle bénéficie aussi du soutien du groupement de recherche CNRS-INRA "TIFAN".



# **INFLUENCE DU XANTHANE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE BARBOTINES DE CERAMIQUES - CONSEQUENCES SUR LES CERAMIQUES FRITTEES**

**L. ROYON**

**L.B.H.P. URA 343 Université PARIS VII  
2, Place Jussieu 75005 PARIS**

## **Résumé**

*L'utilisation de la gomme xanthane comme liant organique dans la fabrication des céramiques façonnées par coulage est étudiée sur le plan rhéologique. Les mesures réalisées en régime harmonique sur les barbotines de céramiques montrent un minimum du paramètre  $tg\delta (=G''/G')$  pour une concentration massique dans le milieu dispersant de 1,4% de xanthane. Pour cette concentration critique, les pièces de céramiques présentent une résistance mécanique optimale*

## **Abstract**

*The use of xanthan gum as a binding agent for the realization of ceramic is investigate in a rheological point of view. The dynamic rheological behavior of barbotin show for the modulus  $tg\delta (=G''/G')$  a minimum value for the concentration of 1,4% of xanthan. For this critical concentration, mechanical properties of the ceramic are optimal .*

## **INTRODUCTION**

*Les barbotines destinées à la fabrication de céramique de type sanitaire doivent présentées des propriétés rhéologiques bien définies afin de réunir les qualités requises pour la phase de coulage (bonne fluidité pour que l'alimentation des moules se fasse facilement tout en engendrant un tassement régulier de la pâte) et pour la phase de déshydratation de la pâte dans le moule (un temps de prise relativement court est requis pour avoir un raffermissement suffisant qui permet un démoulage à la fois facile et rapide).*

*Les propriétés mécaniques des pièces crues sont liées en grande part aux propriétés rhéologiques de barbotines et à un degré moindre à la qualité du moule. Les pièces crues sont ensuite soumises à un procédé de frittage qui permet d'agglomérer les constituants de base de la barbotine sous l'action de la chaleur.*

*Des agents épaississant (comme la Carboxyl Methyl Cellulose par exemple) sont couramment utilisés pour d'une part contrôler la rhéologie de la barbotine et d'autre part faciliter le démoulage (effet liant). Ces adjuvant organiques, éliminés lors du frittage, ont un rôle particulièrement important puisqu'il conditionne en grande partie l'arrangement du milieu dispersé (charges minérales) dans le moule.*

*Mots clés: Gomme Xanthane. Rhéologie. Barbotine. Céramique. Phase cristalline liquide*

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la gomme xanthane en tant que liant et agent de contrôle de la rhéologie des barbotines. Nous nous attachons également à relier les résultats rhéologiques des barbotines aux propriétés mécaniques des pièces de céramiques frittés.

## I MATERIAUX ET APPAREILLAGE

### MATERIAUX

Les charges organiques utilisées dans la formulation des barbotines sont le kaolin non calciné (Dinkie A,  $\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$   $d \sim 0,75 \text{ mm}$ ), le kaolin calciné (Polestar 200,  $\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$   $d \sim 0,75 \text{ mm}$ ) et du talc de Luzenac (Standard 0,  $\rho = 1,9 \text{ g/cm}^3$   $d \sim 10 \text{ mm}$ ). Le défloculant est de l'héxamétaphosphate de sodium. Le xanthane Rhodopol 23S (Rhône Poulenc) est utilisé en tant que liant. Son poids moléculaire est de  $3,5 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ . La concentration de xanthane dans la barbotine fait référence à la quantité d'eau ( $\text{Ph}=7,5$  dureté  $22^\circ\text{HT}$ ) qui constitue le milieu dispersant.

La barbotine, réalisée sous agitation mécanique (40 mn à 900tr/mn) présente une concentration voisine 60% en matière sèche avant d'être coulée dans le moule à la pression atmosphérique. Le moule choisi permet d'obtenir des pastilles de 2cm diamètre et 0,5cm de hauteur. Après ressuyage à  $T=23^\circ\text{C}$  pendant une heure, les pièces sont placées pendant 24h dans une étuve à  $90^\circ\text{C}$ . Une partie d'entre elles est placée dans un four afin d'être frittée, l'autre partie constitue le lot de pièces céramiques "crués".

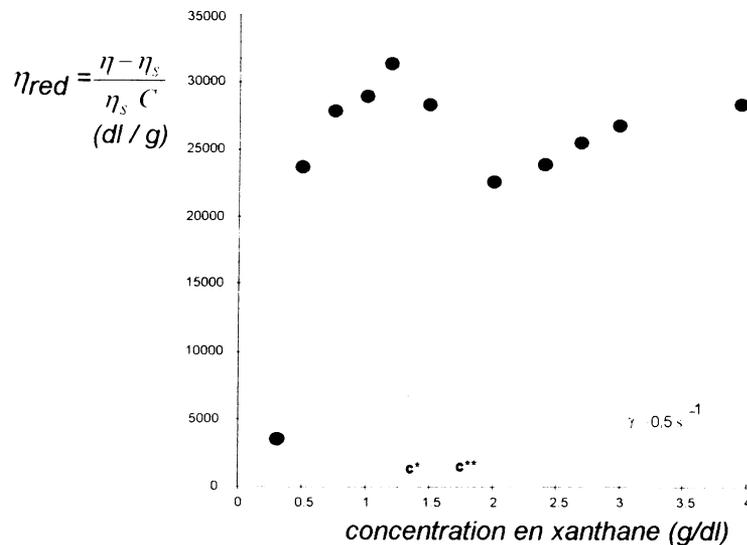
### APPAREILLAGE

L'étude rhéologique est menée au moyen d'un Rheometrics Fluids Spectrometer (Rheometric) et d'un Rhéomat 30 (Contraves) utilisé en géométrie à cylindres coaxiaux. Les mesures de résistance à l'écrasement des pièces de céramiques sont effectuées avec un Zwick 1464 (Zwick). Un microscope Zeiss polarisant sera utilisé pour étudier la biréfringence de solutions aqueuses de xanthane.

## II ETUDE PRELIMINAIRE

### **Rhéologie de suspensions concentrées de gomme xanthane en solution aqueuse**

Pour la gamme de concentration étudiée (0,4% à 4%), nos solutions de xanthane montrent un comportement rhéologique de type loi de puissance. L'effet de la concentration massique  $C$  en polymère sur la viscosité de la suspension est illustrée figure 1 par la courbe  $\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s C} = f(C)$ . On remarque la présence d'un maximum et d'un minimum en viscosité réduite pour une concentration estimée à  $C^* = 1,35 \pm 0,15 \text{ g/dl}$  et à  $C^{**} = 1,75 \pm 0,25 \text{ g/dl}$  respectivement.

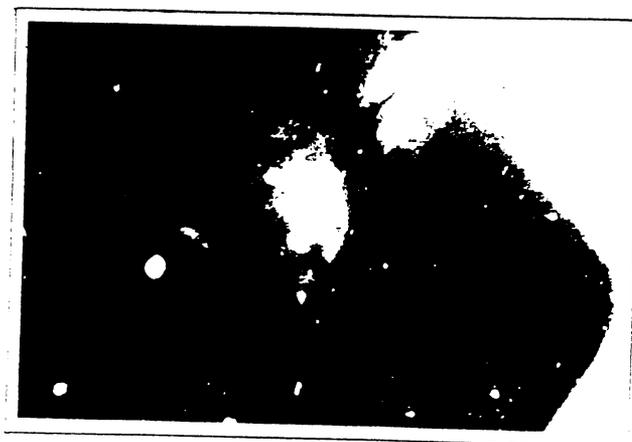


Ce résultat s'interprète, selon la théorie de Matheson /1/ développée pour les solutions de particules de type bâtonnet rigide, de la façon suivante:

Pour des concentration  $C < C^*$ , la viscosité réduite suit une loi classique du type  $C^n$  ( $n > 1$ ). Des échantillons de solutions de xanthane à 1% massique placés sous microscope polarisant montrent aucune présence de phase anisotrope.

Pour  $C^* < C < C^{**}$ , la baisse de la variation réduite en fonction de la concentration s'interprète par la présence de mésophases au sein de la suspension. La présence des zones anisotropes, qui sont moins visqueuses que la phase continue, induit une baisse relative de la viscosité de la suspension. Ces zones s'orientent plus facilement sous l'action d'un écoulement; Les observations au microscope polarisant confirment ce modèle; Un exemple de phases anisotropes (zones claires sous polariseurs croisés) est présenté sur la photographie 1.

photographie 1  
solution de xanthane à 1,5%



Pour  $C > C^{**}$ , la viscosité réduite croit de nouveau du fait d'une anisotropie complète de l'échantillon. Les échantillons observés au microscope polarisant montrent des zones bien définies de différentes colorations caractéristiques des cristaux liquides.

L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec la théorie de Flory/2/ sur la formation de mésophases dans les solutions de polymère. La table 1 présente la confrontation expérience-théorie:

table 1

	Résultats expérimentaux	Théorie de Flory Matheson	$C^* = \frac{8q}{V_{sp}}$	$C^{**} = \frac{11,6q}{V_{sp}}$
$C^*$	$1,35 \pm 0,15$	1,4		
$C^{**}$	$1,75 \pm 0,15$	2,1		

avec  $V_{sp}$  le volume spécifique  $V_{sp} = 0,62 \text{ ml/g}$  et  $q = 372$  le rapport axial de la chaîne de xanthane déterminé d'après l'expression de Layec et Wolff /3/

Les écarts expérience-théorie s'expliquent principalement par la flexibilité et la polydispersité des chaînes de xanthane ainsi que par des effets d'interactions des chaînes entre elles. Ces observations avaient déjà été faites sur du xanthane de plus faible poids moléculaire /4-5/

### III ETUDE RHEOLOGIQUE DES BARBOTINES DE CERAMIQUES

#### Rhéologie de barbotines de céramiques formulées avec de la gomme xanthane

L'étude rhéologique menée sur les barbotines formulées avec du xanthane montre un comportement rhéofluidifiant pour des concentrations de xanthane allant de 0,5% à 2% massique. La figure 2 présente la viscosité relative de la barbotine en fonction de la concentration en gomme Xanthane pour un gradient de vitesse de  $10 \text{ s}^{-1}$ . On observe une augmentation progressive de la viscosité avec la concentration en polymère. Au delà de 2g/dl, la barbotine présente une viscosité trop élevée pour être coulée correctement (répartition inhomogène).

Le comportement viscoélastique des échantillons est exploré en régime dynamique par une mesure des modules  $G'$  et  $G''$ . La figure 3 présente les variations du paramètre  $\text{tg} \delta (=G''/G')$  pour une fréquence de 10 hertz en fonction de la concentration en xanthane. Cette courbe présente un minimum pour une concentration voisine de 1,4 g/dl, correspondant à une barbotine très "élastique". Le comportement fortement élastique observé sur la barbotine à 1,4% en xanthane résulte probablement d'un arrangement particulier du polymère autour des charges minérales. L'hypothèse de la présence d'éventuelles phases cristallines liquides qui peuvent apparaître localement au sein du milieu suspendant est également à retenir pour expliquer ce résultat.

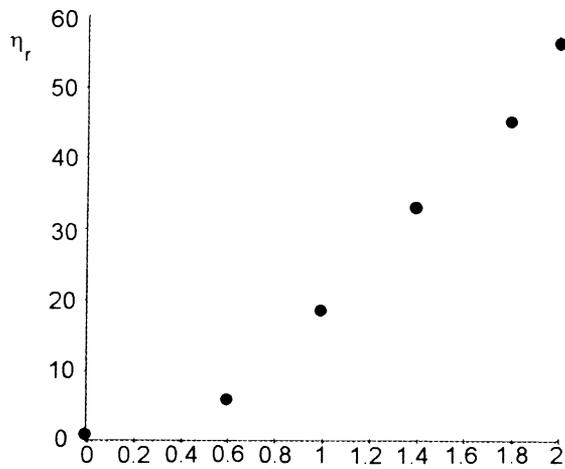


Fig. 2 Viscosité relative en fonction de la concentration en xanthane

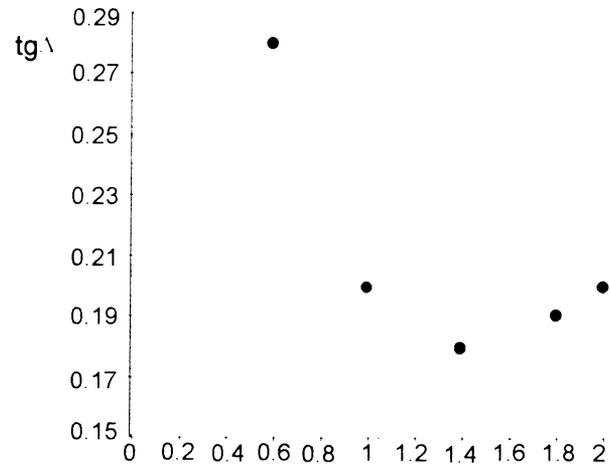


Fig. 3 Tgδ en fonction de la concentration en xanthane

#### IV ETUDE MECANIQUE DES BARBOTINES DE CERAMIQUES

##### Résistance mécanique des céramiques formulées avec de la gomme xanthane

La figure 4 présente la variation de la résistance à l'écrasement des pièces crues en fonction de la concentration en xanthane. On observe une augmentation progressive de la résistance à l'écrasement avec la concentration en polymère. Le comportement mécanique de ces pièces est comparé avec celui des barbotines formulées avec de la Carboxyl Methyl Cellulose (CMC), un des liants les plus utilisés dans la fabrication des céramiques. Pour des concentrations égales en polymère, on note que les résultats de mesure de contrainte à la rupture sont nettement plus élevées pour C> 1% lorsque la barbotine est formulée à base de CMC. La CMC confère à la pièce de céramique crue une résistance mécanique plus élevée que le xanthane.

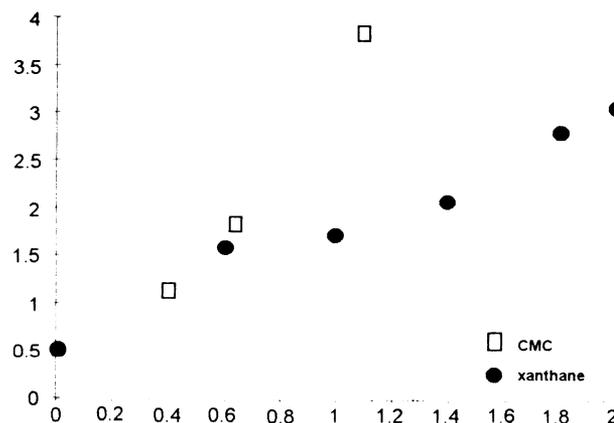
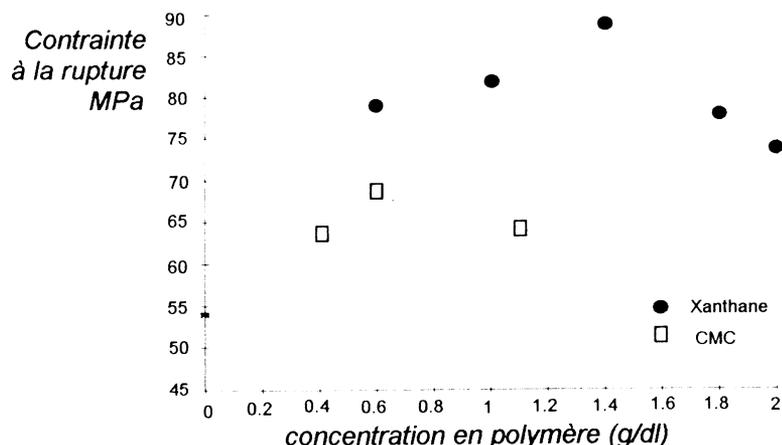


Fig. 3 Contrainte à la rupture de pièce crue en fonction de la concentration en polymère

La figure 5 présente la variation de la résistance à l'écrasement des pièces de céramique frittées en fonction de la concentration en xanthane. La contrainte à la rupture croît progressivement avec la concentration en polymère jusqu'à un maximum de 90 MPa pour une concentration en xanthane de 1,4 g/dl. Cette concentration critique correspond à un optimum de cohésion. On note également

que les céramiques frittées formulées à base de xanthane montre une résistance mécanique beaucoup plus élevée que la céramique réalisée avec de CMC.



### SYNTHESE DES RESULTATS - CONCLUSIONS

Les études menées sur les barbotines et les pièces de céramiques ont mis en évidence une corrélation particulièrement intéressante: à une concentration critique en xanthane de 1.4g/dl, la barbotine présente une "élasticité" optimale (paramètre  $tg\delta$  faible) et les pièces frittées qui en découlent sont plus résistantes. On observe que les pièces de céramiques "crués" sont beaucoup moins résistantes mécaniquement que celles formulées avec de la CMC. Le xanthane a donc un moins bon effet liant; néanmoins il permet dans la gamme de concentration voisine de 1,4 g/dl d'obtenir un arrangement des charges minérales tel qu'il conduit, après le frittage, aux pièces les plus résistantes. Peut-on attribuer ce phénomène à la présence de phases anisotropes dans le milieu dispersant ?

### BIBLIOGRAPHIE

- 1/ Matheson R., Macro, 13, 1980
- 2/ Flory P. J., Macro, 11, 1978
- 3/ Layec Y., Woll C., Rheologica Acta, 13, 1974
- 4/ Laivins V., Derk G., Macro., 18, 1985
- 5/ Allain C., Chauveteau, Rheologica Acta. 13, 1988.

### NOMENCLATURE

C: concentration massique

Mw: poids moléculaire

q: rapport axial longueur L sur diamètre d

Vsp: volume spécifique

$\rho$ : masse volumique

$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s C}$ : viscosité réduite

### REMERCIEMENTS

Ce travail constitue une partie d'un travail de stage réalisé au centre de Recherche Rhône-Poulenc d'Aubervilliers. Je tiens à remercier la Société Rhône Poulenc pour le support financier et technique et tout particulièrement Mme Knipper pour son aide scientifique

## **GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

La RHEOLOGIE (du grec rheô "couler", le suffixe logie désignant une science) est la science de la matière en écoulement, des contraintes qu'il faut lui appliquer et des modifications structurelles qui en résultent.

La matière simplement déformée est un cas particulier. Les phénomènes relevant de la mécanique des fluides Newtonienne, de l'élasticité Hookéenne, du simple transport d'électrons sont des cas limites.

UNIVERSELLE, on la rencontre dans tous les domaines de l'activité humaine aussi bien que dans les phénomènes naturels. Ses applications vont de la mise en forme des produits industriels quel qu'en soit le matériau, aux comportements de la matière vivante, en passant par la tenue des pneumatiques ou la durabilité des constructions. Son impact économique est donc considérable.

INTERDISCIPLINAIRE, elle fait appel à la MECANIQUE, à la PHYSIQUE, à la CHIMIE, aux MATHEMATIQUES, à la BIOLOGIE qui lui fournissent ses instruments de base, et se montre utile à chacune de ces disciplines.

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF à vocation purement scientifique fondée en 1964 et régie par la Loi de 1901, le GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE a pour OBJECTIFS de contribuer au DEVELOPPEMENT des études et recherches relatives à la Rhéologie et de favoriser la DIFFUSION ou le TRANSFERT des progrès accomplis dans ses diverses branches.

Dans ce but, le GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE :

- Organise un COLLOQUE NATIONAL ANNUEL.
- Edite des CAHIERS consacrés aux exposés scientifiques (une soixantaine de numéros édités à ce jour), et un BULLETIN consacré aux informations courantes.
- Contribue à la clarification du langage par l'établissement d'un DICTIONNAIRE.
- Favorise le développement de l'enseignement et de la recherche, le transfert des connaissances, dans les domaines de la Rhéologie.
- Offre une bourse et un prix annuel.
- Est membre du COMITE INTERNATIONAL DE RHEOLOGIE et entretient des relations avec les SOCIETES DE RHEOLOGIE d'autres pays.
- S'associe avec d'autres sociétés savantes ou professionnelles, dans le but de mieux promouvoir la Rhéologie, science universelle et interdisciplinaire.



## COLLOQUES ANNUELS DU GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE

1.	Rhéologie des systèmes à deux phases	1965
2.	Aspects énergétiques en Rhéologie	1966
3.	Progrès récents des effets du 2ème ordre	1967
4.	Rhéologie en relation avec la structure	1968
5.	Comportement mécanique des matériaux composites	1969
6.	Influence de la température et de la pression sur les comportements rhéologiques	1970
6. bis	Rhéologie et hydrotechnique	1971
7.	Viscoplasticité	1972
8.	Rhéologie des bétons	1973
9.	Phénomènes de surface	1974
10.	Influence de la température sur les comportements rhéologiques	1975
11.	Rhéologie des corps mous	1976
12.	Thermodynamique des comportements rhéologiques	1977
13.	Aspects rhéologiques de la mécanique de la rupture	1978
14.	Rhéologie des couches minces	1979
15.	Comportement rhéologique et structure des matériaux	1980
16.	Application de la rhéologie aux problèmes de fabrication industrielle	1981
17.	Comportement rhéologique sous sollicitations rapides ou dynamiques	1982
18.	Méthodes et appareils de mesure rhéologique	1983
19.	Rhéologie des matériaux anisotropes	1984
20.	Vingt ans du Groupe Français de Rhéologie : progrès récents	1985
21.	Rhéologie des fluides hétérogènes	1986
22.	Rhéologie des fluides industriels	1987
23.	Endommagement et rhéologie des solides	1988
24.	Rhéologie et industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques	1989
25.	Rhéologie des Matériaux du Génie Civil	1990
26.	Rhéologie des surfaces et interfaces	1991
27.	Rhéologie des suspensions	1992
28.	Rhéologie des Polymères fondus	1993
29.	La Thixotropie	1994

*Les Comptes rendus des Colloques Annuels peuvent être obtenus en s'adressant au  
Secrétariat du Groupe Français de Rhéologie.*

# **GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

*Association régie par la loi du 1.07.1901 - J.O. du 30.07.1964*

J. MANDEL (Président Fondateur 1964-1967)

M. JOLY (1967-1970)

B. PERSOZ (1970-1973)

P. HABIB (1973-1976)

R. COURTEL (1976-1979)

C. HUET (1979-1983)

J.D. WEBER (1983-1987)

D. BOURGOIN (1987- 1991)

**Président Actuel : JM. PIAU**



