

# *Les Cahiers de Rhéologie*



## **LA THIXOTROPIE**

*Cinétique, réversibilité, transition structurale et dynamique  
d'un matériau sous écoulement*

Volume XIII, Numéros 1-2

Octobre 1994



*Les Cahiers de Rhéologie*

**GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

---

Président : JM. PIAU

Trésorier : R. BLANC

Secrétaire : R. GAUDU

ENSCP

351 cours de la Libération

33405 TALENCE CEDEX

Tél. 56 84 66 88

Fax. 56 84 66 68

---

**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)"*

**29<sup>ème</sup> COLLOQUE ANNUEL DU  
GROUPE FRANÇAIS DE RHÉOLOGIE**

---

**MUSÉUM d'ORLÉANS**

**7-8-9 Novembre 1994**

---

**CONSEIL SCIENTIFIQUE**

PRÉSIDENT : Mr **F. CANDAU** (C.N.R.S. Strasbourg)

Mr	<b>D. BORTZMEYER</b>	(Rhône-Poulenc-Aubervilliers)
Mr	<b>J. BOUTON</b>	(Rhéo)
Mr	<b>U. CARTALOS</b>	(IFP, Reuil Malmaison)
Mr	<b>J. CHAPPUIS</b>	(Lafarge-Coppée)
Mme	<b>M. DJABOUROV</b>	(E.S.P..C.I, Paris)
Mr	<b>J.L. DOUBLIER</b>	(I.N.R.A. de Nantes)
Mr	<b>F. LEQUEUX</b>	(C.N.R.S. Strasbourg)
Mr	<b>P. LEVITZ</b>	(C.N.R.S. Orléans)
Mr	<b>P. MORANÇAIS</b>	(L'Oréal)
Mr	<b>J.M. PIAU</b>	(Université de Grenoble)
Mr	<b>D. QUÉMADA</b>	(Université de Paris)
Mme	<b>D. SIGLI</b>	(Université de Tours)
Mr	<b>J.F. TRANCHANT</b>	(Dior)
Mr	<b>H. VAN DAMME</b>	(C.N.R.S. Orléans)

---

**COMITÉ D'ORGANISATION  
(C.R.M.D.-C.N.R.S.)**

Président	:	<b>P. LEVITZ</b>
Secrétaire	:	<b>A. MOURCHID</b>
Trésorier	:	<b>Y. VITAL</b>
Membres	:	<b>F. BERGAYA</b>
		<b>P. DÉCRÉAU</b>
		<b>A. DELVILLE</b>
		<b>M.C. PETAT</b>
		<b>A. PODEVIN</b>
		<b>H. VAN DAMME</b>

# SOMMAIRE

PAGES

## **Avant propos**

*J.M. PIAU*..... 1

## **The thixotropic approach of time dependency in rheology.**

*J.Mewis (K.U.Leuven Belgique)* ..... 2

## **RHÉOMÉTRIE: MISE EN ÉVIDENCE DE LA THIXOTROPIE ; ÉVALUATION DES PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX.**

### **Caractérisation du comportement thixotrope: méthodes instrumentales actuelles.**

*J. Bouton et B. Jakob (Société Rhéo Champlan)*..... 10

### **Vers une rhéométrie adaptée aux fluides thixotropes.**

*J. Passard, M. Lebouché (LEMTA, Nancy)*..... 20

### **Slow reversible phenomena in liquid crystalline polymers. Comparison of different measurement techniques.**

*P. Moldenaers (K.U.Leuven Belgique)*..... 31

### **Corrections des effets liés à l'inertie du rhéomètre dans le cas de fluides viscoélastiques non linéaires.**

*I. Talbi, D. Quemada, C. Baravian. (Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-Chimique, Université Paris 7)* ..... 40

### **Essais rhéométriques comparés de caractérisation de la thixotropie de matériaux industriels.**

*A. Tougui, D. Sigli. (Laboratoire de Mécanique et de Rhéologie Université de Tours)*..... 48

## **COMPORTEMENT THIXOTROPE DES MATÉRIAUX INDUSTRIELS ET INCIDENCE SUR LES PROCÉDÉS DE TRANSPORT, DE MISE EN FORME ET SUR LES PROPRIÉTÉS D'USAGE.**

### **Incidence de la thixotropie sur les procédés en continu dans l'industrie agro-alimentaire.**

*J.F. Maingomat, T. Benezech (I.N.R.A., L.G.P.T.A, Nantes)*..... 53

### **Etude des phénomènes de thixotropie dans des suspensions concentrées de particules minérales.**

*J. Chappuis, V. Costil (Lafarge Coppée Recherche, Saint Quentin)* ..... 61

### **Etude des caractéristiques rhéologiques des émulsions de bitumes lourds.**

*Y. Maurice, I. Talbi, D. Quemada, P. Flaud (Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-Chimique, Université Paris 7)*

*J. E. Poirier (Laboratoire Central de Recherche de Colas)* ..... 71

**LES MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA STRUCTURE SOUS ÉCOULEMENT; INSTRUMENTS NOUVEAUX;  
DOMAINES D'APPLICATION; COUPLAGE AVEC LA RHÉOMÉTRIE.**

**The High-Brilliance Beamline at the E.S.R.F.**

*P. Bosecke, O. Diat, B. Rasmussen (E.S.R.F., Grenoble) ..... 81*

**Rhéo-rayons X et corrélation temporelles: techniques d'investigation de l'évolution  
structurale sous écoulement.**

*P. Navard et E. Peuvrel-Disdier (C.M.E.F., Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis) ..... 92*

**Biréfringence sous écoulement application à la caractérisation rhéo-optique de  
différents systèmes.**

*J. F. Tassin et S. Breux (Laboratoire de Physico-chimie macromoléculaire, Université du Mans) ..... 102*

**COMPORTEMENT MÉCANIQUE ET ÉVOLUTION STRUCTURALE SOUS ÉCOULEMENT DE  
MATÉRIAUX MODÈLES: SUSPENSIONS COLLOÏDALES.**

**Thixotropic mud, compacted cake and swelling shale.**

*J.D.Sherwood (Schlumberger Cambridge Research, Cambridge U.K) ..... 111*

**Influence des forces inter-particulaires sur la structure et les propriétés rhéologiques  
de suspensions denses d'alumines.**

*S. Ducerf, J.M. Piau (Laboratoire de Rhéologie, Université de Grenoble) ..... 120*

**Diagramme de phase de suspensions de colloïdes anisotropes: Propriétés à l'équilibre,  
structure et dynamique.**

*A. Mourchid, A. Delville, E. Lécolier, P. Levitz (C.R.M.D-CNRS, Orléans) ..... 130*

**Comportement thixotrope des suspensions inorganiques aqueuses.**

*E. D. Krusteva. (Laboratoire Central de Mécanique Physico-Chimique, Sofia, Bulgarie) ..... 141*

**Etude des caractéristiques rhéologiques de suspensions de bentonite.**

*J.M. Guzik, A. Pantet, P. Monnet. (Laboratoire de Mécanique des Fluides, Université de Poitiers) ..... 150*

**Écoulement de suspensions thixotropes d'argile.**

*F. Pignon, A. Magnin, J.M. Piau (Laboratoire de Rhéologie, Université de Grenoble) ..... 160*

**Rhéologie des suspensions d'argiles fibreuses.**

*A. Gouami, A. Mourchid, P. Levitz, F. Bergaya. (C.R.M.D.-C.N.R.S, Orléans) ..... 170*

**Evolutions temporelles dans les pâtes de TiO<sub>2</sub>.**

*S. Jabbes, H. Van Damme (C.R.M.D.-C.N.R.S, Orléans) ..... 180*

**COMPORTEMENT MÉCANIQUE ET ÉVOLUTION STRUCTURALE SOUS ÉCOULEMENT DE MATÉRIAUX MODÈLES: POLYMÈRES, SYSTÈMES À BASE DE TENSIO-ACTIFS (MICELLES, ÉMULSIONS).**

**Rhéologie des phases lamellaires lyotropes.**

*D. Roux (C.R.P.P, Pessac) ..... 193*

**Comportement thixotrope du polyéthylène basse densité radicalaire.**

*C. Peiti, B. Vergnes, J.F. Agassant (C.E.M.E.F., Ecole des Mines de Paris, SophiaAntipolis) ..... 196*

**Etude des relations structure-propriétés rhéologiques de gels physiques en bon solvant.**

*J. F. Tassin, C. Raquois (Laboratoire de Physico-chimie macromoléculaire, Université du Mans)  
S. Rezaiguia, A. Gindre (Goodyear, Les Ulis) ..... 203*

**Comportement thixotrope de suspensions d'amidons de maïs soumises à un traitement thermique.**

*V. Breton, J. Korolczuk, J.L. Doublier, J.F. Maingonnat., T. Benezech (I.N.R.A.,  
L.G.P.T.A., Nantes) ..... 215*

**Thixotropie et matrices semi-solides de PEG.**

*C. Ortigosa, M. Delalonde et M. Jacob (Laboratoire de Pharmacie Galénique Montpellier) ..... 222*

**Structures induites sous cisaillement et réversibilité. Exemple de solutions micellaires.**

*R. Cressely, E. Cappelaere, R. Makhoufi, J.P. Decruppe (Laboratoire de Physique des  
Liquides des Colloïdes et Polymères, université de Metz) ..... 232*

**Influence du précisaillemnt sur les propriétés rhéologiques de solutions de polyacrylamide.**

*F. Y. Lewandowski, D. Dupuis (Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles C.N.R.S.,  
Mulhouse) ..... 240*

**Prise en gel des solutions de gélatine sous cisaillement.**

*W. De Carvalho, M. Djabourov (Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux  
Hétérogènes, E.S.P.C.I., Paris) ..... 247*

**LOIS DE COMPORTEMENT ET MODÉLISATION.**

**Modélisation structurelle de la «thixo-élasticité».**

*D. Quemada, C. Baravian. (Lab de Biorhéologie et d'hydrodynamique physico-chimique,  
Université Paris 7) ..... 256*

**Rhéologie des suspensions très concentrées en particules grossières.**

*P. Coussot, J.M. Piau (Lab de Rhéologie, Université de Grenoble) ..... 266*

**Étude du comportement thixotrope d'une encre d'imprimerie.**

*A. Blayo, A. Gandini, J.F. Le Nest (Ecole Française de Papeterie et des Industries  
Graphiques de Grenoble) ..... 278*

**Écoulements singuliers en conduite de fluides thixotropes à seuil: mise en évidence d'instabilités**

<i>A. Touré, A. Magnin, et J.M. Piau ( Laboratoire de Rhéologie, Université de Grenoble)</i> .....	288
<i>Le groupe français de rhéologie</i> .....	297
<i>Colloques annuels du GFR</i> .....	298
<i>Consignes pour auteurs</i> .....	299

## AVANT-PROPOS

Le 29ème Colloque annuel du GFR porte sur la Thixotropie. Il est organisé en association avec le Groupe Belge de Rhéologie.

Le choix de ce thème a été arrêté dans l'enthousiasme par le Conseil du GFR. Chacun espère en effet voir apparaître très rapidement des progrès tout à fait significatifs et fournir des éclaircissements décisifs, alors que l'effort de recherche s'est considérablement intensifié et que les enjeux en direction des applications ont été nettement précisés. Au niveau national, il convient de souligner la création récente de plusieurs groupements CNRS-Industrie.

A vrai dire, la thixotropie correspond à l'un de ces comportements rhéologiques plus ou moins bien définis depuis longtemps, mais qui, difficile à appréhender, était resté relativement à l'écart des courants de recherche les plus populaires au sein des laboratoires universitaires.

Le comportement rhéologique d'un matériau thixotrope diffère selon qu'il a été plus ou moins agité, voire laissé au repos. Par exemple, sa viscosité peut devenir plus faible après forte agitation, tout en retrouvant sa valeur initiale après un temps de repos suffisant. En l'absence supposée de dégradation, on peut répéter autant de fois que l'on veut cette opération. Les effets frappants obtenus avec certaines peintures grand public dites thixotropées, ont beaucoup fait pour la diffusion de la terminologie.

L'objectif essentiel du 29ème Colloque est de rassembler tous les acteurs de la recherche sur un thème majeur au moment crucial de son émergence, et ainsi de les aider à poursuivre et réaliser leurs objectifs. Une meilleure efficacité de leurs efforts en vue de connaître les propriétés rhéologiques macroscopiques et structurales des systèmes thixotropes doit en résulter.

Trois conférenciers invités, de grand renom, rejoints par des représentants de la plupart des équipes et des groupes actifs en France, présentent un état des connaissances. Ils traitent de matériaux assez divers, représentatifs des intérêts actuels : solutions de polymères, cristaux liquides polymères, gélatine, gels physiques, micelles, émulsions, suspensions d'argiles, de rutile, d'alumine, d'amidon, encres, et milieux granulaires.

Les articles font apparaître à la fois la richesse et les limitations, ainsi que la complémentarité nécessaire des techniques chimiques, mécaniques ou physiques mises en oeuvre. Les effets spectaculaires rapportés, les surprises et les pièges expérimentaux, l'utilisation accrue des rayonnements, les nécessaires mises au point méthodologiques, les problèmes de terminologie, sont autant de pistes de réflexion.

Pierre Levitz a bien voulu se charger de l'organisation de ce Colloque. Il a été assisté par une équipe dynamique à Orléans, au sein du CRMD que dirige Henri Van Damme.

Au nom du GFR, j'ai le plaisir de le remercier pour le professionnalisme avec lequel il a procédé, et pour avoir su obtenir le soutien de nombreuses sociétés industrielles.

Le 2 octobre 1994

Jean-Michel PIAU  
Président du Groupe Français de Rhéologie

## **THE THIXOTROPY APPROACH TO TIME DEPENDENCY IN RHEOLOGY.**

J. Mewis  
K.U.Leuven, Belgium

### **Résumé**

Le concept de thixotropie est abordé dans le cadre de la mécanique des milieux continus. La différence entre les effets de temps imputables à la thixotropie et ceux imputables à la viscoélasticité est soulignée. Diverses méthodes d'étude expérimentale de la thixotropie sont passées en revues; celles-ci incluent des méthodes non-rhéologiques de résolution de structure. Quelques points généraux utiles pour modéliser la thixotropie sont identifiés. La plupart des modèles existants sont fondés sur des principes identiques, eux-même largement étudiés. Ils permettent de décrire qualitativement les comportements thixotropes. La description quantitative des systèmes réels s'avère être plus difficile et nécessite des données systématiques pour tester les modèles en profondeur.

### **Introduction**

In standard textbooks on rheology shear history effects in fluids are associated with viscoelasticity. Time dependency is thus related to "memory" and consequently to "elasticity". This entails phenomena as relaxation, retardation, recoil and normal stress differences. Yet, some fluids display pronounced shear history effects, pronounced in stress changes as well as time range, whereby the usual viscoelastic effects remain marginal. It is exactly this class of materials that is covered by the concept of thixotropy. It was even introduced, be it with a more restricted meaning, before viscoelastic time effects were ever studied in detail.

At present a material is usually called thixotropic if its viscosity decreases in time when a constant shear rate is applied after the sample has been at rest for a sufficiently long period (1). Irreversible changes are not included in the concept of thixotropy, consequently the viscosity decay should be reversible. It is often a non-trivial matter to verify the latter requirement as the viscosity is not necessarily recovered over reasonable periods of time in all shear histories. However all possible conditions of the material should be regained if suitable routes were selected. In the definition given above thixotropy is associated with a decrease of viscosity during shearing. A shear-induced increase of the viscosity with time is less common but occurs in some systems under specific conditions, this is called "antithixotropy".

### **Thixotropy versus Nonlinear Viscoelasticity.**

Thixotropy is hardly ever mentioned in the continuum mechanics literature. It has often been considered an obsolete and unnecessary concept not worthy of any further consideration. It is then argued that thixotropy is nothing else but strongly nonlinear viscoelasticity. This might be correct in principle but it does not mean that the use of nonlinear viscoelasticity provides a

practical solution for all problems. It could be argued similarly that all nonlinear viscous fluids are special cases of nonlinear viscoelastic fluids. Yet, models as the power law are theoretically acceptable and have been found extremely useful in practice. Constitutive models for time-dependent (quasi-)inelastic fluids are definitely relevant. They can be used whenever the shear history affects the stresses but when viscoelastic phenomena as stress relaxation and the like are not relevant. Such models are suitable to describe flows occurring in real materials such as some latex suspensions (e.g. latex paints), clay suspensions, food products as tomato ketchup and many other systems.

In most thixotropic materials relatively weak forces are present that keep the flowing elements, molecules or particles, together at rest. During flow the resulting aggregates are reversibly broken down to form again once the flow is stopped or the shear rate is reduced. This results in a shear history dependent viscosity. Especially at rest the aggregates might develop into a space filling network, which gives rise to a yield stress, which also will depend on shear history. Suitable constitutive equations for this can be generated by starting from an arbitrary model for generalized Newtonian fluids and making the material parameters a function of shear history, e.g. by using evolution or kinetic equations. Actually, the Newtonian model is often used as a starting point, the kinetic equation then introduces time effects as well as nonlinear shear rate effects.

Similarly, kinetic equations could also be applied to the parameters of differential linear viscoelastic models. This procedure has indeed been used, e.g. by Phan-Thien and Tanner (2) and by Marrucci (3), as a possible route to generate models for nonlinear viscoelasticity. The resulting system of equations describes a time evolution of the viscosity which resembles the requirements of thixotropy as given in the definition above. The only difference being that upon sudden changes in shear rate the shear stresses do not instantaneously reach an extreme value but display overshoots and undershoots with delayed maxima or minima. Such overshoots and undershoots are encountered with real thixotropic materials. In addition these models show all the other well known nonlinear viscoelastic phenomena.

Deriving nonlinear viscoelastic models by using kinetic equations for the material parameters in a linear model is sometimes called the "thixotropic" or "structural kinetics" approach to nonlinear viscoelasticity (4). It is based on the assumption that a linear response can be associated with each instantaneous level of microstructure that can occur in the system. Nonlinearity is then associated with changes in the level of microstructure.

It does not seem to serve a purpose to consider all nonlinear viscoelastic fluids as thixotropic materials or vice versa. The typical domain of application for thixotropy remains that in which viscoelastic effects as stress relaxation and normal stresses are less important than the time evolution of the viscosity. In real life thixotropic materials do display viscoelastic effects under certain conditions, e.g. after long rest periods (5,6). Normally these effects become so small during flow that they can be ignored, which motivates the use of thixotropic models. The concept of thixotropy could be extended to include viscoelastic systems in which time effects, e.g. the recovery times at rest, remain visible over much larger time scales than those of stress relaxation. In some systems the time scales for structural changes can exceed relaxational time scales of interest by orders of magnitude. Examples are polymeric systems with specific intermolecular interactions as in isothermally reversible gels and in polymeric liquid crystals. A similar behaviour can be encountered in systems with small molecules when specific interactions exist.

### Measurement of thixotropy

Various transient measurements can be used to observe and analyse thixotropic phenomena (1). The major ones are :

- hysteresis loops;
- stepwise changes in shear rate or shear stress;
- intermittent shear flow (start-up flow);
- dynamic moduli after cessation of flow.

In hysteresis loops the shear stress is measured during a constant acceleration and a subsequent constant deceleration of the shear rate. The surface area of the hysteresis loop, described by the resulting curve of shear stress versus shear rate, can be considered a measure of thixotropy. It is not easily related to the parameters of the constitutive equation. It also depends strongly on various experimental conditions, especially the previous shear history. This latter parameter can be eliminated by repeating the experiment several times but this usually leads to very small loops.

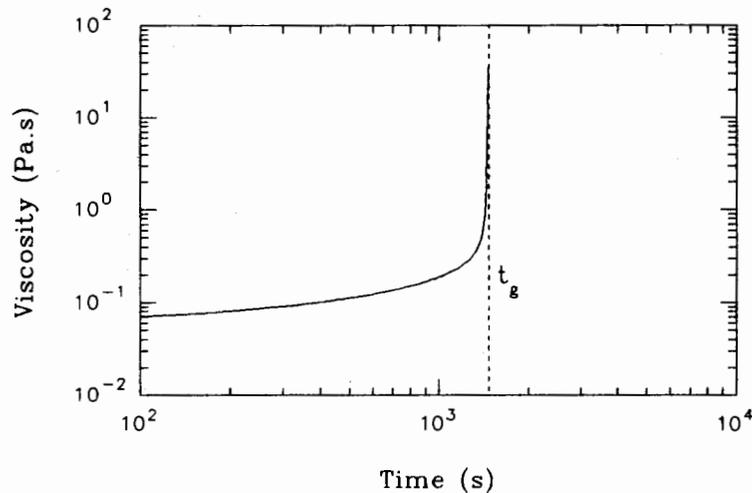


Fig. 1: Viscosity evolution for a suspension of 3.59% fumed silica (Aerosil A300) in methylaurate after a stress jump from 50 to 6 Pa (18).

Stepwise changes in shear rate or stress provide simpler conditions and therefore are more directly related to the model parameters. In order to perform a meaningful experiment one shears the sample until a really steady state is reached after which the conditions are suddenly changed. In this manner the initial conditions of the transient experiment are well defined, in addition the effects of the earlier shear history are eliminated. Comparing differences in kinetics between stress jumps and strain rate jumps should provide a critical evaluation of the constitutive equations (6). Furthermore, a sudden jump of the stress to a value below the yield stress results in a viscosity that increases to infinity at a finite time (fig. 1) (7). The time necessary to reach this point provides a very clear measurement of thixotropic recovery. It is of immediate use in industrial applications where the flow is stress controlled as during levelling in coating processes.

When the shear is suddenly reduced to zero, i.e. when the flow is stopped, the viscosity measurements cannot be measured anymore to track the structural recovery. Two alternative techniques can be applied instead. In the first one stress overshoots are measured during start-up experiments after increasingly longer rest periods. Each time the sample is sheared again until the steady state is reached before the rest period starts. If the peak stress is plotted versus the duration of the rest period, a recovery curve is obtained. A non-destructive measure of the structural recovery is obtained by applying oscillatory flow with a small peak strain (fig. 2). Care should be taken that the peak strain is smaller than the linearity limit during the whole experiment, not only at the beginning, otherwise erroneous time evolutions are obtained for the dynamic moduli (7).

The changing structure can also be studied by various non-rheological techniques. Scattering techniques (light, X-ray or neutrons) (e.g. ref. 8) are particularly useful, whenever applicable, as they can provide information about the fractal nature of the structural elements over given length scales. Also dielectric spectroscopy has been used for this purpose (9,10). In thixotropic studies it is essential that these measurements can be performed sufficiently rapidly and that the technique can be applied on flowing samples.

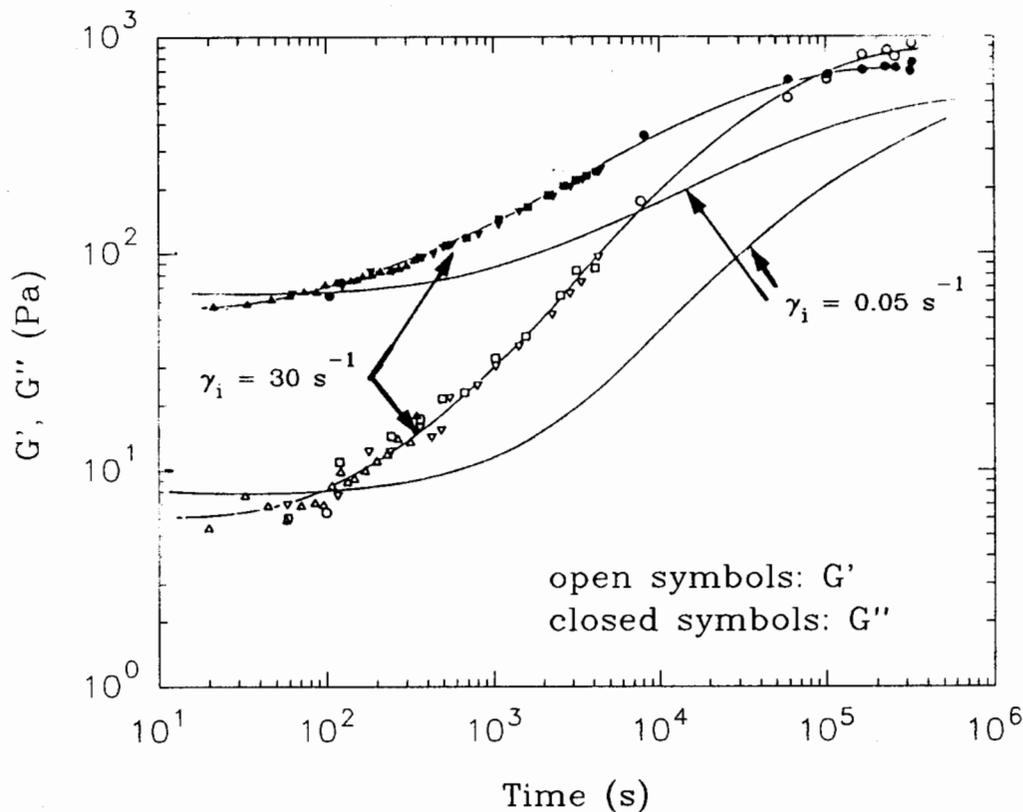


Fig. 2: Dynamic moduli after cessation of flow in a sepiolite dispersion (7).

## Modelling

Normally a linear rheological model is allocated to the instantaneous degree of structure during flow. The shear history dependence of the material parameters expresses the variable microstructure and generates a thixotropic response. Assuming inelastic behaviour this results in a generalization of Newton's law as in the Reiner-Rivlin equation, with the exception that the viscosity is now made dependent on the whole shear history. In this manner time effects are introduced without any of the standard viscoelastic phenomena. A general framework for such models, and the necessary measurements to characterize such systems, has been presented by Cheng and Evans (11). Often thixotropic materials display yield stresses, which can be added to the Reiner-Rivlin equation. One can apply the same procedure starting from a linear viscoelastic model, as mentioned earlier.

As in the case of nonlinear viscoelasticity no general expression for the shear history dependence can be derived from general principles for thixotropy. Usually a structural kinetics approach is followed, as recently reviewed by Huang (12). It consists of expressing the instantaneous rheological parameters as a function of shear rate and instantaneous structure. The latter parameter then reflects the shear history effect. To describe the temporal changes by an evolution or rate equation for the structural parameter is used; the latter serves as an internal state variable. The rate of change of the degree of structure should then be a function of the instantaneous value of this parameter and of the instantaneous strain rate. Here again the instantaneous degree of structure contains the history dependence.

A rather general description of thixotropy, covering most of the suggested models can be derived from the Bingham relation:

$$\sigma = \sigma_0(n) + \eta(n)\dot{\gamma}, \quad \sigma \geq \sigma_0$$

with

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n^a \dot{\gamma}^b + k_2 (1-n)^c \dot{\gamma}^d$$

with  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and  $d$  model parameters and  $n$  ( $0 \leq n \leq 1$ ) a measure for the instantaneous degree of structure.

The total model description thus requires the selection of a basic constitutive equation, a structural parameter and a rate equation for this parameter. There is no unique way to express the degree of structure for thixotropic systems. Qualitatively the various thixotropic phenomena can be generated with a single scalar number (e.g. a measure for the number of links between particles) for the structural parameter and simple chemical reaction kinetics expressions for structural breakdown and for structural recovery (1,12). In principle even the viscosity itself could be used as the structural parameter. Alternative descriptions could be distribution functions or vectorial or tensional descriptions as used in other areas, especially in suspension rheology.

Very little systematic work has been done to establish the simplest format for the structural description that still would be generally suitable. The same holds for the necessary type of rate equation. Simple low order reaction kinetics for the structural breakdown and recovery "reactions" can qualitatively describe the experimental results but again are not totally

satisfactory (12). Obviously improvements can be achieved by making the parameters of the rate equation also function of the flow conditions. Recently progress has been made along these lines (6).

The models discussed until now are essentially continuum mechanics models, even if a structural picture is used to motivate the introduction of rate equations. Both in polymer and suspension rheology the alternative, microstructural, approach has been quite successful. Even for flocculated suspensions such models start to emerge, using concepts from fractal and percolation theories (e.g. ref. 13). However, no detailed equations for the time evolution of thixotropic structures under flow have been derived until now. A different approach has been followed by Doi (14). Using some general concepts of materials without explicit material time scale he has derived scaling laws. They should be applicable to thixotropic phenomena under certain limiting conditions. The available sets of thixotropic data did however not obey these scaling laws.

### **Characteristics of real thixotropic systems.**

Although most available models have been compared with experiments, the literature contains very few data sets of thixotropic data that are relatively complete. Critical assessment of models is therefore rather undeveloped in this field. Some apparently general features of thixotropic systems are briefly reviewed here. This should provide some guidelines for the modelling.

Thixotropy normally arises when some physical forces tend to associate the basic structural elements that are either molecules, aggregates of molecules or small particles. The presence of supermolecular or interparticle aggregates would then be responsible for an increase in viscosity. If they develop into a space filling network they induce a yield stress. The rate and extent of breakdown of these structures by the convective motion during flow will depend on the strength of the bonds that keep the structural elements together. The same holds for the recovery of the structure after the flow stops or slows down. Higher shear rates induce higher viscous stresses on the aggregates, and consequently a decrease in the degree of structure. The result is a shear thinning behaviour.

It should be pointed out that most thixotropic structures are not thermodynamically in equilibrium. They are metastable and can depend in a complex manner on the shear history. This explains some of the complexities of real thixotropic materials. For instance, a structural recovery, or increase in viscosity, can be achieved by either reducing the shear rate or by stopping the flow. The two experiments will produce a recovery of structure but through different intermediate structures. This gives rise to a complex rheology, including a so-called "structural hysteresis" (15). On the basis of differences in floc growth under different kinematic conditions (8) the phenomenon can be understood. However, most thixotropy models will not describe it. The same holds for the simultaneous presence of both overshoots and undershoots in start-up curves after short rest periods, which constitutes a related phenomenon (16). The same structural feature can show up as crossing  $G'$ -time curves during recovery at rest after shearing at different shear rates (fig. 2). A practical consequence of this is that the yield stress and the viscosities during shear depend in a different manner on the shear history.

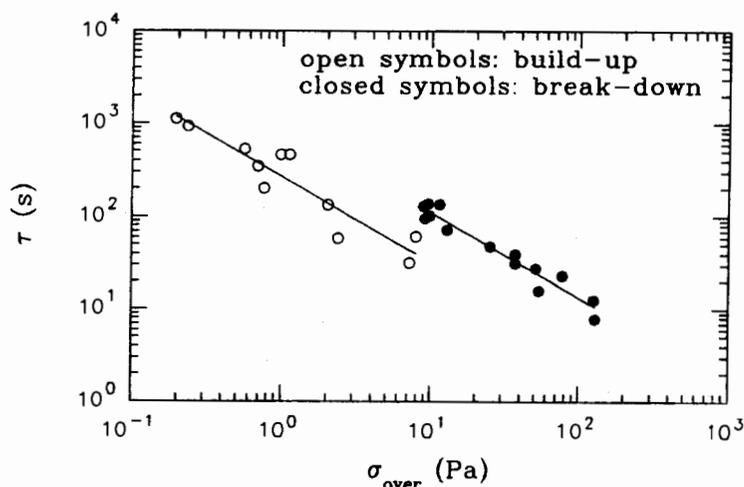


Fig. 3: Characteristic times for stress changes upon stepwise changes in shear rate, as plotted vs. the initial stress after the change (sepiolite suspension in mineral oil) (7).

Describing the yield stress is not a purely thixotropic problem but it becomes more complicated in time-dependent systems. The presence of a shear history effect has already been mentioned. In addition it should be noted that here yielding often becomes a kinetic phenomenon (6, 17) whereas most models use static yielding criteria.

The stress response to stepwise changes in shear rate is not related in a simple manner to the step size. In many materials the level of the final shear rate of the jump seems to dominate the rate of change of stress. Often this rate is nearly proportional to the inverse of the final shear rate. For several systems this is even the case for structural recovery, indicating that both floc breakdown and floc recovery are accelerated by the flow (orthokinetic flocculation), at least at relatively high shear rates (fig. 3). It is interesting to point out that rate constants ( $\tau$ ) have been reduced to a single curve by plotting them versus the initial stress ( $\sigma_{\text{over}}$ ) at the shear rate after the jump in rate (fig. 3).

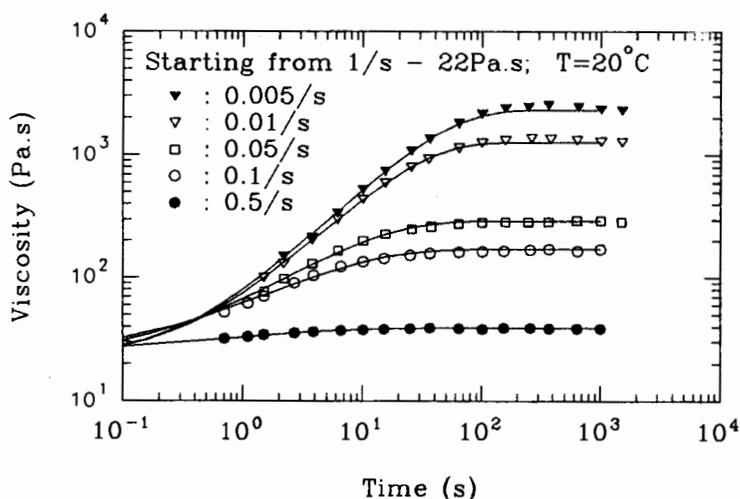


Fig 4: Plotting the stress evolution upon sudden changes in shear rate: lines are stretched exponentials fitted to the curves (suspension of 3.23% carbon black in mineral oil) (18).

The stress transients after stepwise changes in shear rate are not pure exponential curves as is predicted by some simple models. Available but fragmentary evidence seems to suggest that stretched exponentials fit the data quite well (fig. 4) (18). This is suggestive of fractal structures and might provide an effective way to quantify experimental data.

## Conclusions

Structural information about thixotropic systems is now emerging . It provides a qualitative explanation for the complex behaviour of such systems as has been observed experimentally. Because of this complexity generally valid constitutive equations within the framework of rational continuum mechanics are difficult to construct. Recently some promising models have been proposed. However there is a lack of systematic data to evaluate available models or to guide further modelling.

## Bibliography

- 1) Mewis J., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 6, 1, 1979.
- 2) Phan-Thien N. and Tanner R., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2, 353, 1977
- 3) Acierno D., La Mantia F.P., Marrucci G. and Titomanlio G., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1, 147, 1976.
- 4) Leonov A.I. in: *Progress in Heat and Mass Transfer*, vol. 5, Schowalter et al. (Eds.), Pergamon, Oxford, 151, 1972.
- 5) Van der Aerschot E. and Mewis J., *Colloids and Surfaces*, 69, 15, 1992.
- 6) Coussot P., Leonov A.I., and Piau J.M., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 46, 179, 1993.
- 7) Van der Aerschot E., Ph.D. thesis, K.U.Leuven, 1989.
- 8) Sonntag R.C. and Russel W.B., *J. Colloid & Interface Sci.*, 113, 399, 1986.
- 9) Mewis J., De Groot L.M. and Helsen J.A., *Colloids and Surfaces*, 22, 271, 1987.
- 10) Collins I.A. and Taylor S.E., *J. Colloid & Interface Sci.*, 155, 471, 1993.
- 11) Cheng D.C.-H. and Evans F., *Brit. J. Appl. Phys.*, 16, 1599, 1965.
- 12) Huang C.-R. in: *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, vol. 7, Cheremisinoff N.P. (ed.), chapter 1, Gulf Publ. Houston, 1987.
- 13) Patel P.D. and Russel W.B., *Colloids and Surfaces*, 31, 355, 1988.
- 14) Doi M. and Chen D., *J. Chem. Phys.*, 90, 5271, 1989.
- 15) Mewis J., Spaul A.J.B. and Helsen J., *Nature* 253, 618, 1975.
- 16) Mewis J., *J. Phys. D*, 8, L148, 1975.
- 17) Mewis J. and Meire C. in: *Advances in Rheology (Proc. IXth Intern. Congress on Rheology)* (Mena B. et al., eds.), vol 2, 591, Mexico 1984.
- 18) Schryvers J., internal report, Dept. Chem. Eng. K.U.Leuven, 1993.

## **CARACTERISATION DU COMPORTEMENT THIXOTROPE : METHODES INSTRUMENTALES ACTUELLES**

J. BOUTON - RHEO 91160 Champlan

B. JAKOB - HAAKE D-Karlsruhe

### **RESUME :**

Pour la caractérisation de matériaux au comportement thixotrope, les essais rhéométriques réalisés à vitesse imposée et à contrainte imposée présentent chacun leurs avantages, et il est recommandé de pouvoir les associer pour obtenir les informations les plus complètes. L'essai de fluage permet de caractériser avec la plus grande précision la structure initiale du matériau. La courbe d'écoulement obtenue par incrémentation progressive de la contrainte permet une bonne mesure du seuil d'écoulement, tandis que la boucle d'hystérésis obtenue entre les courbes d'écoulement à vitesse de déformation imposée croissante et décroissante caractérise de manière traditionnelle la destructuration thixotrope. La restructuration étant généralement caractérisée par un essai dynamique en oscillation forcée en fonction du temps, sous fréquence constante et faible amplitude de déformation. Les rhéomètres modernes permettent l'association de ces différentes méthodes avec un enchaînement automatique lié à des critères de stabilité et de franchissement de seuils tenant compte du comportement du matériau en cours d'essai.

### **1- INTRODUCTION**

De très nombreux matériaux techniques présentent un comportement thixotrope. Cet effet est très fréquemment recherché. Il permet par exemple une plus longue stabilité au stockage, sous l'effet de faibles contraintes. Il permet également une application facile sous l'effet du cisaillement et une régénération de structure suffisamment rapide. Pour caractériser la thixotropie on utilise actuellement de nombreux viscosimètres et rhéomètres que l'on classe en deux grands groupes : les appareils à vitesse de déformation imposée (CR- Controlled Rate), et les appareils à contrainte imposée (CS- Controlled Stress).

Ces deux techniques ont leur justification et par conséquent, en fonction des modes opératoires appliqués, leurs avantages et leurs inconvénients.

L'aspect économique : quels résultats pour quel coût ? doit également être pris en compte.

Ces avantages et ces inconvénients seront illustrés par des résultats expérimentaux obtenus sur des émulsions cosmétiques du commerce.

Dans une seconde phase on envisagera la possibilité de combiner ces différentes techniques de façon à optimiser les avantages et réduire les inconvénients pour obtenir ainsi de nombreuses grandeurs rhéologiques avec un seul protocole de mesure.

## **2- CONDITIONS EXPERIMENTALES**

Les essais ont été réalisés à 20°C sur des émulsions cosmétiques du commerce avec le RHEOSTRESS RS100 équipé d'une géométrie de mesure de type cône plan de diamètre 60mm et d'angle 4°.

## **3- RESULTATS**

### **3-1 Méthodes ne faisant intervenir qu'une technique CR- ou CS-**

Le type de méthodologie classique destinée à la caractérisation d'une substance thixotrope est souvent de type suivant :

Phase 1 : Phase de repos (5 min.) sous vitesse de déformation (CR) ou contrainte (CS) nulle pour permettre la régénération de la structure qui a été perturbée lors de la mise en place de l'échantillon.

L'emploi d'un système automatique de mise en place de l'échantillon améliore la reproductibilité en provoquant un cisaillement toujours identique de l'échantillon lors de la mise en place de la géométrie de mesure.

Phase 2 : Augmentation linéaire (rampe) en fonction du temps (3 min.), jusqu'à une valeur finale définie de la vitesse de cisaillement (500 1/s) (CR) ou de la contrainte (105 Pa) (CS).

Phase 3 : Un temps de maintien (1 min.) à la valeur finale pour détruire la structure.

Phase 4 : Décroissance linéaire (rampe) en fonction du temps (3 min.) jusqu'à une valeur finale nulle de la vitesse de cisaillement (CR) ou de la contrainte (CS).

Le résultat de mesures effectuées en mode vitesse de cisaillement imposée sur deux échantillons est présenté sur la figure 1. La destruction finale de la structure étant effectuée sous le même gradient de 500 1/s, le cisaillement imposé est équivalent, la surface de l'hystérésis est, pour chacun des échantillons, un moyen de caractérisation rapide de la thixotropie. L'inconvénient de la technique (CR) (si l'on exclut les appareils très coûteux), est que l'on ne dispose que de très peu d'information dans le domaine des faibles vitesses de cisaillement.

Ce domaine est beaucoup mieux couvert par la technique (CS) de la contrainte imposée (figure 2). Par contre, le cisaillement maximal utilisé pour la destructuration résulte de cette destructuration. Ceci limite l'utilisation des boucles d'hystérésis comme moyen de caractérisation de la thixotropie. Le domaine des faibles vitesses de cisaillement est quant à lui beaucoup mieux caractérisé que par la technique CR (figures 3A-3B).

Figure 1

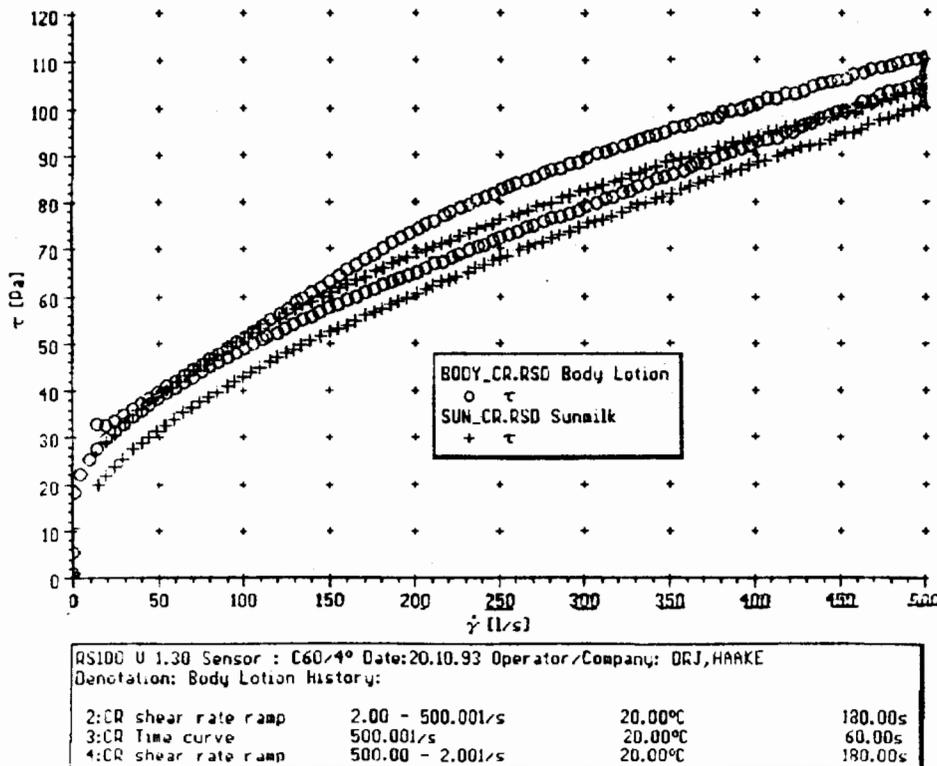
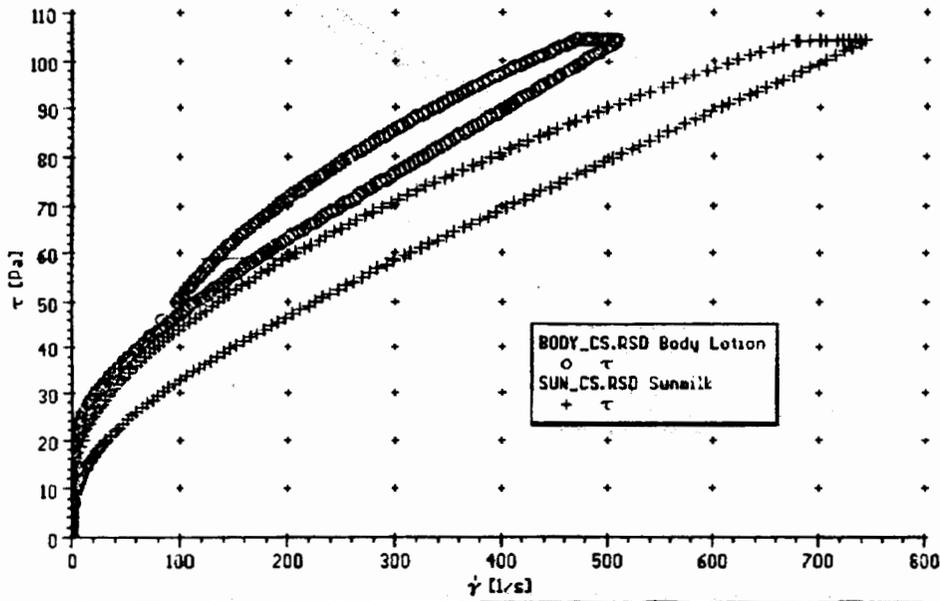


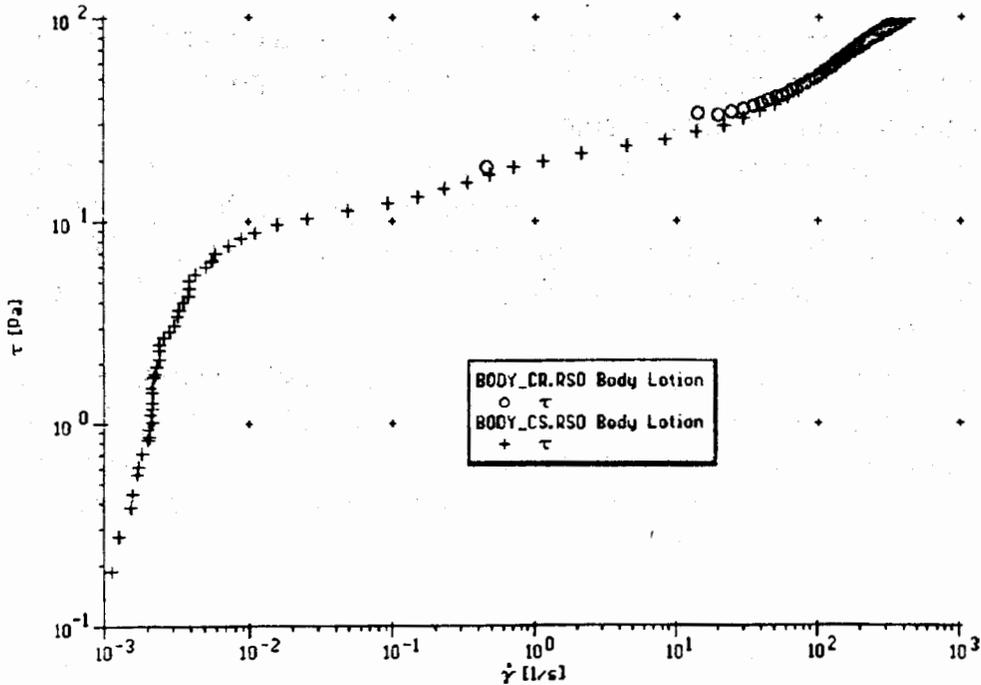
Figure 2



RS100 U 1.30 Sensor : C60/4° Date:20.10.93 Operator/Company: DRJ, HAAKE  
 Denotation: Body Lotion History:

1:stress ramp	0.02 - 50.00Pa	20.00°C	180.00s
2:stress ramp	50.00 - 105.00Pa	20.00°C	180.00s
3:Time curve	105.00Pa	20.00°C	60.00s
4:stress ramp	105.00 - 50.00Pa	20.00°C	180.00s
5:stress ramp	50.00 - 0.02Pa	20.00°C	180.00s

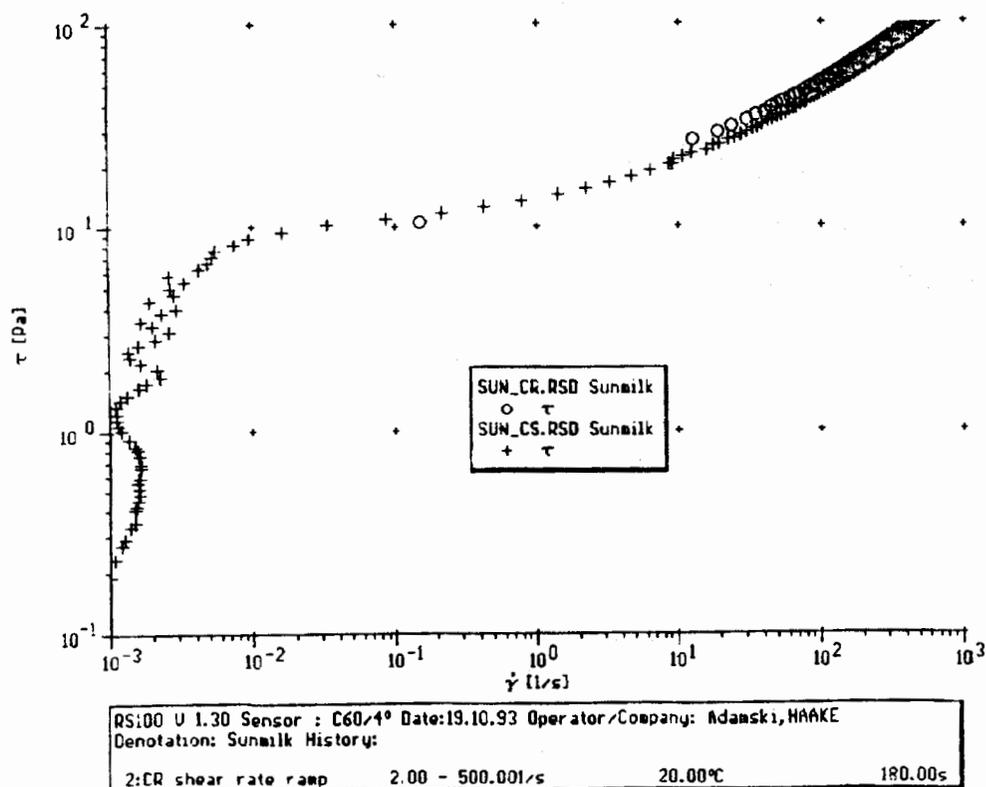
Figure 3A



RS100 U 1.30 Sensor : C60/4° Date:20.10.93 Operator/Company: DRJ, HAAKE  
 Denotation: Body Lotion History:

2:CR shear rate ramp	2.00 - 500.001/s	20.00°C	180.00s
----------------------	------------------	---------	---------

Figure 3B



### 3-2 Méthodes associant les deux techniques

Si l'on considère les avantages et les inconvénients des deux techniques, on arrive à la conclusion que deux appareils sont nécessaires pour couvrir les différents domaines de manière satisfaisante.

Les améliorations importantes réalisées récemment dans le domaine de la régulation associées à des logiciels qui tiennent compte de la réponse de l'échantillon ont permis de construire des appareils tels que les RHEOSTRESS RS100 et ROTOVISCO RT10 qui permettent de mettre en oeuvre les deux techniques CS et CR.

La combinaison des techniques CS et CR en un seul essai nécessite non seulement de pouvoir passer instantanément d'un mode à l'autre mais également pour chaque mode de disposer de critères de fin de séquence. Ces critères, librement paramétrables par l'opérateur, permettent au mode opératoire de s'adapter automatiquement aux propriétés de l'échantillon.

les essais suivants ont ainsi été réalisés suivant le protocole associatif ci-après décrit :

Phase 1 : Phase de repos (5 min.) sous contrainte nulle pour permettre la régénération de la structure qui a été perturbée lors de la mise en place de l'échantillon.

Phase 2 : Rampe en contrainte imposée de 0 à 20 Pa en 3 min., cette rampe sera automatiquement interrompue, avec passage en phase 3, dès que le gradient de vitesse atteindra 2 1/s (valeur librement paramétrable).

Phase 3 : Rampe à vitesse de cisaillement imposée de 2 à 500 1/s en 3 min.

Phase 4 : Un temps de maintien (1 min.) à 500 1/s pour détruire la structure de manière parfaitement définie.

Phase 5 : Rampe en mode CR de 500 à 0 1/s en 3 min. , cette rampe sera automatiquement interrompue, avec passage en phase 6, dès que la contrainte sera inférieure à 20 Pa.

Phase 6 : Rampe en mode CS, la contrainte est réduite de 20 Pa à 0 en 3 min.

Les résultats d'un tel essai sont présentés sur les figures 4 et 5. La combinaison en un seul essai des modes CS et CR permet la comparaison des hystérésis (figure 4) en même temps qu'elle permet d'obtenir des données rhéologiques jusque 0,001 1/s (figure 5). Par une autre représentation (déformation en fonction de la contrainte) dans le domaine des faibles contraintes (phases 2 et 6), on visualise le seuil d'écoulement par l'inflexion très marquée sur la courbe de déformation. L'intersection des droites de régression obtenues en appliquant un modèle en loi de puissance aux deux domaines bien distincts de la courbe déformation/contrainte est une méthode de détermination pratique, très reproductible du seuil d'écoulement (figures 6A-6B).

Figure 4

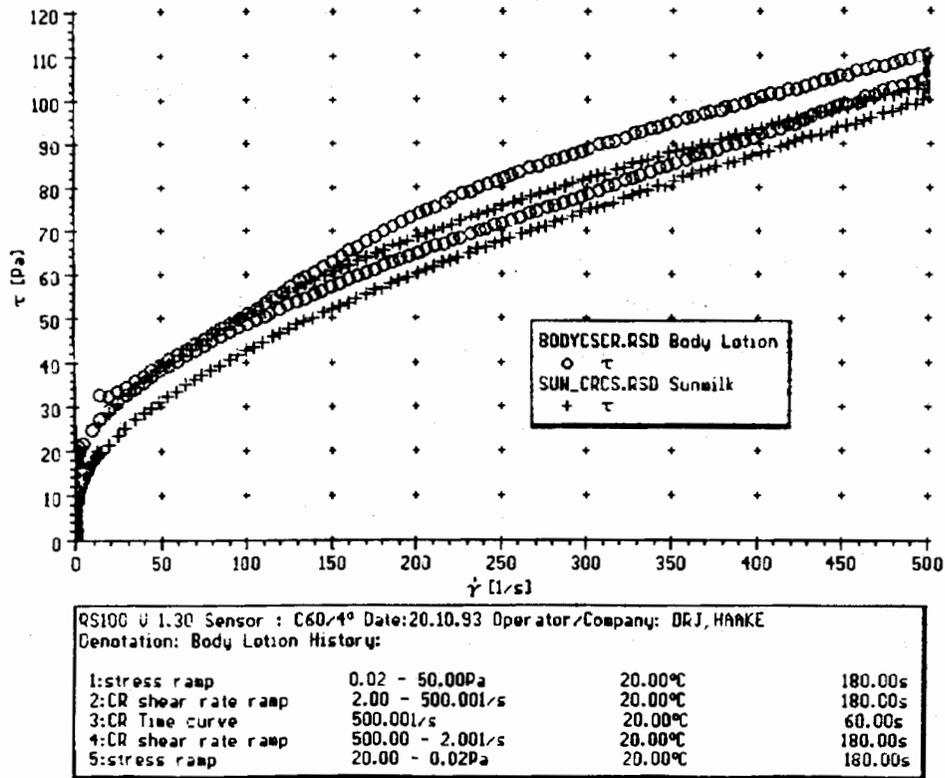


Figure 5

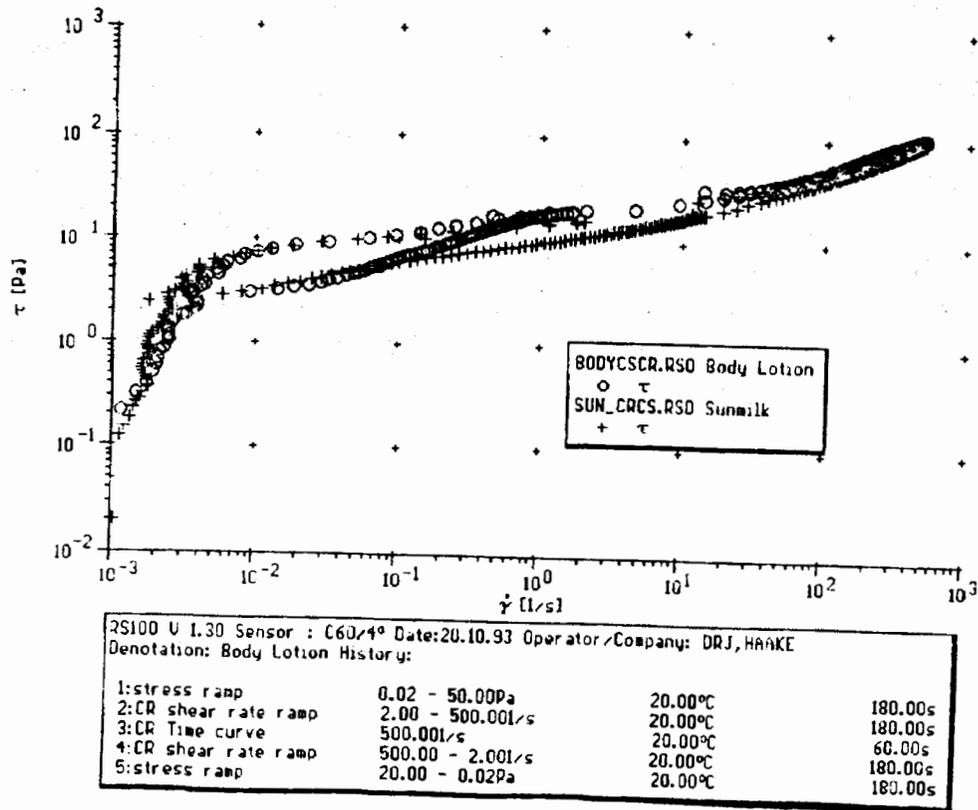


Figure 6A

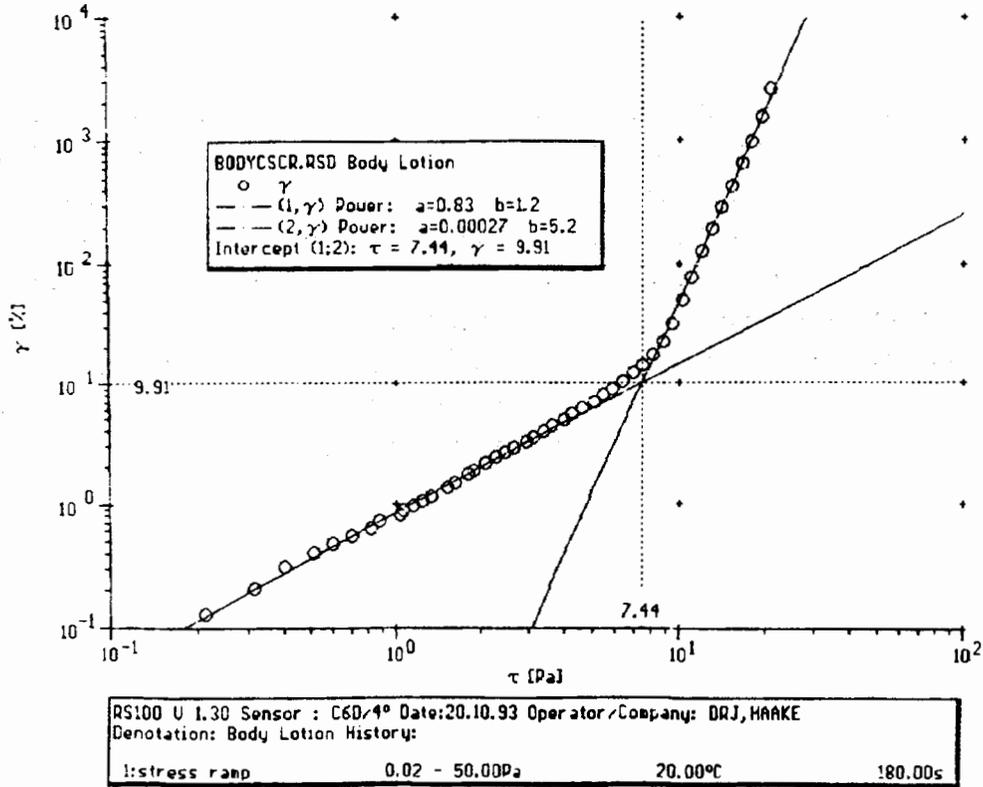
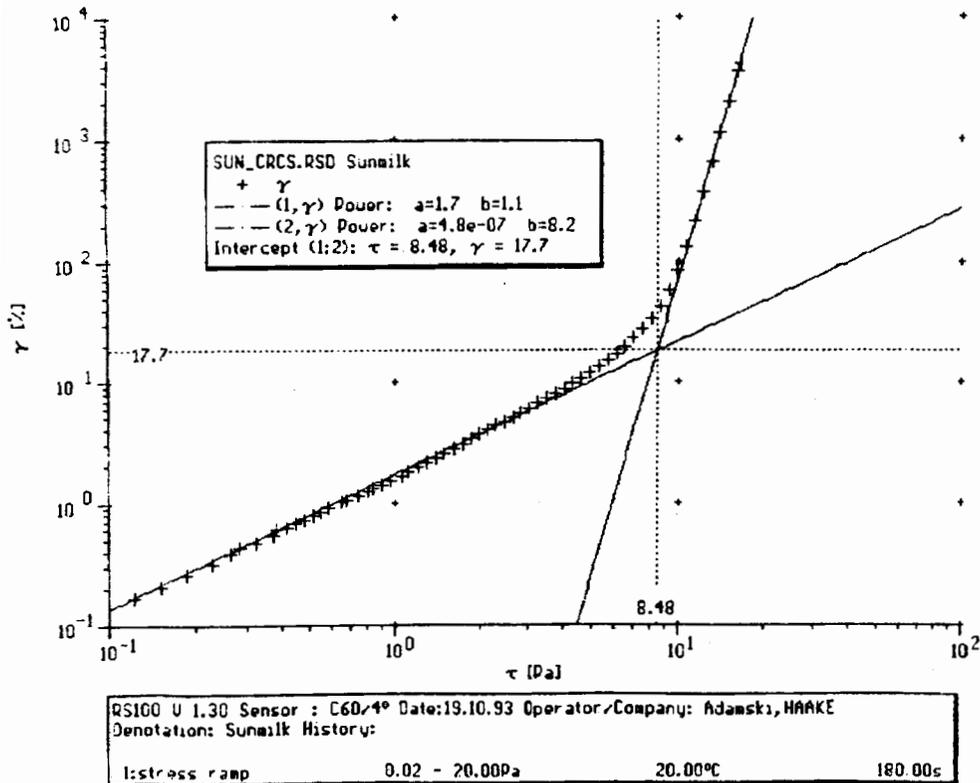


Figure 6B



### 3-3 Autres méthodes

La méthodologie précédemment décrite peut naturellement être étendue. Il peut être par exemple souhaitable d'intercaler entre les phases 1 et 2 un essai de fluage/recouvrance en vue de déterminer la viscosité limite  $\eta_{TA 0}$ . Un tel essai est présenté en figure 7, il a été réalisé sous une contrainte de 5 Pa. Les critères de fin de test dans le cas du fluage seront alors par exemple un niveau de déformation ou l'établissement d'un régime stationnaire.

Pour étudier la reprise de structure, un essai oscillatoire peut être ajouté à la suite de la phase 6. Les résultats d'un tel essai sont présentés en figure 8. L'essai a été réalisé avec une fréquence de 10 Hz et une déformation de 1 %.

Figure 7

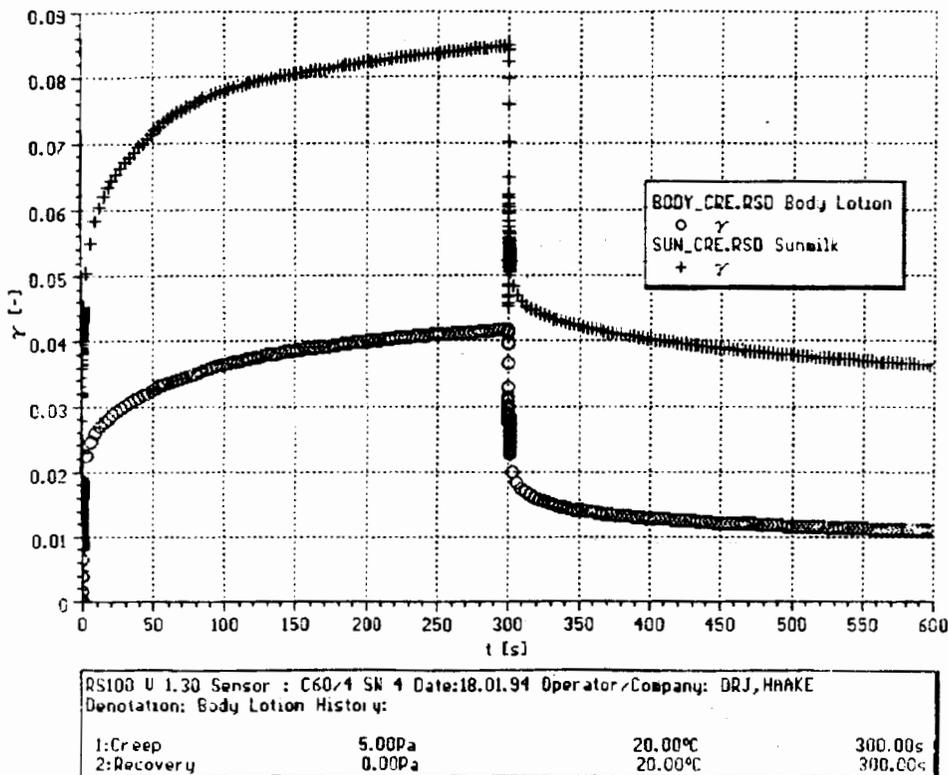
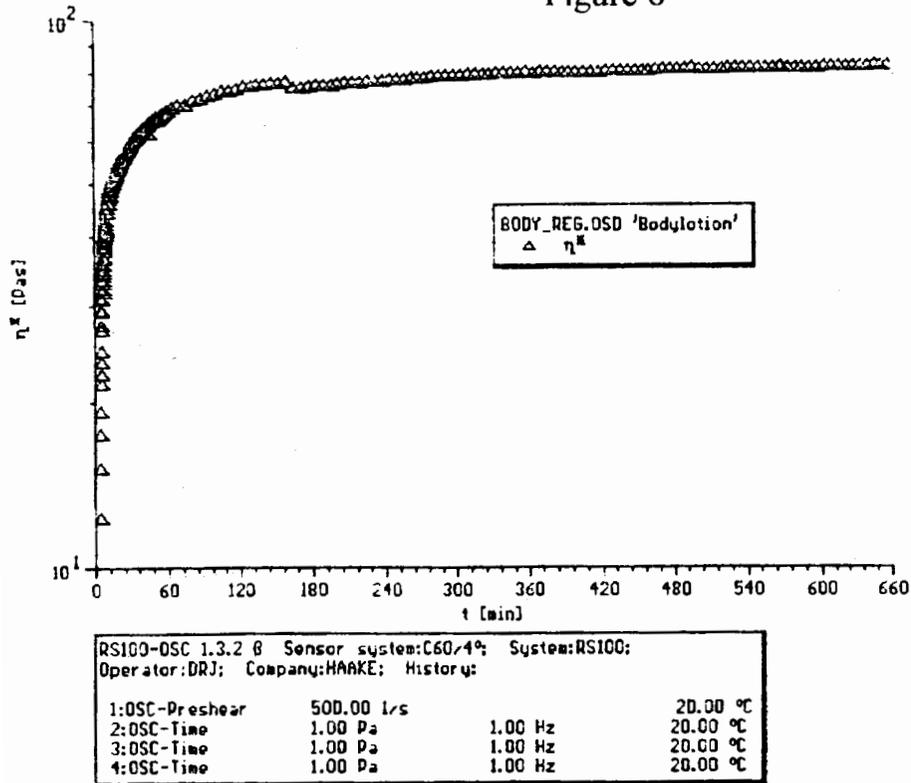


Figure 8



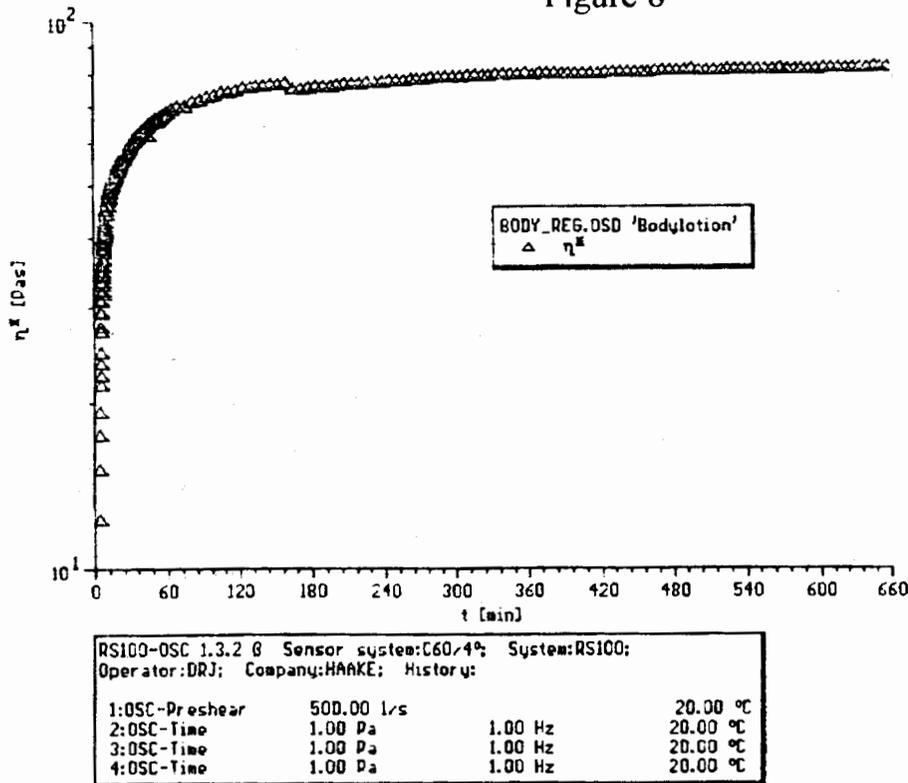
#### 4- CONCLUSION

Les protocoles associatifs combinant les techniques de contrainte imposée et de vitesse de déformation imposée offrent de nombreux avantages par rapport aux méthodes qui ne font intervenir qu'une technique.

Gain de temps, inutilité de remplacer l'échantillon si les critères de fin d'essai ont été convenablement choisis, passage d'un type d'essai à un autre sans temps mort. Les données correspondant à une phase peuvent bien entendu être traitées individuellement.

La méthode décrite illustre les possibilités de mesure d'un rhéomètre moderne, elle n'exclut naturellement pas la nécessité d'essais préliminaires indispensables à la détermination des paramètres d'essai pertinents. Après optimisation de ces paramètres, la méthode des protocoles associatifs est également un outil très utile pour les mesures à caractère répétitif. Elle permet de travailler de manière simple et parfaitement reproductible tout en donnant une grande qualité d'information.

Figure 8



#### 4- CONCLUSION

Les protocoles associatifs combinant les techniques de contrainte imposée et de vitesse de déformation imposée offrent de nombreux avantages par rapport aux méthodes qui ne font intervenir qu'une technique.

Gain de temps, inutilité de remplacer l'échantillon si les critères de fin d'essai ont été convenablement choisis, passage d'un type d'essai à un autre sans temps mort. Les données correspondant à une phase peuvent bien entendu être traitées individuellement.

La méthode décrite illustre les possibilités de mesure d'un rhéomètre moderne, elle n'exclut naturellement pas la nécessité d'essais préliminaires indispensables à la détermination des paramètres d'essai pertinents. Après optimisation de ces paramètres, la méthode des protocoles associatifs est également un outil très utile pour les mesures à caractère répétitif. Elle permet de travailler de manière simple et parfaitement reproductible tout en donnant une grande qualité d'information.

## VERS UNE RHEOMETRIE ADAPTEE AU FLUIDE THIXOTROPE

PASSARD Joëlle et LEMOUCHÉ Michel  
LEMTA URA. 875, Nancy, France

### Résumé

La caractérisation d'un fluide thixotrope est une étape essentielle pour le contrôle des procédés industriels appliqués à ce type de matériau. Ce travail utilise les lois ou les modèles rhéologiques proposés dans la littérature. En revanche, la détermination des paramètres de ces lois ou modèles de comportement fait l'objet d'une étude très détaillée. En effet, l'élaboration d'un outil numérique permet maintenant d'intégrer, lors de l'interprétation des résultats expérimentaux, la complexité des phénomènes physiques, qu'elle soit au niveau du comportement du fluide ou de l'appareillage. L'objectif est de pouvoir mettre au point, à partir de la rhéométrie classique et de cet outil d'analyse, une technique fiable de caractérisation des matériaux complexes.

### 1. Introduction

L'étude de l'écoulement des fluides complexes dans des géométries très diverses nécessite la parfaite connaissance de leur rhéologie. Or, pour accéder au comportement des matériaux dépendant du temps, il est nécessaire de recourir à des protocoles dont le régime d'écoulement n'est pas permanent. De ce fait, il devient beaucoup plus difficile, voir impossible, d'interpréter certaines mesures. Après une brève présentation des problèmes spécifiques posés par la rhéométrie des fluides thixotropes, nous confrontons quelques résultats d'un nouveau code numérique avec l'expérience. L'objectif est de démontrer comment ce code d'analyse couplé à l'outil expérimental permettra de mieux caractériser, aussi bien qualitativement que quantitativement, les fluides thixotropes et les fluides complexes d'une manière générale.

### 2. Rhéométrie d'un fluide thixotrope

#### 2.1 Modèle de comportement

Cheng propose de caractériser l'état de structure d'un matériau thixotrope par un paramètre macroscopique  $\lambda$  [1,2]. L'évolution de ce paramètre est donnée par une cinétique de déstructuration qui, en partant d'un état de référence, va déterminer l'histoire du matériau au cours d'un procédé quelconque. L'avantage d'une telle

approche est de pouvoir associer l'état de structure du matériau à des lois ou des modèles de comportement classiques. La formulation la plus générale est la suivante :

$$\tau = \tau \left( (D_{II})^{\frac{1}{2}}, \lambda \right) \quad (1)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = g \left( (D_{II})^{\frac{1}{2}}, \lambda \right) \quad (2)$$

où  $\tau$  et  $D_{II}$  représentent respectivement le tenseur des contraintes et le deuxième invariant du tenseur des taux de déformation. L'équation (2) donne l'évolution du paramètre  $\lambda$  au cours du temps. Afin de déterminer les paramètres de ces équations, on a recours à deux types d'essais expérimentaux. Tout d'abord, on établit la courbe d'équilibre ( $g=0$ ) qui permet de définir une première série de relations. Ensuite, il est nécessaire d'avoir recours à la technique expérimentale "high shear-low shear" qui va permettre de déterminer la totalité des paramètres. L'exploitation de ces mesures sera effectuée aux "temps courts", lorsque l'on peut considérer que la structure du fluide n'a pratiquement pas évolué. Ce critère fondamental est extrêmement difficile à mettre en application. En effet, que se passe-t-il exactement dans les "tous premiers instants"?

## 2.2 Rhéomètre et protocoles

Afin de mieux préciser notre scepticisme, nous allons présenter quelques essais expérimentaux dont l'interprétation est délicate. Les mesures ont été effectuées sur un rhéogoniomètre Weissenberg en géométrie cône-plateau. Cet appareil contrôle la vitesse de rotation du plateau inférieur (rotor) et mesure le couple résultant sur le stator (cône) par l'intermédiaire d'une barre de torsion [3]. La constante de raideur de la barre doit être adaptée à la gamme de couple mesuré.

L'échantillon, placé entre le cône et le plateau, est soumis à un échelon de vitesse et l'on mesure le couple. Les qualités techniques de l'appareil utilisé sont telles que l'on peut considérer la fonction d'évolution de la vitesse du rotor au cours du temps comme une fonction Heaviside. Les résultats présentés sont exempts de tout traitement du signal, les effets d'un filtre étant plutôt néfastes à la compréhension des phénomènes [3].

## 2.3 Mesure et interprétation

Les courbes de la figure 1 sont obtenues pour un échelon de  $30 \text{ s}^{-1}$ . Le fluide utilisé est un mélange de 3% de Veegum, 1% de CMC et d'eau. Ce fluide modèle proposé par le L.G.P.T.A de Lille présente

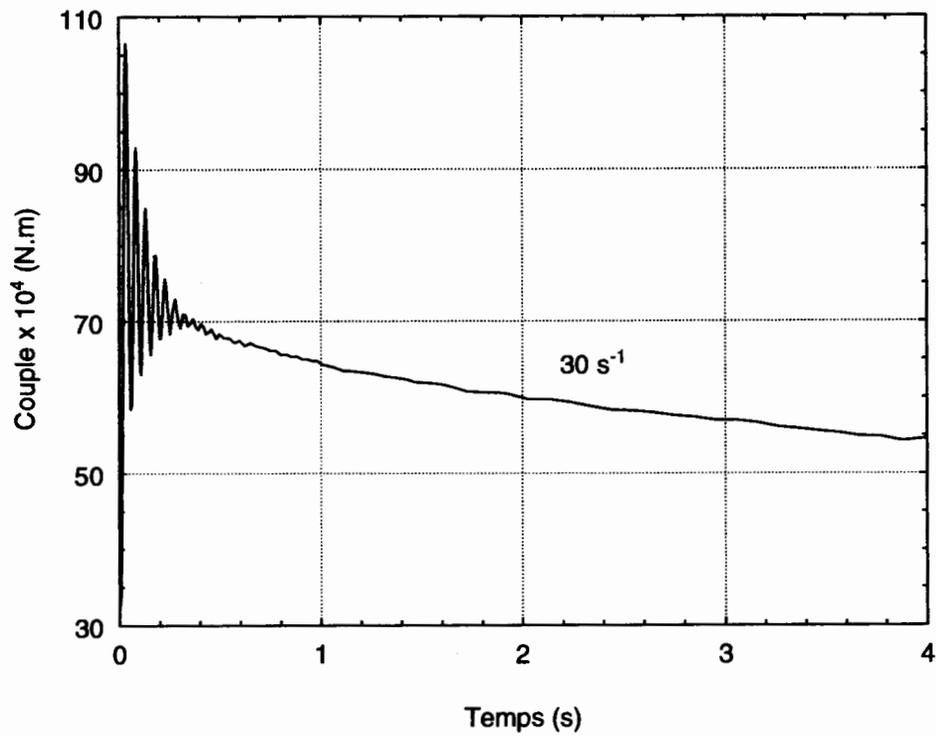
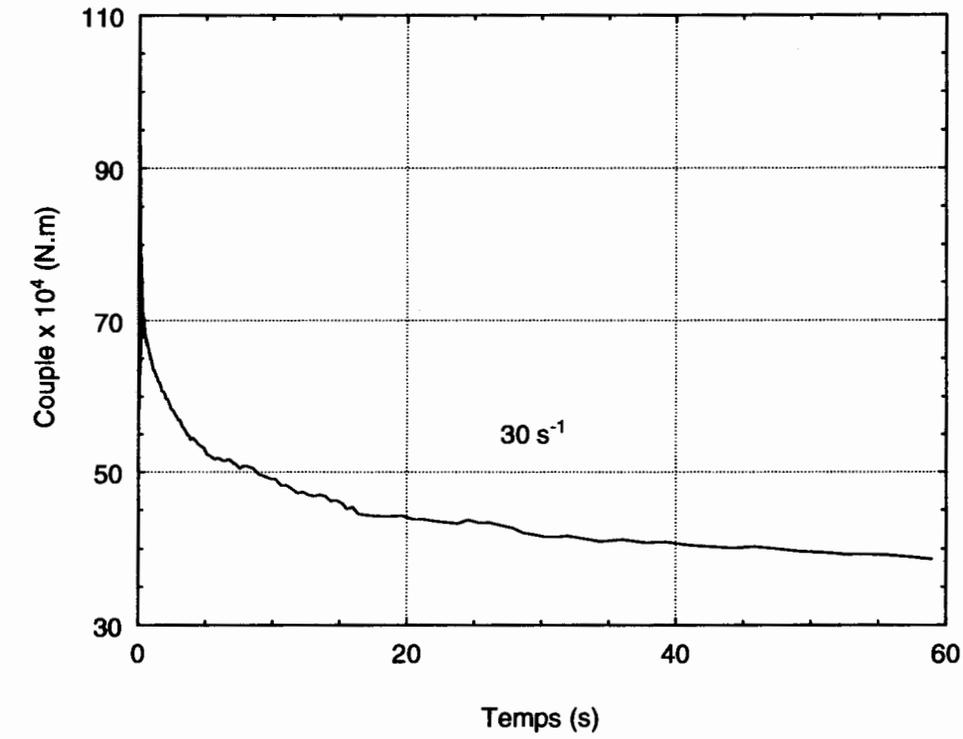


Figure 1 : Evolution temporelle du couple pour un fluide thixotrope (3% de Veegum et 1% de CMC) [3]

un caractère thixotrope évident. La première courbe laisse supposer que les temps courts pourraient se situer entre 0 et 6 secondes. Un grossissement dans cet intervalle de temps met en évidence des oscillations lors de la décroissance du couple au cours du temps. D'où viennent ces oscillations, ont-elles une influence significative sur la déstructuration du fluide ? Il est très difficile de dépasser le stade de l'intuition sans une analyse plus poussée.

Observons un autre cas sur la figure 2. Le mélange comprend 3% de Veegum et 2% de CMC. Sur la courbe où le couple atteint la plus grande valeur, le fluide subit un échelon de cisaillement de  $0,5 \text{ s}^{-1}$  durant une minute. Ensuite, il est soumis quatre fois consécutives au même protocole. La deuxième courbe représente l'évolution du couple pour le dernier échelon. Il est logique de supposer que pour ce dernier échelon le fluide est moins structuré que pour le premier. Et pourtant dans les premiers instants ( $t < 10\text{s}$ ), la vitesse de déstructuration du matériau est beaucoup plus importante que lors du premier échelon. Pour interpréter ces phénomènes qui semblent défier toute intuition, il nous a paru indispensable de développer une analyse plus complète.

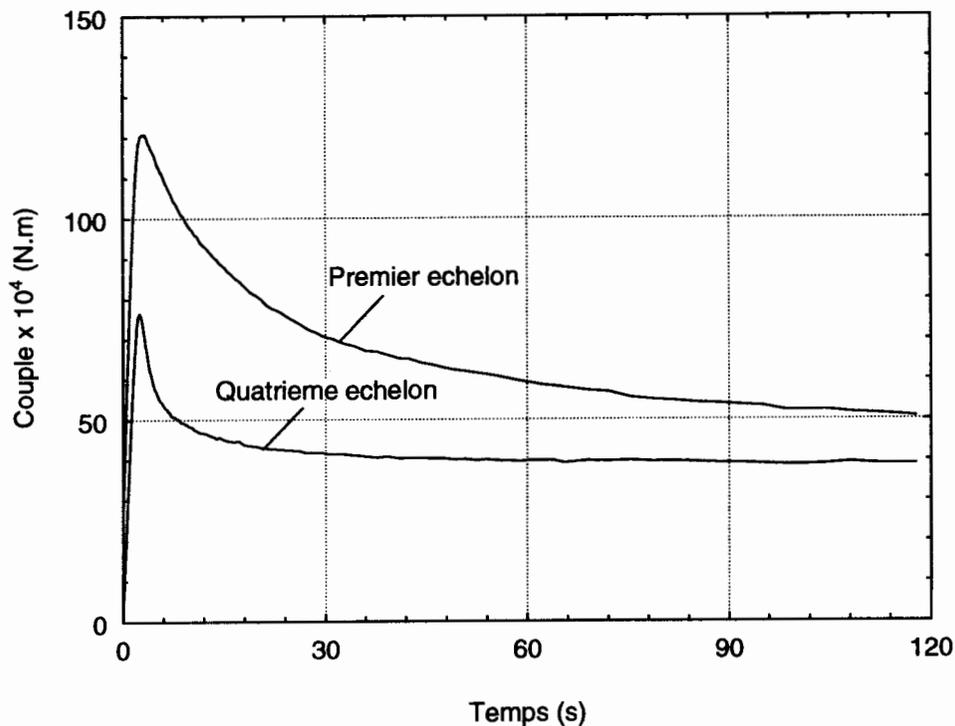


Figure 2 : Evolution temporelle du couple pour un fluide thixotrope (3% de Veegum et 2% de CMC,  $0,5 \text{ s}^{-1}$ ) [3]

### 3. Présentation d'un nouvel outil d'analyse

#### 3.1 Complexité de l'écoulement

Dans ce paragraphe sont synthétisés les résultats présentés en 1991 au colloque Eurotherm [4]. En effet, pour différents types de fluide, nous avons montré que l'approximation de la contrainte et du taux de déformation constant dans tout l'entrefer était fautive en régime transitoire. Dans le but de bien mettre en évidence ce fait, nous avons travaillé avec des fluides dont la viscosité d'équilibre est égale à celle de l'eau et un cône de 10 cm de rayon. Il s'agit bien entendu d'un cas d'école, qui ne reflète pas les cas usuels de l'expérience. Pour les fluides newtoniens, il a été montré que les temps de diffusion du mouvement au sein de l'échantillon dépendent du rayon et qu'un temps de diffusion moyen est donné

par l'expression  $t = \frac{\rho(\psi R)^2}{\mu}$ . Dans le cas des fluides obéissant à une

loi puissance, le temps de diffusion moyen obtenu par la même expression à partir de la viscosité du régime établi, peut conduire à de grossières erreurs. Dans le cas d'un matériau thixotrope, les mêmes résultats sont observés et l'on constate en plus que les champs de déformation et de contrainte seront d'autant plus compliqués que le matériau ne se déstructure pas de façon homogène dans l'échantillon (figure 3). En régime transitoire et pour une géométrie cône-plan, le couple mesuré résulte d'une intégration du champ des contraintes, qui pour une latitude donnée est fonction du rayon (en coordonnées sphériques). Dans ce cas, l'hypothèse simplificatrice du couple proportionnel à la contrainte n'a plus aucun sens.

#### 3.2 Interaction fluide-structure

Avec les courbes a) et b) de la figure n°4, comparons le couple mesuré, pour un fluide newtonien ( $\mu = 1929 \text{ mPa.s}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) soumis à un échelon de  $30 \text{ s}^{-1}$ , à celui obtenu numériquement pour les mêmes conditions. On constate que la forme des courbes, ainsi que l'ordre de grandeur des temps de réponse du fluide sont totalement différents d'une courbe à l'autre. La seule grandeur commune est la valeur du couple d'équilibre. Sur la courbe expérimentale, des oscillations sont observables. Ceci s'explique par le fait que ce n'est pas le couple visqueux qui est mesuré, mais le couple de rappel de la barre que l'on détermine à partir de l'angle de torsion de celle-ci. L'évolution du couple de rappel résulte d'une interaction fluide-structure complexe. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces phénomènes physiques propres à la technique de mesure du couple du rhéomètre Weissenberg.

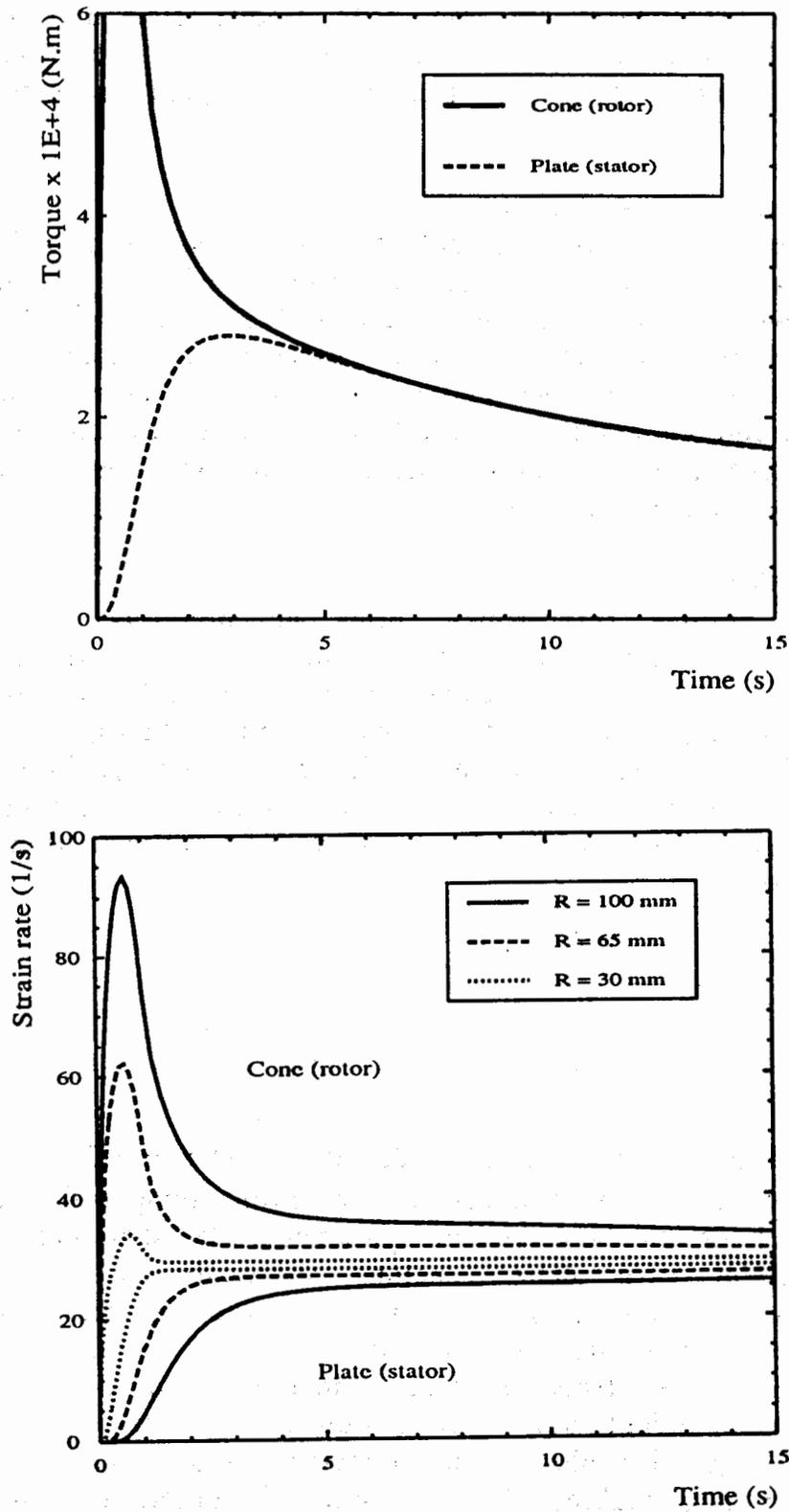


Figure 3 : Evolution temporelle du couple et des taux de déformation pour un fluide thixotrope [4]

#### 4. Théorie et expérience

Les constatations précédentes ont imposé la modification du code de calcul [5]. La comparaison théorie-expérience est désormais excellente. Ce paragraphe en présente quelques résultats significatifs.

##### 4.1 Fluides newtoniens étalons

Avant de s'intéresser aux fluides complexes, examinons ce que l'on obtient pour des fluides linéaires. Sur les figures n°4 et 5, pour deux fluides newtoniens de viscosité différente (1929 mPa.s et 117 mPa.s à 20°C), nous comparons le couple mesuré à celui donné par le code sans prendre en compte l'interaction fluide-structure, ainsi qu'à celui qui prend en compte cette interaction. Sur ces exemples simples, les courbes a) et c) montrent qu'il y a un très bon accord entre la théorie et l'expérience [5].

##### 4.3 Fluides thixotropes

Concernant les fluides thixotropes, nous ne pouvons encore procéder à une telle comparaison entre l'expérience et la théorie. En effet, outre son caractère thixotrope, le fluide modèle que nous utilisons possède également des propriétés viscoélastiques et présente un seuil d'écoulement. Or, nous n'avons pas encore intégré cet aspect de la physique du fluide. Aussi, nous nous sommes contentés de prendre le modèle de comportement suivant donné dans la littérature :

$$\tau = (\mu_{\infty} + c \lambda) (D_{II})^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = a (1 - \lambda) - b (D_{II})^{\frac{1}{2}} \lambda \quad (4)$$

avec  $\mu_{\infty} = 0,81$  Pa.s,  $c = 25$  Pa.s,  $a = 5,26 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $b = 3,23 \cdot 10^{-2}$ . Sur les figures 6 et 7, sont données les évolutions temporelles du couple de rappel de la barre et du paramètre de structure au milieu de l'entrefer pour deux échelons successifs de  $5 \text{ s}^{-1}$  et  $20 \text{ s}^{-1}$ . On constate, pour cette configuration, que la vitesse de déstructuration est importante dans les dix premières secondes du premier échelon et les trois premières secondes du deuxième échelon qui correspondent aux "temps courts". Le calcul nous précise également que les phénomènes d'inertie évoqués au § 3.1 sont tout à fait négligeables. En revanche, l'interaction fluide-structure semble avoir un certain effet dans les tous premiers instants de la déstructuration. En effet, lorsque l'on refait le calcul des coefficients  $a$  et  $b$  à partir des résultats numériques pour un intervalle de temps d'une seconde du premier échelon  $5 \text{ s}^{-1}$ , on trouve des valeurs un peu différentes :  $a = 0,0438 \text{ s}^{-1}$  et  $b = 0,0269$

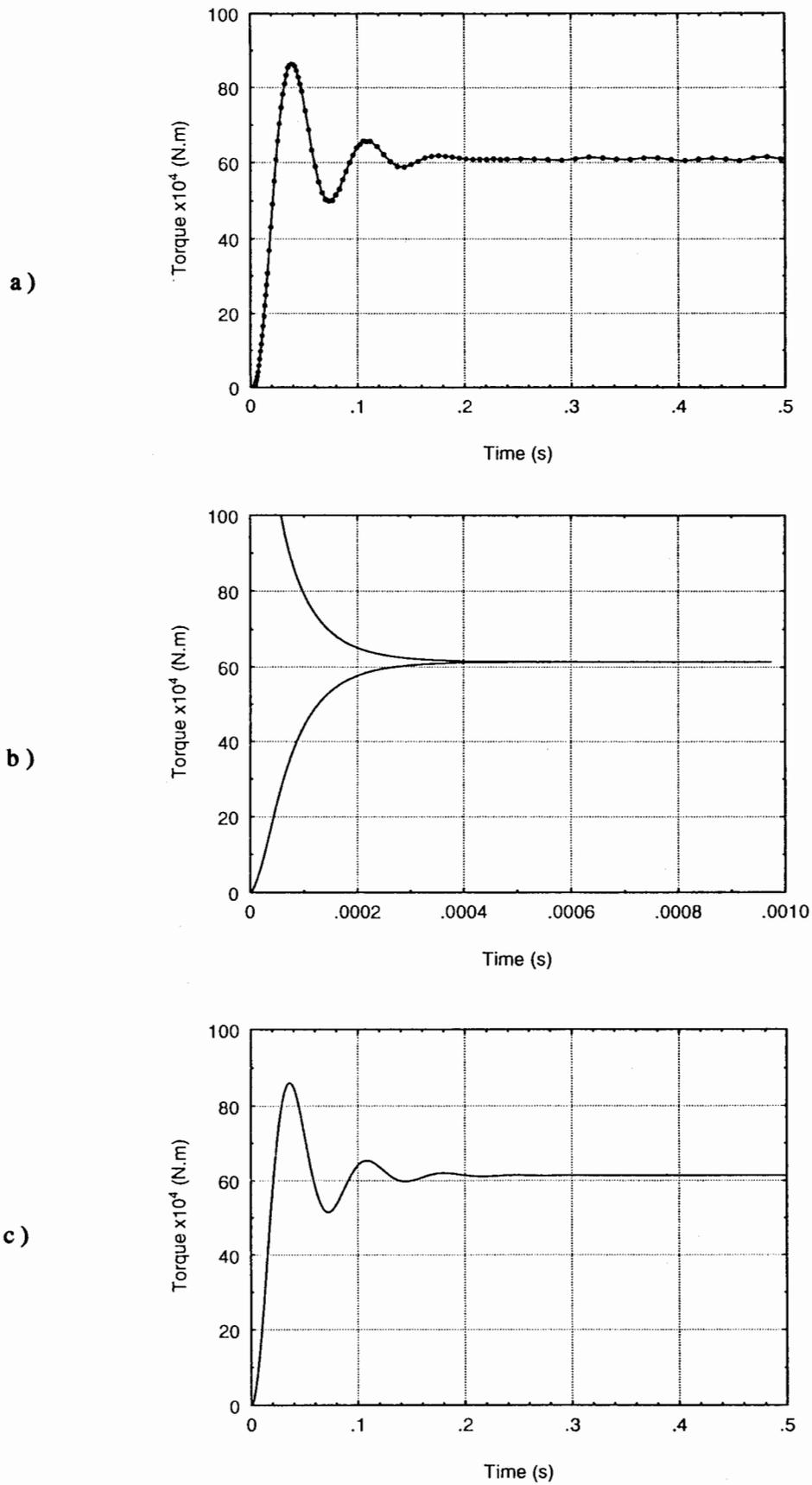


Figure 4 : Evolution temporelle du couple ( $\mu = 1929$  mPa.s) [5]  
a) expérience, b) simulation, c) simulation avec interaction fluide-structure

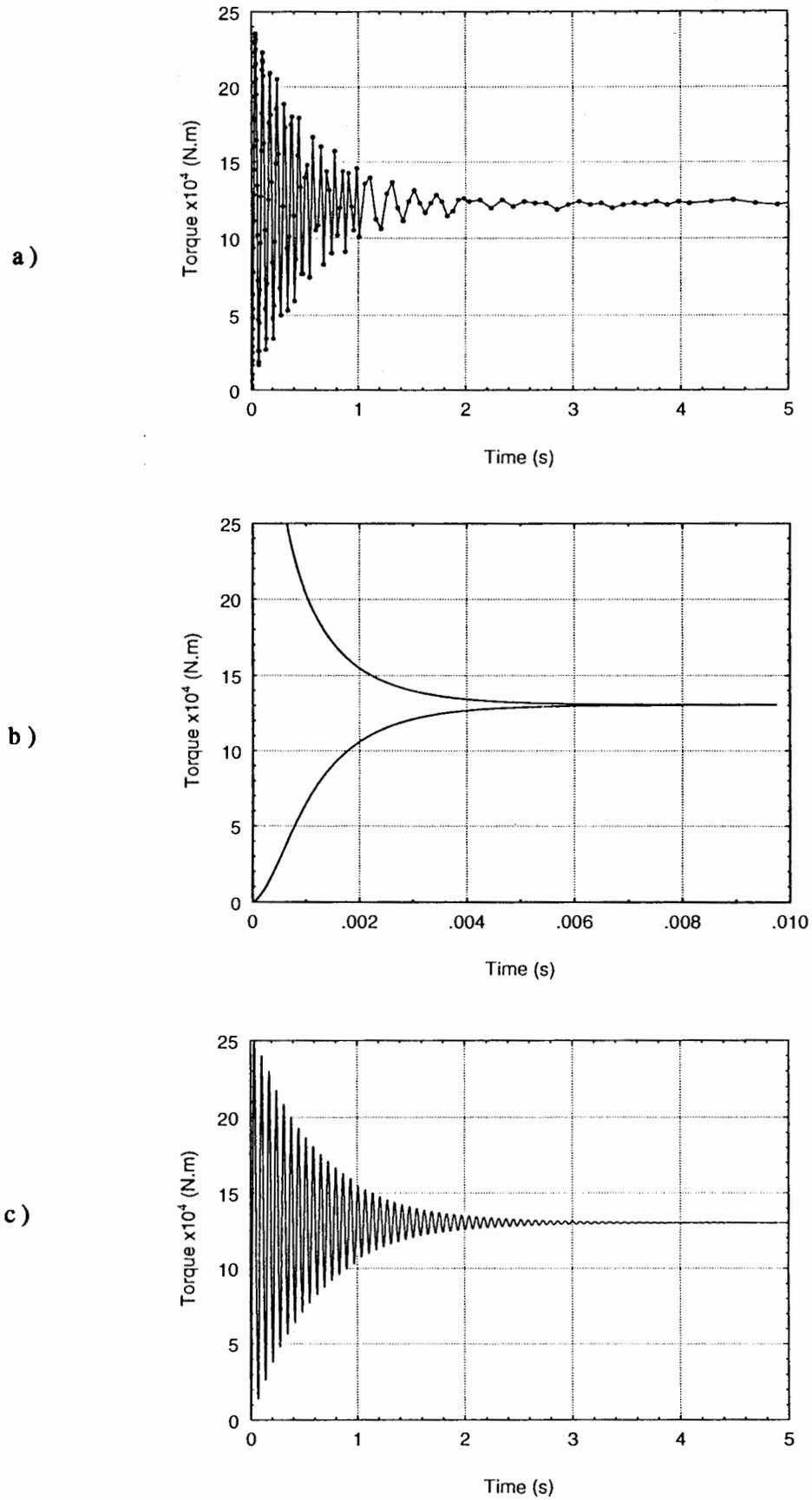


Figure 5 : Evolution temporelle du couple ( $\mu = 117$  mPa.s) [5]  
a) expérience, b) simulation, c) simulation avec interaction fluide-structure.

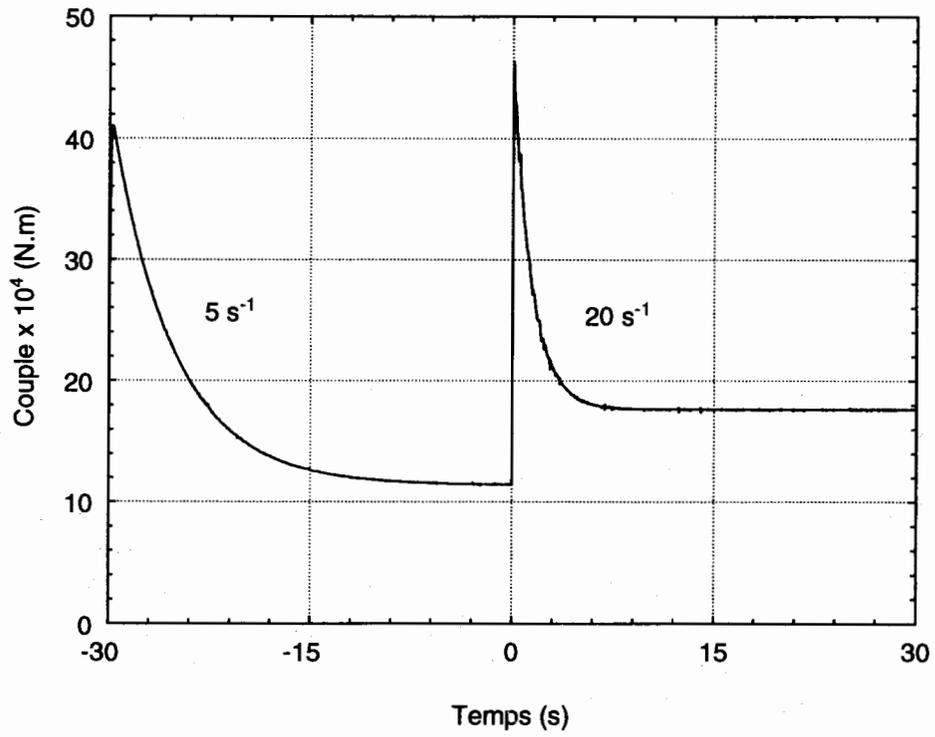


Figure 6 : Evolution temporelle du couple simulé pour un fluide thixotrope

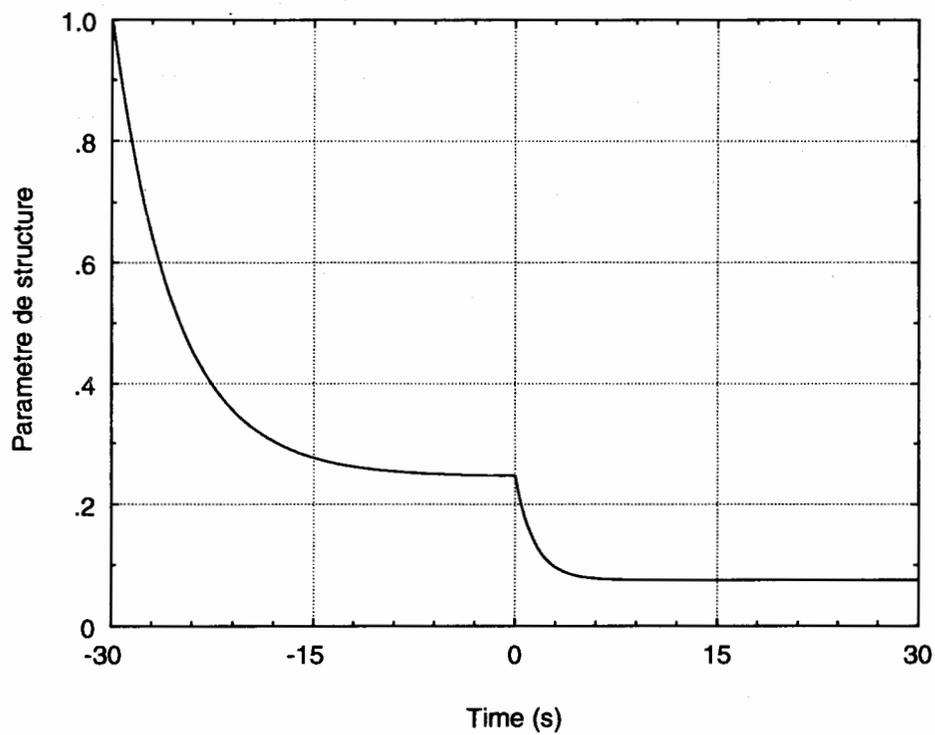


Figure 7 : Evolution temporelle du paramètre de structure

au lieu de  $0,0526 \text{ s}^{-1}$  et  $0,0323$ . Il semble que l'action de l'interaction fluide structure soit non négligeable sur la déstructuration du fluide. Pour le moment ces résultats sont purement spéculatifs, puisque nous ne sommes pas encore capables de les valider expérimentalement.

### **5. Conclusion**

Par ce travail, nous avons cherché à sensibiliser le lecteur aux difficultés posées par la caractérisation d'un fluide thixotrope, ainsi qu'à la nécessité de coupler l'approche expérimentale à un code d'analyse théorique. L'avantage du code est que nous sommes parfaitement maîtres de la physique des phénomènes. La comparaison avec l'expérience permet de savoir si les hypothèses sont suffisantes ou pas et d'améliorer ainsi notre appréhension des phénomènes. Concernant la rhéologie des fluides thixotropes, l'expérience et le code numérique associés à des méthodes d'identification permettront de déterminer de façon rigoureuse les paramètres des modèles de comportement.

### **Références**

- [1] CHENG D.C.H. and EVANS F., "Phenomenological characterisation of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids", Brit. J. Appl. Phys., **16**, pp 1599-1617 (1965).
- [2] CHENG D.C.H., "Thixotropy", Int.J. Cosmetic Sci., **9**, pp 151-191 (1987).
- [3] PASSARD J. et LÉBOUCHÉ M., "Problèmes rencontrés lors de la caractérisation d'un fluide modèle thixotrope", Colloque TIFAN, **6**, pp 100-122 (1993).
- [4] PASSARD J., KOUITAT R., PERRÉ P., "Simulation de l'écoulement fluide en géométrie cône-plan pour différentes lois de comportement", Congrès Eurotherm, TIFAN **4**, pp 27-52 (1991).
- [5] PASSARD J., KOUITAT R., PERRÉ P., "Unsteady flow in cone and plate geometry, to a new conception of rheometry", à paraître.

**SLOW REVERSIBLE PHENOMENA IN LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS.  
COMPARISON OF DIFFERENT MEASUREMENT TECHNIQUES.**

P. Moldenaers  
Dept. Chemical Engineering,  
W. de Croylaan 46  
K.U.Leuven, 3001 Leuven, Belgium

**RESUME**

Les polymères bâtonnets en solution concentrée peuvent être cristaux liquides; leur rhéologie devient alors complexe et présente de très lentes modifications, en particulier après interruption de l'écoulement. Ces modifications se prolongent bien après que la contrainte est relaxée et provoquent l'apparition de phénomènes thixotropes. Par conséquent, des techniques de mesure de la thixotropie, telles que les écoulements intermittents et les expériences dynamiques après interruption de l'écoulement, sont appliquées aux polymères cristaux liquides. Les données ainsi acquises sont complétées par des mesures de grandeurs rhéo-optiques dépendant du temps, c.a.d. des mesures de dichroïsme conservatif. Les relations d'échelles s'appliquant aux écoulements lents et les mécanismes structurels sont discutés.

**1. INTRODUCTION**

Solutions containing rigid, rodlike, macromolecules behave as suspensions of colloidal rodlike particles. At high concentrations the rotational diffusion is strongly hindered because of particle interactions. At a certain concentration it becomes energetically more favorable for the system to align locally, except for variations due to Brownian motion. As a result an anisotropic system with a substantial molecular order is formed spontaneously: the system becomes liquid crystalline (1). Liquid crystalline polymers (LCP's) display a complex rheology. Except for the anisotropic viscous forces, elastic phenomena occur

which are induced by spacial gradients of the average molecular orientation (director orientation).

In dilute systems with rodlike elements, the flow tends to align the rods more or less in the flow direction. In the liquid crystalline stage the effect of flow depends on the material under consideration. For some systems a stable orientation is impossible at low shear rates. As a result the flow causes tumbling of the director. This induces "defects" with abrupt spatial changes in director orientation, causing the homogeneous orientation to break up, leaving only strong ordering in local zones or "domains". The final microstructure can be very complex and will depend on the shear history. It can be understood that relaxational time scales in such materials can be much smaller than the time scales necessary for the structural rearrangement. Therefore phenomena can be expected which are characteristic for thixotropic materials and which can be studied with the methodology developed for thixotropy. This is the purpose of the present work.

## 2 GENERAL RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

Lyotropic LCP's, as well as the thermotropic ones which are not discussed here, display an unusual and complex rheological behaviour. The viscosity curve normally consists of a shear thinning region at low and high shear rates, separated by a Newtonian or quasi-Newtonian region in between (2). Contrary to flocculated suspensions the viscosity in the low shear region does not tend towards an inverse proportionality with shear rate but changes approximately proportional to the inverse of the square root of the shear rate. The anisotropy of the viscosity in steady shear flow can be detected but requires special techniques.

A first normal stress difference  $N_1$  can be measured. It is roughly proportional to the first power of the shear rate at low shear rates rather than to the second power as in ordinary viscoelastic fluids. With increasing shear rate  $N_1$  becomes negative, at still higher shear rates it becomes positive again. This unusual behaviour is now understood but is not of immediate interest in the thixotropic phenomena under consideration (3, 4).

The stress response to a sudden start-up or a stepwise increase in shear rate is also quite uncommon in LCP's. It describes, in particular, a damped oscillation even in the

Newtonian viscosity region (5,6). The oscillations are especially pronounced in a narrow shear rate range where  $N_1$  starts to become negative. In this range the director is known to describe a "wagging" motion. A somewhat similar response is seen when the shear rate is reversed or when, in a stress controlled experiment, the stress level is suddenly changed. A sudden total release of the stress results in a slow but pronounced recoil totalling about 3 strain units. This corresponds to a near total lack of die swell in exit flows (7).

### 3 THIXOTROPIC PHENOMENA

#### 3.1 Intermittent shear flow

The rheological behaviour as described above does not indicate any phenomena associated with thixotropy. Even the transients in shear stress after sudden changes in shear rate actually do not suggest the presence of thixotropic time effects. However the picture changes drastically if the viscosity or structural changes after cessation of flow are considered. In ordinary thixotropic materials flow will break down structures in the material which will gradually form again once the flow has been stopped. This results in an increase in viscosity during rest periods as can be seen from the initial shear stress when the flow is started again. Similar experiments of intermittent shear flow can be performed on LCP's. Even if the stress transients describe more complex patterns, it can be seen that they vary with the rest period up to extremely long times. This is shown in figure 1 for a 25% polybenzylglutamate solution in m-cresol.

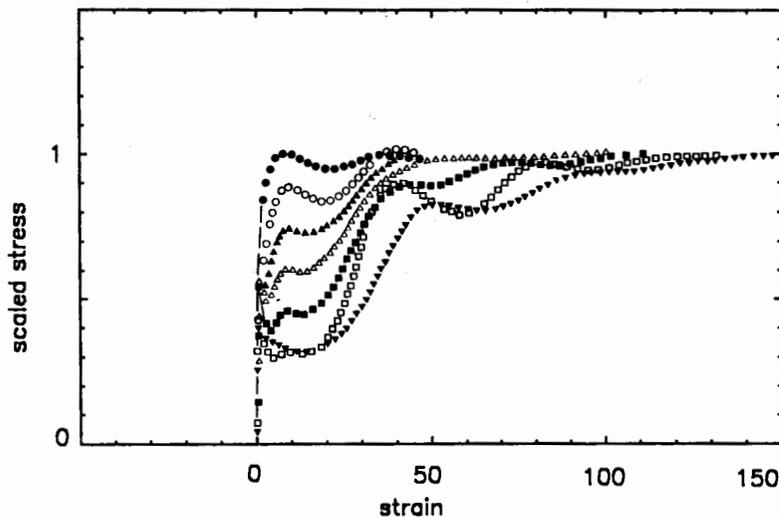


Figure 1: Scaled shear stress for various rest times in intermittent flow ( $\dot{\gamma} = 0.4 \text{ s}^{-1}$ ); (rest period =  $\bullet$ : 10 s;  $\circ$ : 106 s;  $\blacktriangle$ : 200 s;  $\triangle$ : 394 s;  $\blacksquare$ : 981 s;  $\square$ : 3989 s;  $\blacktriangledown$ : 42600 s)

After short rest periods the system resumes the steady state conditions without pronounced oscillations. However, after long rest periods the oscillations are very distinct and about 100 deformation units are required before the sample reaches a constant stress level. By performing repeat experiments it can be shown that these changes are reversible. Hence they constitute typical thixotropic phenomena and suggest that slow structural changes occur in the sample at rest.

In ordinary thixotropic materials the overshoot stress during start-up increases monotonously with the time the sample has been at rest. This curve can be used as a measure for the structural recovery during the rest period. With LCP's the start-up curve is not only oscillating, it also changes in a more complex fashion with rest time. Plotting the stresses and/or the strains at the extrema of the oscillating signal clearly shows the time scales involved. This is illustrated in figure 2 for the transient stresses of figure 1. However, the evolution with time is not easily associated with some sort of structural recovery as expected in thixotropic systems. Therefore some additional measurements are indicated.

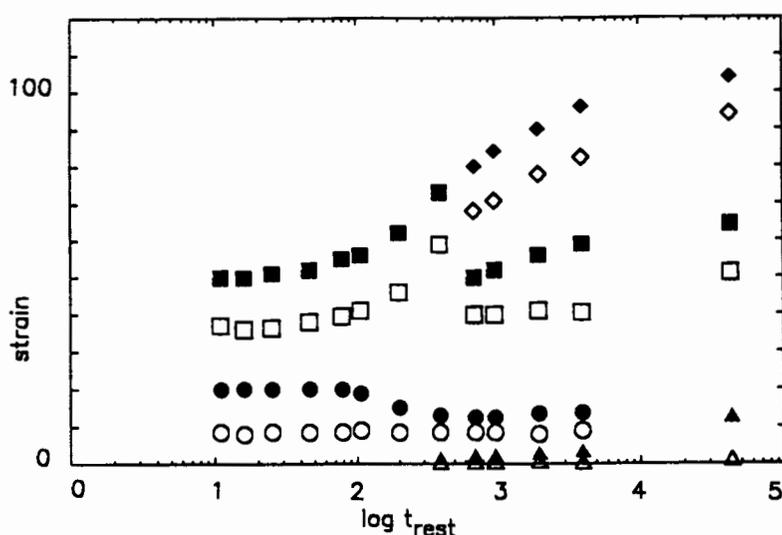


Figure 2: Occurrence of the successive extrema in intermittent flow as a function of rest period for the transients of figure 1 (open symbols: maxima; filled symbols: minima); ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ : 1st;  $\circ$ ,  $\bullet$ : 2nd;  $\square$ ,  $\blacksquare$ : 3th;  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ : 4th)

It is customary in intermittent tests on thixotropic materials to shear always in the same direction. If the sample is isotropic, or at least symmetric with respect to the shear gradient direction, the direction of the flow should not affect the resulting stress transient. In LCP's the start-up curve for the shear stress will be different if the flow is started again

in the same direction of the flow before the rest period or in the opposite direction. The oscillating start-up curves for the two directions, after very short rest periods, are nearly in opposed phase. This suggests an average orientation of the sample at a small angle with respect to the flow direction. Increasing the rest times reduces the phase difference between the two stress signals, suggesting that the structure becomes apparently more isotropic or at least more symmetric with respect to the gradient direction. It takes rest periods similar to those necessary to reach the quasi-equilibrium conditions to eliminate the memory for the previous flow direction.

It has been mentioned above that most lyotropic LCP's display a Newtonian or quasi-Newtonian region in the viscosity curve. Transient measurements in this region however do not have the simple shape of linear viscoelastic transients. In addition they also depend on shear rate. Hence it must be concluded that the microstructure of the materials under investigation depends on shear rate, even if the steady state viscosity remains constant. Performing intermittent shear flow experiments at various shear rates indicates that the structural changes are accelerated when the shear rate is increased. In the region of constant viscosity the curves for the time evolution of the strains at which the stress extrema occur (as in figure 2), taken at different shear rates, can be superimposed by multiplying the rest time by the previous shear rate. This means that the rate constant for structural recovery at rest is inversely proportional to the shear rates at which the material has been sheared before.

The intermittent shear flow experiments have been repeated at different temperatures to gain some insight in the mechanisms that drive the structural changes. The temperature cannot be changed too much because the liquid crystalline nature of the sample might be affected. In this limited region the steady state viscosity changes sufficiently to verify a possible correlation with the rate constants. It turns out that the temperature has no measurable effect on the rate of structural recovery, which is rather uncommon.

### 3.2 Dynamic moduli after cessation of flow.

Start-up flow is a destructive method to probe the structure development during rest periods. Oscillatory flow at small amplitudes provides a nondestructive procedure to track the evolution of the material after cessation of flow. It turns out that the structure in LCP's is easily affected by oscillatory motion, resulting in a slow, gradual change of the moduli. It has however been verified that below a critical strain the structural recovery, as

measured by the dynamic moduli, is not affected by strain anymore. In principle the frequency can be varied in these experiments to provide more detailed structural information. It turns out that for LCP's the moduli-frequency curves do not change drastically with time. Not surprisingly the frequency dependence of the moduli differs from that for flexible molecules or that for isotropic solutions of rigid molecules. No adequate theories are available for the moduli of LCP's but even so the measurements can be used to detect time scales and relative changes.

When the moduli are used to follow the recovery of the structure after cessation of flow in some polybenzylglutamates (PBG) an unusual result is obtained. "Recovery" in thixotropic structures causes an increase of the moduli. Yet, in some liquid crystalline PBG solutions, e.g. a 12% solution of poly(benzyl-L-glutamate) in m-cresol, the moduli decrease with increasing rest time (8). Figure 3 shows an example of the evolution of  $G''$  after the shear flow has been stopped. The time scale for structural recovery corresponds to the one found with intermittent flow measurements. It is substantially larger than that for the stress relaxation after cessation of flow, satisfying the requirement for thixotropic phenomena. The effect of shear rate and temperature is exactly as discussed for intermittent shear flow. Hence the same structural changes control the time scales of the two measurements.

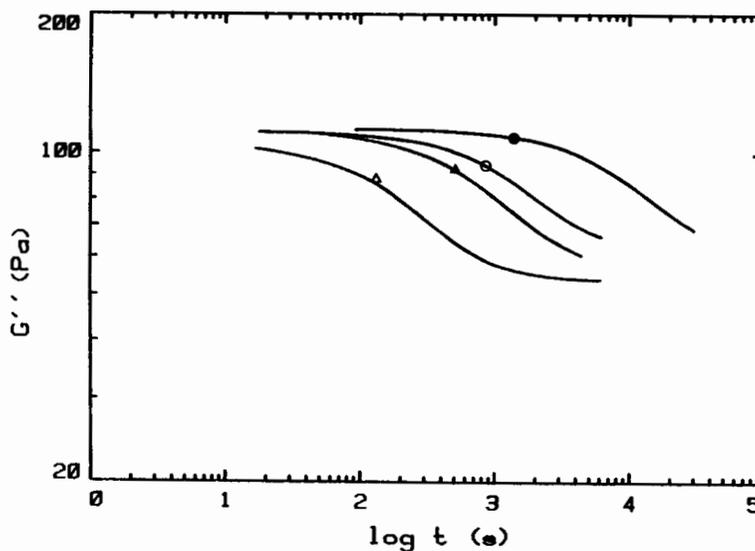


Figure 3: Effect of the preshear rate on the transient moduli after cessation of flow ( $\omega = 10$  rad/s), (preshear rate: ●: 0.01 s<sup>-1</sup>; ○: 0.05 s<sup>-1</sup>; ▲: 0.1 s<sup>-1</sup>; △: 0.5 s<sup>-1</sup>)

In the region of constant viscosity the moduli-time curves for the said PBG sample display an other unusual feature. The curves for the different shear rates all have the same initial and final values, they only differ through the time scale of the time evolution. Available

evidence seems to indicate that the moduli are determined by molecular mechanisms rather than by elastic forces at the edges of the domain (Frank elasticity) (9). In that case the material response will be strongly affected by the average director orientation of the sample. A decrease in moduli would then correspond to an alignment in the flow direction. It has indeed been verified that the molecular alignment in the quasi-Newtonian region is relatively low during shear and independent of shear rate. At rest an increase in orientation in the previous flow direction can be seen (10). Shearing at high shear rates causes a similar orientation in the flow direction. It should be pointed out that this behaviour is not the most general one for LCP's. At higher polymer concentrations the moduli first increase in time and go through a maximum. In liquid crystalline solutions of hydroxypropylcellulose in water the moduli will, after stopping the flow, increase in time. In addition the moduli tend to different final values after shearing at low shear rates than after shearing at high shear rates. In this system the ordering in the direction of the previous flow does not occur and also there seems to be a less good correspondence between moduli and molecular orientation (11).

#### 4. TIME-DEPENDENT RHEO-OPTICAL MEASUREMENTS

As in all thixotropic systems it would be useful to have other than rheological information about the flow-induced changes in microstructure. The defect or domain structure in LCP's, with the corresponding changes in local orientation, will cause some light scattering, if the length of the structural elements is of the right size. SALS measurements on such systems are available and show the expected changes. A suitable structural theory for the interpretation of the data is however still lacking. Even so some suitable information can be derived from scattering experiments. Conservative dichroism turned out to be a particularly suitable rheo-optical technique to study the systems under investigation. Using a frequency of light at which the sample does not absorb, a polarization dependent intensity is recorded for the transmitted light. This is now caused by scattering rather than by absorption. In this manner very fast changes in structure can be detected.

The intermittent shear flow experiment (see figure 1) has been repeated in the rheo-optical device. At each start-up the dichroism describes a transient signal which closely resembles that of the stresses. It can be analysed in a similar fashion. It is found that the damped oscillations in dichroism evolve in a manner which is identical to that of the stresses and

that the same time scales are obtained in the two experiments. The full scattering patterns have also been recorded under different polarization conditions (12). At present no analysis is available for the SALS patterns of LCPs. They seem to agree with microscopic observations under crossed polarizers. The latter indicate the presence of structural features aligned in the flow direction during flow, possibly stretched defects. On the other hand, when the flow stops bands develop, at least at intermediate shear rates, which are perpendicular to the previous flow direction. The kinetics of the band formation at rest have been studied for some LCP's (13). For those in PBG it has been found that the growth rate in the lateral direction does not obey the same dependence on shear rate as did the rheological transients. The rate of lengthwise growth however is proportional to the inverse of the shear rate. A lot of the structural details that can be observed apparently have no immediate effect on the stresses.

## 5. SCALING RELATIONS

Liquid crystals do not have an intrinsic time scale, even if they display viscous and elastic phenomena. Their Frank elasticity requires a length scale. This can be an instrumental length scale (e.g. the dimension of the gap). In the cases discussed above director gradients do not occur over the gap but over the length of the defects or domains. This length scale is not an intrinsic one and is controlled by the flow itself. As indicated by Doi (14) such materials without internal time scale obey specific scaling rules whenever the viscosity is Newtonian. This is the case with some LCP's at intermediate shear rates. It can be proven then that the relative stress evolutions for all jumps of a given ratio of final over initial shear rate will be identical when plotted versus strain. A similar scaling should hold for stress relaxation if plotted versus the product of time multiplied by previous shear rate. Both scalings have been confirmed experimentally. A similar reasoning could be applied for thixotropic materials containing shear-dependent flocs if Brownian motion does not interfere. The basis requirement for quasi-Newtonian behaviour is not easily satisfied and no experimental results have been found on flocculated thixotropic systems that obey this scaling.

## 6. CONCLUSIONS

Lyotropic LCP's are complex viscoelastic materials. They can display slow, flow-induced, structural changes that are much slower than the stress relaxation. This results in thixotropic behaviour. Intermittent shear flow and dynamic moduli after cessation can be used to study this behaviour. The slow structural changes can be attributed to the presence of defects or domains. Their evolution has been followed by means of a rheo-optical technique, conservative dichroism during intermittent shear flow. The rheo-optical results are identical with the rheological ones. Contrary to the case of thixotropic dispersions the structural "recovery" at rest after cessation of flow in LCP's can result in a decrease in moduli. A scaling for systems without intrinsic time scale, which does not apply to ordinary thixotropic systems turns out to be applicable for LCP's.

## 7. LITERATURE

1. de Gennes, P.G., *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1974.
2. Onogi, S. and Asada, T. in: *Rheology*, Astarita et al; (Eds.), Plenum Press, New York, 1980, p. 127.
3. Kiss, G. and Porter, R.S., *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 65, 193, 1978.
4. Marrucci, G. and Maffettone, P.L., *Macromolecules*, 22, 4076, 1989.
5. Maffettone, P.L., Marrucci, G., Mortier, M., Moldenaers, P. and Mewis, J., *J. Chem. Phys.*, 100, 7736, 1994.
6. Moldenaers, P., Mortier, M. and Mewis, J., *Chem. Eng. Sci.*, 49, 699, 1994.
7. Larson, R.G. and Mead, D.W., *J. Rheol.*, 33, 1251, 1989.
8. Moldenaers, P. and Mewis, J., *J. Rheol.*, 30, 567, 1986.
9. Moldenaers, P., and Mewis, J., *J. Rheol.*, 37, 367, 1993.
10. Hongladarom, K. and Burghardt, W.R., *Macromolecules*, 26, 785, 1993.
11. Hongladarom, K., Secakusuma, V. and Burghardt, W.R., *J. Rheol.* 38, 1473, 1994.
12. Takebe, T., Hashimoto, T., Ernst, B., Navard, P. and Stein, R., *J. Chem. Phys.*, 92, 1386, 1990.
13. Vermant, J., Moldenaers, P., Picken, S.J. and Mewis, J., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 53, 1, 1994.
14. Doi, M. and Chen, D., *J. Chem. Phys.*, 90, 5271, 1989.

## ***CORRECTIONS DES EFFETS LIES A L'INERTIE DU RHEOMETRE DANS LE CAS DES FLUIDES VISCOELASTIQUES NON LINEAIRES.***

**Imane TALBI, Daniel QUEMADA et Christophe BARAVIAN.**  
Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique.  
CNRS URA 343 - Université Paris VII.  
2 place Jussieu - 75005 PARIS.

### **RESUME**

La mise en évidence de la thixotropie exige souvent des mesures effectuées pendant de courtes durées. Dans le cas des fluides de faible ou moyenne viscosité, l'inertie de l'instrument de mesure peut alors produire des effets parasites sur la mesure de la viscosité du fluide étudié. Pour évaluer l'importance de ces effets et tenter de les corriger, nous nous sommes intéressés aux systèmes de Couette constitués de "cylindres coaxiaux", et aux rhéomètres à contrainte imposée. Pour une huile newtonienne étalon une dépendance de la viscosité en fonction du temps de mesure a été observée. La correction de ces données a été effectuée à l'aide d'un paramètre,  $\alpha$ , lui même fonction du moment d'inertie du système en rotation. Des exemples d'application de cette correction sont donnés, et permettent la détermination de la thixotropie d'une suspension de latex, d'une émulsion de bitume et d'une solution de polymère.

### **I. INTRODUCTION**

Certains fluides industriels complexes tels que les peintures, les pâtes à papier, ... ont un comportement rhéologique thixotrope, ce comportement apparaissant d'autant plus important que les temps de mesure sont courts. Les rhéomètres qui sont utilisés pour mettre en évidence ce comportement thixotrope sont généralement des viscosimètres rotatifs de type Couette.

Pour ce type de rhéomètres, l'inertie de l'instrument de mesure peut produire des effets parasites sur la mesure de viscosité du fluide étudié. Ces effets seront d'autant plus importants que le temps de mesure sera court. Ce qui signifie que dans le cas des fluides cités la caractérisation de leur comportement thixotrope peut devenir impossible si l'erreur due à l'inertie du système de mesure n'est pas corrigée.

Ces "effets parasites" apparaissent de manière tout à fait remarquable sur des fluides étalons (par exemple des huiles newtoniennes) pour lesquels la mesure donne un rhéogramme non newtonien, avec une boucle d'hystérésis qui est de moins en moins importante quand le temps de mesure augmente. La correction de ces effets a déjà été proposée<sup>1,2</sup> pour une géométrie de mesure Plan-Cône.

Dans le cas d'une géométrie hybride (Cylindres Coaxiaux, le cylindre intérieur ayant une extrémité conique), souvent utilisée pour la caractérisation du comportement rhéologique des fluides de moyenne viscosité, cette correction doit être modifiée. Le présent travail présente cette correction modifiée et les résultats de son application à des systèmes thixotropes, qui montrent l'importance de la prise en compte de ces "effets parasites".

## II. PARTIE THEORIQUE

Lorsqu'on applique un couple "T" à un mobile immergé dans un fluide visqueux, donc soumis de la part du milieu à un couple visqueux résistant "T<sub>V</sub>", le couple nécessaire "I ω̇" associé au taux de variation de la vitesse angulaire "ω" du mobile est donné par l'équation du mouvement de la partie mobile du rhéomètre :

$$I \dot{\omega} = T - T_V \quad (1)$$

I en étant le moment d'inertie.

Ces couples et la vitesse ω sont reliés aux contraintes σ et σ<sub>V</sub> et au gradient de vitesse γ̇ par l'intermédiaire de facteurs géométriques :

$$\frac{\sigma}{T} = \frac{\sigma_V}{T} = F_c \quad (2)$$

et 
$$\frac{\dot{\gamma}}{\omega} = F_g \quad (3)$$

Puisque σ<sub>V</sub> = η γ̇, la relation entre T<sub>V</sub> et ω peut donc s'écrire :

$$T_V = \frac{\eta \omega}{K} \quad (4)$$

où η est la viscosité apparente du fluide et K une constante caractéristique de la géométrie de mesure :

$$K = \frac{F_c}{F_g} \quad (5)$$

Rappelons<sup>3,4</sup> que pour le système constitué de cylindres coaxiaux de hauteur H, de rayon intérieur R<sub>1</sub> et de rayon extérieur R<sub>2</sub>, la constante K s'écrit :

$$K = \frac{F_c}{F_g} = \frac{(R_2^2 - R_1^2)}{(4 \pi H R_2^2 R_1^2)} \quad (6)$$

tandis que pour le plan-cône de diamètre 2 R<sub>1</sub> et d'angle θ,

$$K = \frac{F_c}{F_g} = \frac{3\theta}{2 \pi R_1^3} \quad (7)$$

La géométrie hybride que nous avons utilisée est constituée d'un système de cylindres coaxiaux dont le cylindre intérieur a une extrémité conique. Dans ce cas la constante K est inconnue car si le calcul pour les cylindres coaxiaux est donné en (eq.6) celui pour la partie conique est différent de celui pour la géométrie plan-cône (eq.7), le sommet du cône étant très éloigné du plan (distance = 4mm).

Cette constante a été approximée par le constructeur à celle de cylindres coaxiaux de hauteur H, mais nous avons pu en effectuer une détermination "expérimentale".

A partir des équations (1), (2) et (3) nous pouvons écrire :

$$\sigma_V = \sigma - K I \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \quad (8)$$

où σ est la contrainte imposée et σ<sub>V</sub> la contrainte corrigée.

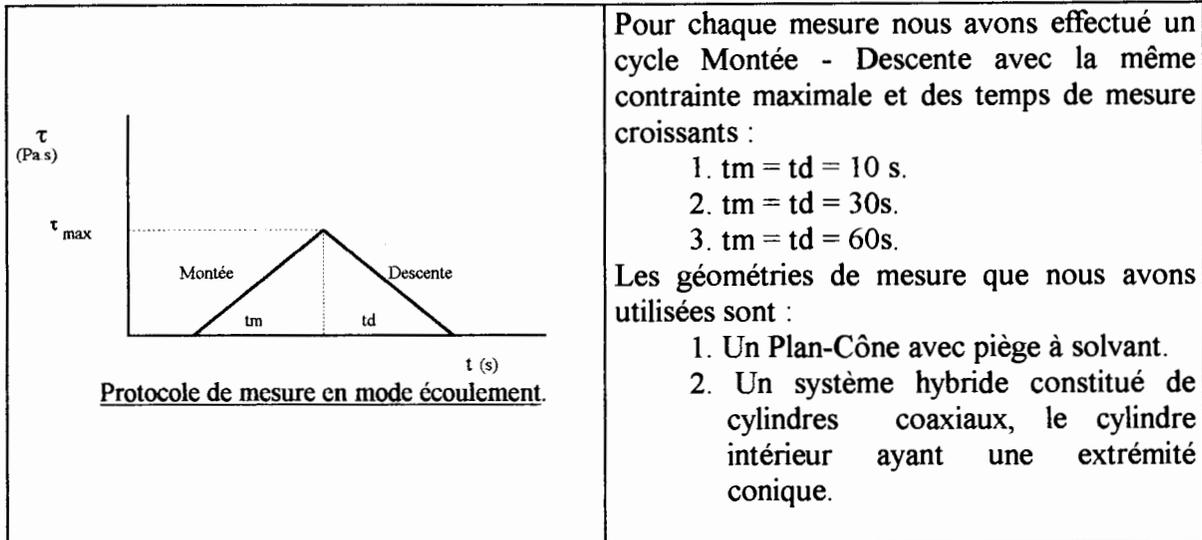
Le gradient de vitesse γ̇ peut être estimé avec une bonne approximation à partir de l'équation (3) en utilisant le facteur de géométrie F<sub>g</sub> pour les cylindres coaxiaux, car le gradient de vitesse dans l'entrefer plan-cône (>> entrefer cylindre-cylindre) peut être négligé.

Une fois la constante K connue, l'expression (8) nous permettra de déterminer la valeur corrigée du couple visqueux T<sub>V</sub>, d'où la contrainte σ<sub>V</sub>.

En pratique nous appliquons une contrainte σ(t) (en fait un couple T(t)) et nous mesurons un gradient de vitesse γ̇(t) (en fait une vitesse ω(t)), la différentiation de γ̇(t) nous donne γ̈(t) d'où la vraie contrainte σ<sub>V</sub>(t) à partir de l'équation (8).

### III. PARTIE EXPERIMENTALE

Les mesures effectuées dans cette étude ont été réalisées sur le rhéomètre à contrainte imposée CarriMed CS100, elles ont porté sur une huile étalon de silicone de viscosité  $\eta = 10.7 \text{ mPa.s}$  à  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le protocole de mesure utilisé est le suivant :



les caractéristiques de ces systèmes de mesure sont reportées sur le tableau suivant :

Tableau n°1 :

Plan-Cône	SYSTEME HYBRIDE	
$2 R = 40 \text{ mm}$ . $\theta = 1^\circ$ . $I = 22.86 \mu\text{Nms}^2$ . $K = 1041.66 \text{ m}^{-3}$ . $\alpha = K \cdot I = 0.0238 \text{ Ns}^2\text{m}^{-2}$ .	cylindres coaxiaux : $R1 = 13.83 \text{ mm}$ . $R2 = 15 \text{ mm}$ . $H = 25.8 \text{ mm}$ . $I = 33.58 \mu\text{Nms}^2$ .	plan-cône : $2 R = 2 R1 = 27.66 \text{ mm}$ . $\theta = 30.44^\circ$ . $K = 2417.54 \text{ m}^{-3}$ . $\alpha = K \cdot I = 0.081 \text{ Ns}^2\text{m}^{-2}$ .

I, dans ce cas, est le moment d'inertie de l'ensemble de la partie tournante du système. Les résultats expérimentaux "contrainte en fonction du gradient de vitesse" pour les deux géométries de mesure sont respectivement représentés sur les figures 1 et 2.

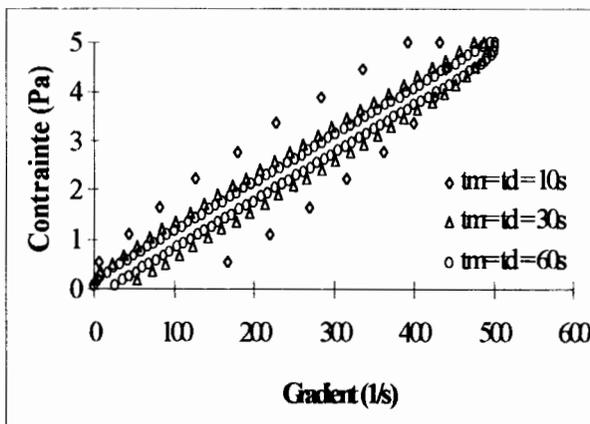


Figure1: Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone ( $10.7 \text{ mPa.s}$ ) dans le cas la géométrie de mesure Cône-Plan.

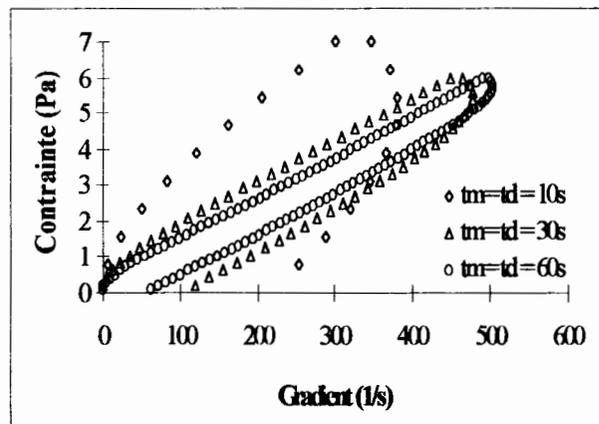


Figure2: Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone ( $10.7 \text{ mPa.s}$ ) dans le cas la géométrie de mesure Hybride.

Pour les deux géométries de mesure, nous constatons une très grande différence entre le comportement non newtonien obtenu et le comportement newtonien attendu. Cette différence est d'autant plus importante que le temps de mesure est court.

En appliquant la méthode développée au paragraphe "II." (cf. équation (8)) nous avons calculé les valeurs corrigées de la contrainte. Dans le cas de la géométrie Plan-Cône ces valeurs sont représentées sur les figures :

- figure 3 pour  $t_m = t_d = 10s$ ,
- figure 4 pour  $t_m = t_d = 30s$ ,
- et figure 5 pour  $t_m = t_d = 60s$ .

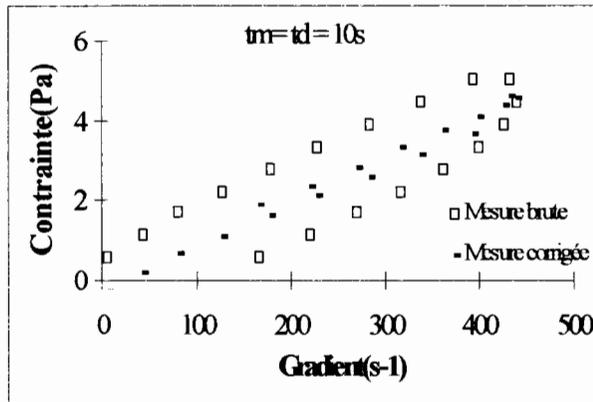


Figure3: Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone (10.7mPa.s) dans le cas de la géométrie de mesure Cône-Plan. Données mesurées et corrigées pour  $t_m = t_d = 10s$ .

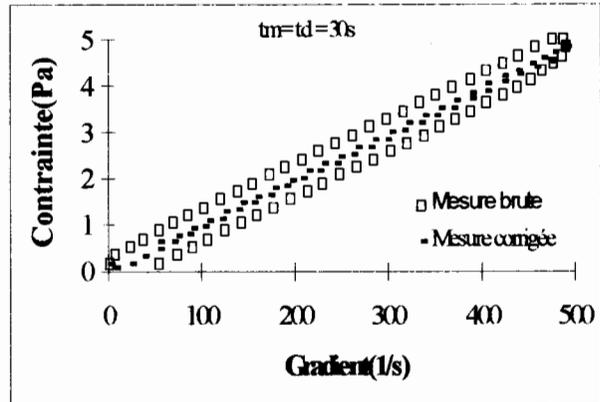


Figure4: Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone (10.7mPa.s) dans le cas de la géométrie de mesure Cône-Plan. Données mesurées et corrigées pour  $t_m = t_d = 30s$ .

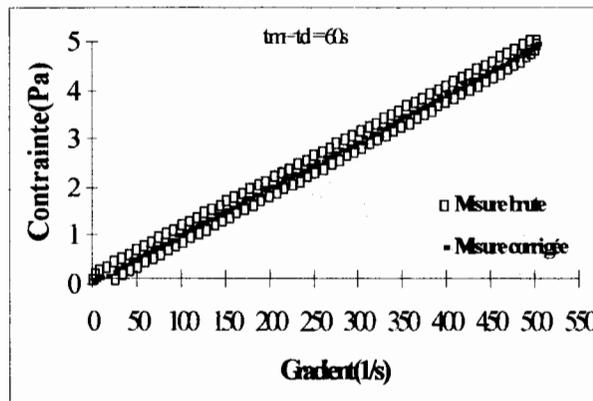


Figure5: Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone (10.7mPa.s) dans le cas de la géométrie de mesure Cône-Plan. Données mesurées et corrigées pour  $t_m = t_d = 60s$ .

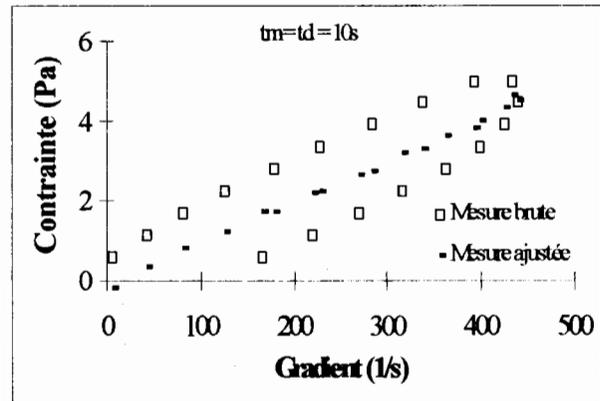


Figure6: Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone (10.7mPa.s) dans le cas de la géométrie de mesure Cône-Plan. Données mesurées et ajustées pour  $t_m = t_d = 10s$ .

Ces figures permettent de voir que la méthode de correction proposée, réduit les erreurs dues aux effets d'inertie de manière acceptable mais non suffisante. C'est à dire que les barres d'erreur, que nous allons prendre en compte dans le cas de mesures sur des fluides non newtoniens thixotropes, seront assez importantes, empêchant une bonne interprétation des résultats obtenus.

Pour essayer de remédier à cette difficulté, nous avons utilisé dans la correction des données expérimentales l'équation (8) réécrite comme suit :

$$\sigma_v = \sigma - \alpha \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \quad (9)$$

pour laquelle nous avons remplacé le produit "K I" par un paramètre d'ajustement  $\alpha$  qui va nous permettre d'améliorer cette correction.

En modifiant le facteur  $\alpha$  (dans ce cas  $\alpha = 0.0238 \text{ N s}^2\text{m}^{-2}$ .) nous avons obtenu un meilleur ajustement pour  $\alpha = 0.021 \text{ N s}^2\text{m}^{-2}$ . Nous avons représenté sur la figure (6) la courbe contrainte en fonction du gradient de vitesse, pour  $t_m = t_d = 10\text{s}$ .

Cette différence entre les deux paramètres pourrait être due aux effets de bords qui existent dans ces géométries et qui ne sont pas pris en compte dans le calcul théorique.

Dans le cas du système hybride nous avons représenté les données mesurées et corrigées, en utilisant le facteur donné par le constructeur, de la contrainte en fonction du gradient de vitesse sur les figures 7, 8 et 9.

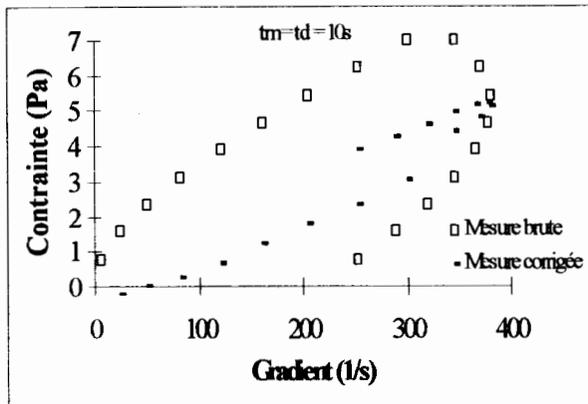


Figure7: Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone ( $10.7\text{mPa.s}$ ) dans le cas de la géométrie de mesure Hybride. Données mesurées et corrigées pour  $t_m = t_d = 10\text{s}$ .

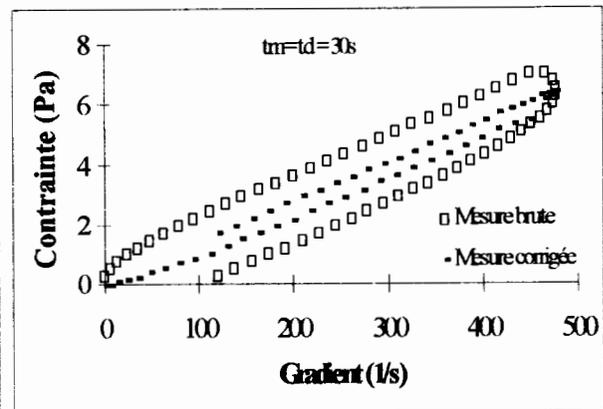


Figure8: Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone ( $10.7\text{mPa.s}$ ) dans le cas de la géométrie de mesure Hybride. Données mesurées et corrigées pour  $t_m = t_d = 30\text{s}$ .

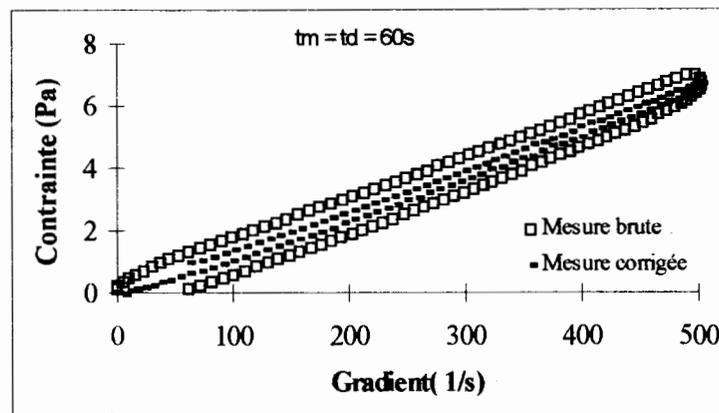


Figure9 : Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone ( $10.7\text{mPa.s}$ ) dans le cas de la géométrie de mesure Hybride. Données mesurées et corrigées pour  $t_m = t_d = 60\text{s}$ .

Les figures 7, 8 et 9 permettent de voir que l'utilisation, dans la méthode de correction, du facteur donné par le constructeur ne permet pas de réduire de manière acceptable le comportement non newtonien de l'huile étalon. De la même façon que pour la géométrie plan-cône nous avons cherché à améliorer cette correction en ajustant le paramètre  $\alpha$  dans l'équation (9). Nous avons trouvé pour les trois temps de mesure, une valeur  $\alpha = 0.061 \text{ N s}^2/\text{m}^2$ .

Les courbes contrainte en fonction du gradient de vitesse correspondant à cet ajustement sont représentées sur les figures 10, 11 et 12.

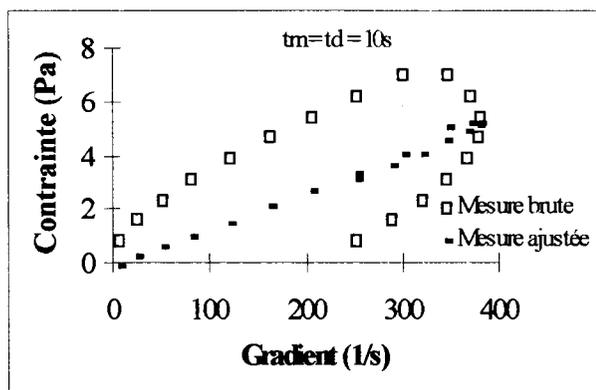


Figure10: Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone (10.7mPa.s) dans le cas de la géométrie de mesure Hybride. Données mesurées et ajustées pour  $t_m = t_d = 10s$ .

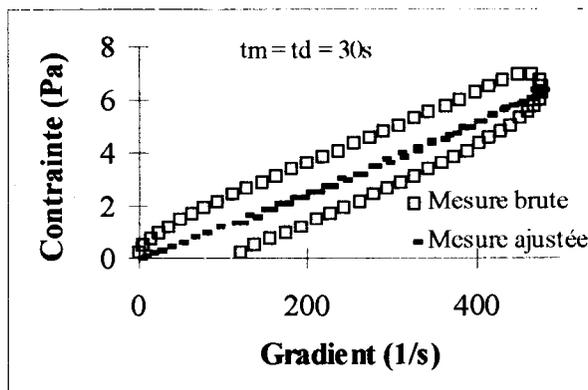


Figure11: Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone (10.7mPa.s) dans le cas de la géométrie de mesure Hybride. Données mesurées et ajustées pour  $t_m = t_d = 30s$ .

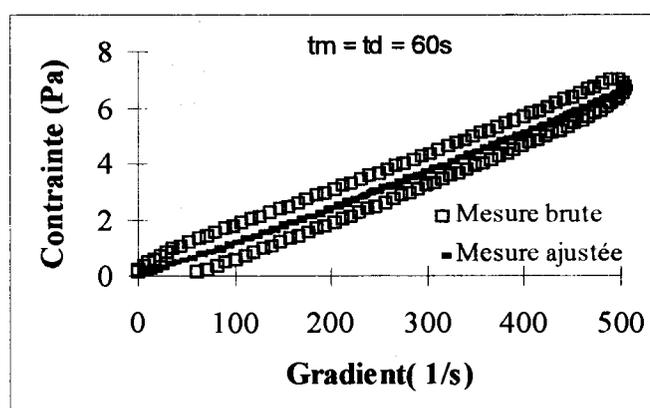


Figure12 : Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone (10.7mPa.s) dans le cas de la géométrie de mesure Hybride. Données mesurées et ajustées pour  $t_m = t_d = 60s$ .

### **Détermination expérimentale du paramètre $\alpha$ :**

Pour effectuer une détermination expérimentale du paramètre  $\alpha$  nous nous sommes placés dans les conditions suivantes :

- utilisation d'huiles étalons,
- mesures de gradient sur des temps très longs et utilisation de très fortes viscosités rendant négligeables les effets d'inertie,
- facteur de gradient de la géométrie hybride  $F_g \equiv$  facteur de gradient des cylindres coaxiaux.

Nous avons donc choisi des huiles étalons de viscosités cinématiques 500cSt et 1000cSt à 25°C, et avons effectué trois paliers de couple pour chaque huile sur des temps de 30min.

Nous avons pu calculer le facteur " $F_c = \sigma/T = \eta \dot{\gamma}/T$ " et donc le facteur " $\alpha = I F_c / F_g$ " que nous avons trouvé égal à 0.05832  $Ns^2m^{-2}$ , valeur très voisine de celle obtenue par ajustement (c'est à dire  $\alpha = 0.061 Ns^2/m^2$ ), et qui donne pratiquement la même correction des données expérimentales (Fig. 13).

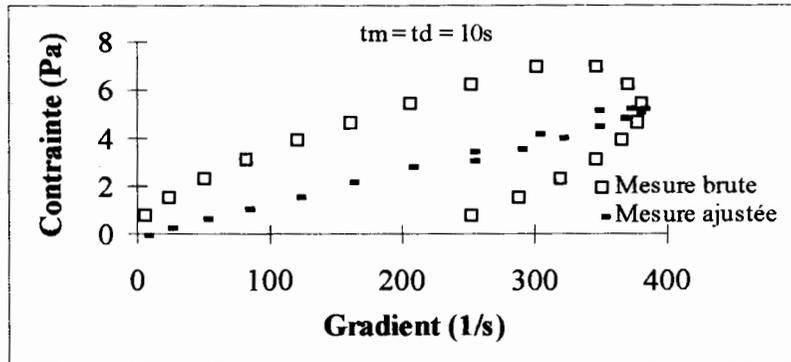


Figure 13 : Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour l'huile de silicone (10.7mPa.s) dans le cas de la géométrie de mesure Hybride. Données mesurées et ajustées pour  $t_m = t_d = 10s$  et  $\alpha = 0.05832 \text{ Ns}^2/\text{m}^2$ .

#### IV. APPLICATION DE LA METHODE POUR LA CORRECTION DES MESURES EFFECTUEES SUR DIFFERENTS FLUIDES COMPLEXES

Une fois déterminé le paramètre  $\alpha$ , nous avons pu corriger des données obtenues pour :

- \* une suspension colloïdale monodisperse de latex polystyrène  
fraction volumique = 0.25, diamètre moyen = 100 nm, densité de charge =  $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .
- \* une émulsion polydisperse de bitume dure  
fraction volumique = 0.65, diamètre moyen = 3300 nm, pénétration du bitume = 211/10 mm.
- \* une solution de polymères IOTA Carraghénane  
0.5 g de Carraghénane dans 100 ml de solution saline à 0.2 M/l (NaCl).

Les résultats, de la contrainte en fonction du gradient de vitesse, mesurés et corrigés pour les trois fluides étudiés sont représentés sur les figures 14, 15 et 16.

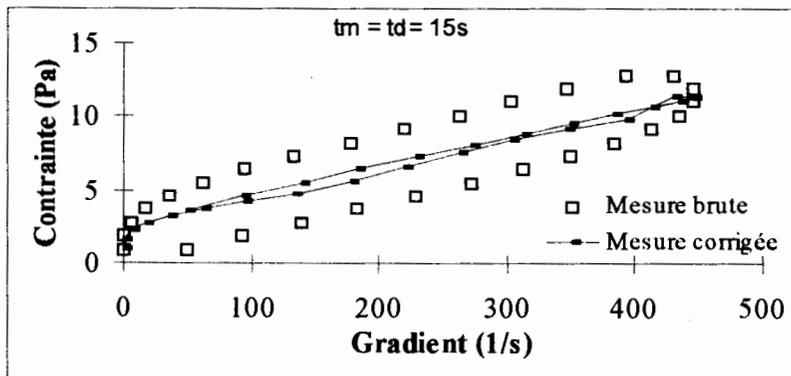


Figure 14 : Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour une suspension colloïdale de latex Polystyrène. Données mesurées et corrigées pour  $t_m = t_d = 15s$ .

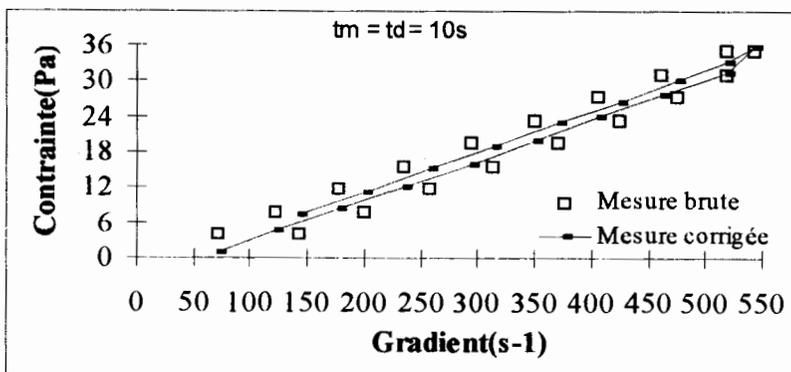


Figure 15 : Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour une émulsion de bitume. Données mesurées et corrigées pour  $t_m = t_d = 10s$

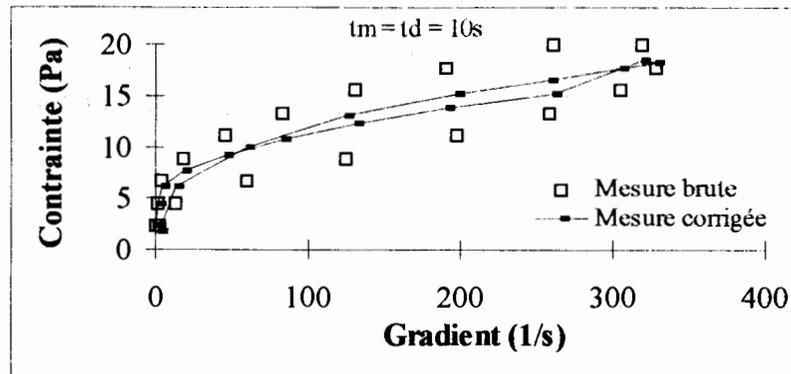


Figure 16 : Contraite en fonction du gradient de vitesse pour une solution de carraghénane. Données mesurées et corrigées pour  $t_m = t_d = 10s$ .

Ces figures permettent de voir qu'après correction des données, il demeure une petite boucle d'hystérésis qui peut être expliquée par un comportement thixotrope de la suspension pour des temps de mesure courts.

## CONCLUSION

Pour un certain nombre de fluides industriels complexes, les changements de structure se font assez rapidement; c'est le cas notamment de ceux pour lesquels on recherche une "reprise" de structure assez rapide. Pour de tels fluides, la caractérisation du comportement thixotrope exigera donc des mesures effectuées sur des temps courts. Cette caractérisation, souvent effectuée à l'aide de viscosimètres rotatifs de type Couette, peut donc être entachée d'erreurs dues à la non prise en compte des effets d'inertie de l'instrument. Une méthode de correction déjà proposée pour la géométrie plan-cône, a été généralisée au cas d'une géométrie hybride de Couette, très utilisée pour mesurer les moyennes viscosités, système pour lequel on ne dispose pas d'une expression théorique de la constante géométrique intervenant dans la correction.

A l'aide d'huiles étalons, nous avons pu déterminer la valeur de cette constante géométrique, et appliquer la méthode de correction à des mesures effectuées sur des fluides industriels, et pu, dans la mesure où il existait, observer le comportement thixotrope de ces fluides.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- /1/ U. Pollice, G. Viggiano, B. Accarino, and R. Santamaria.  
*Rheol. Acta*, **21** (2), 201 - 205 (1982).
- /2/ I. M. Krieger.  
*J. Rheol.*, **34** (4), 471 - 483 (1990).
- /3/ G. Couarraze, et J. L. Grossiord.  
"Initiation à la Rhéologie", 98 - 108, édité par Lavoisier, Paris, 1991.
- /4/ Documentation Carri-Med CS100.

## ESSAIS RHEOMETRIQUES DE CARACTERISATION DE LA THIXOTROPIE DE PRODUITS INDUSTRIELS.

A.TOUGUI , D.SIGLI

Laboratoire de Mécanique et Rhéologie  
Université François Rabelais de Tours  
E.I.T. -BP 407 - 37004 TOURS cedex

### Résumé

Un certain nombre de produits agro-alimentaires présente une variation avec le temps de leur comportement rhéologique à l'écoulement, associé à leur thixotropie et/ou viscoélasticité. Nous présentons dans cette étude les caractéristiques thixotropes d'une suspension (sauce tomate) et d'une émulsion (mayonnaise). Un mode opératoire est proposé, mettant en oeuvre un rhéomètre rotationnel à taux de déformation imposé, et modulable en fonction du temps sur une gamme de six décades de vitesses de cisaillement.

### Introduction

La thixotropie des produits que nous avons testés n'est pas seulement d'un intérêt du point de vue théorique mais aussi expérimental; selon les conditions imposées, les contraintes seuils observées peuvent varier d'une façon très sensible et qui ne peut pas être négligée. La connaissance et la maîtrise du comportement rhéologique d'un produit sont essentielles pour la conception et le contrôle des procédés de fabrication utilisés dans l'industrie agro-alimentaire.

Différents travaux [1] ont montré l'existence de phénomènes liés à la thixotropie pour certains matériaux dont la structure évolue avec le temps pour une contrainte, ou un taux de déformation imposés. Depuis, un certain nombre de travaux ont été menés sur différents produits agro-alimentaires [2, 3].

### Mode opératoire

L'étude d'une sauce tomate (T) et d'une mayonnaise (M) a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre rotationnel Bohlin Vor [4] à taux de déformation imposé sur une gamme de vitesses de cisaillement, ( $4 \cdot 10^{-3}$  à  $3.5 \cdot 10^{+3}$  1/s). Deux systèmes de cylindres coaxiaux avec quatre barres de torsion ont été utilisés afin de couvrir les deux gammes de vitesses de cisaillement. Plusieurs séries d'essais préliminaires ont été effectués pour optimiser la mise en place de l'échantillon et s'assurer de la reproductibilité des essais. Les mesures obtenues ont été réalisées sur des échantillons vierges en les pré-cisillant pendant 2 min à très faible vitesse de cisaillement ( $3 \cdot 10^{-3}$  1/s), suivi d'une période de repos de 10 min avant chaque essai à température ambiante, régulée ( $T = 20^\circ \text{C}$ ).

## Résultats

### *Influence du temps de cisaillement*

Suite à des essais de cisaillement avec (T) à taux constant (en commençant par les vitesses faibles), nous avons constaté une diminution accentuée de la viscosité apparente en fonction du temps, et ce, pour une gamme de vitesses de cisaillement croissante jusqu'à environ 1.5 1/s. Au delà de ce taux de cisaillement, cette diminution de la viscosité évolue en sens inverse. Pour une vitesse de cisaillement égale à 150 1/s, la viscosité reste constante au cours du temps. Pour des vitesses supérieures, elle croît avec le temps. Pour mieux visualiser ce phénomène, nous avons représenté  $\Delta\eta\%$  (au lieu de  $\eta$ ) en fonction du temps pour différentes vitesses de cisaillement (Fig: 1-T).

Par ailleurs, des essais similaires, effectués avec le produit (M), ont permis de constater que la viscosité décroît de façon plus accentuée au cours du temps à taux de cisaillement constant, mais dans une gamme de vitesses de cisaillement plus réduite. Ainsi, pour  $\dot{\gamma} = 3.6.10^{-2}$  1/s, la viscosité décroît de 1200 Pa.s pour devenir presque constante (840 Pa.s). Au-delà de cette vitesse de cisaillement, elle présente un comportement plus ou moins aléatoire pour des taux de cisaillement croissants. Ce phénomène étant illustré par la figure 1-M, où nous avons représenté la variation  $\Delta\eta\%$  (au lieu de  $\eta$ ) en fonction du temps. Pour affiner ces résultats, il nous semble indispensable d'effectuer d'autres essais, avec des taux de cisaillement plus rapprochés.

### *Comportement des matériaux en régime permanent*

Pour mieux comprendre les phénomènes rencontrés et décrits dans le paragraphe précédent, nous avons étudié l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement en imposant d'une part, un temps de cisaillement constant (5s) et, d'autre part, en effectuant des cycles d'hystérésis à différents temps de cisaillement. Les figures (2-T), (3.T) et (2-M) représentent les rhéogrammes respectifs obtenus pour les produits (T) et (M). Nous avons constaté que le matériau (T) est plus sensible à l'histoire de son chargement que le matériau (M); mais ce dernier présente une chute instantanée de la viscosité et de la contrainte de cisaillement au voisinage de 1130 1/s.

## Modélisation

Pour caractériser ces deux produits, nous avons utilisé le modèle de Herschel-Bulkley [5]:

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$$

Ce modèle convient pour les deux produits sur presque toute leur gamme de vitesses de cisaillement. Les figures (2-T) et (2-M) montrent une bonne corrélation entre les courbes expérimentales et théoriques. Les grandeurs caractéristiques obtenues respectivement pour (M) et (T) étant : ( $\tau_0=8.6$  Pa;  $K=122$ ;  $n=0.3$ ; fact.cor=0.99);

$$(\tau_0=39.5$$
 Pa;  $K=54.5$ ;  $n=0.25$ ; f.cor=0.99).

## Conclusion

Ce travail constitue une première approche pour l'étude des phénomènes liés à la thixotropie et/ou viscoélasticité; des essais complémentaires sont en cours afin d'approfondir les résultats de cette étude; notamment des tests sur les mêmes gammes de cisaillement pour des matériaux ayant des viscosités à cisaillement nul de même ordre de grandeur.

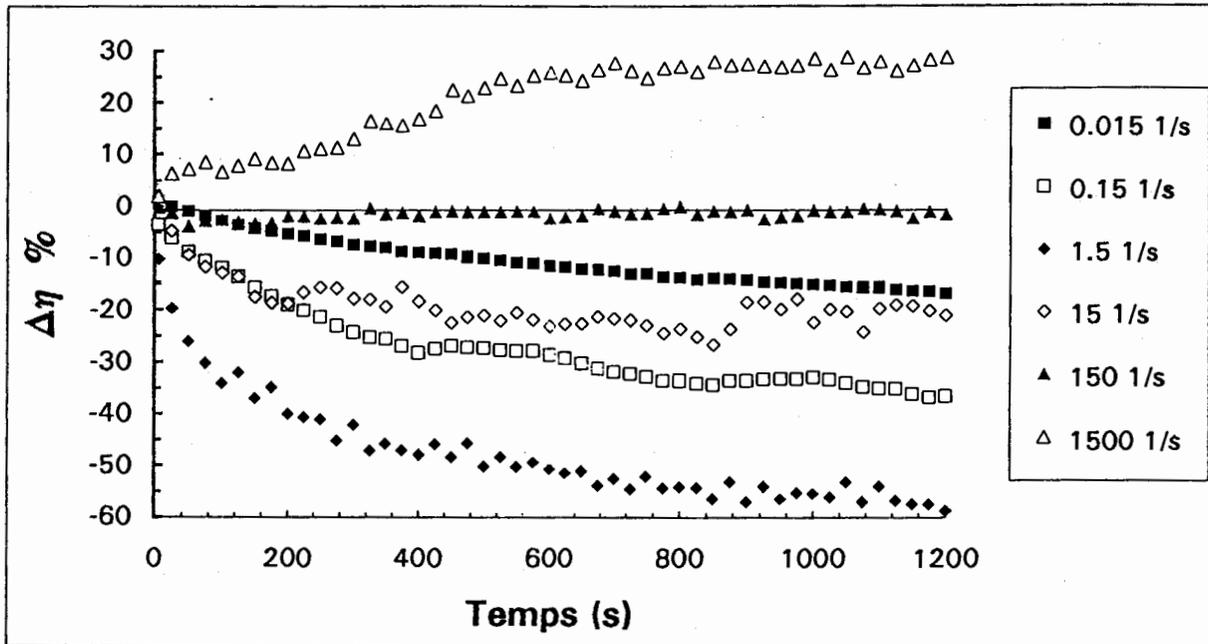


Fig. 1-T : Représentation de la diminution de la viscosité  $\Delta\eta$  % en fonction du temps pour différentes vitesses de cisaillement.

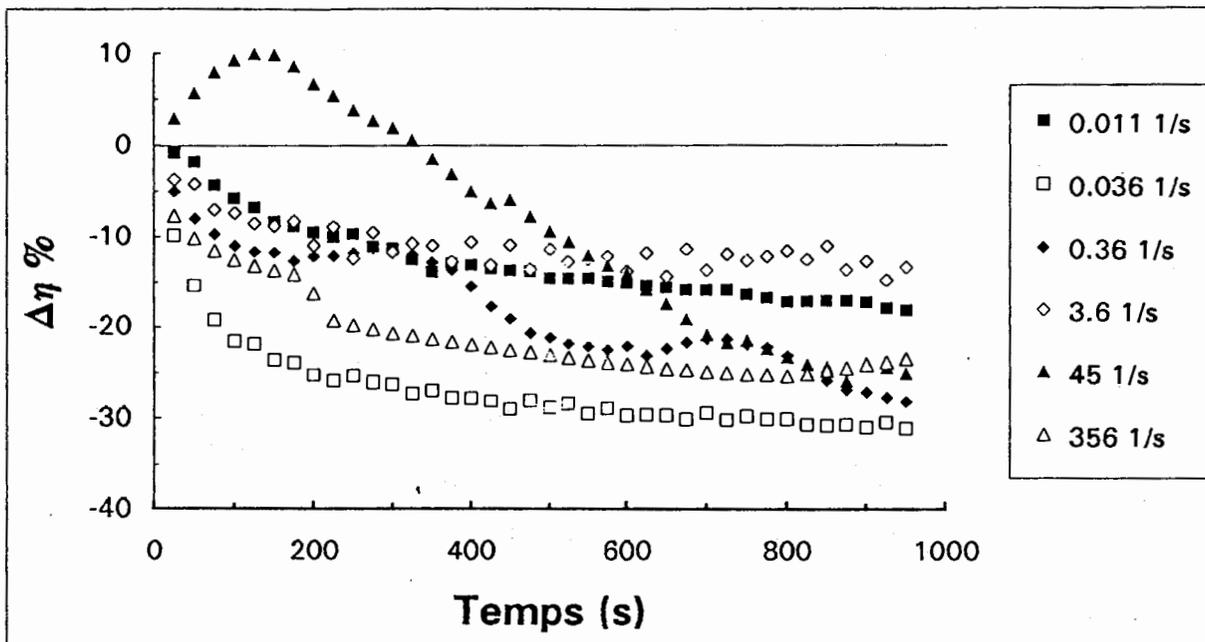


Fig. 1-M : Représentation de la diminution de la viscosité  $\Delta\eta$  % en fonction du temps pour différents temps de cisaillement.

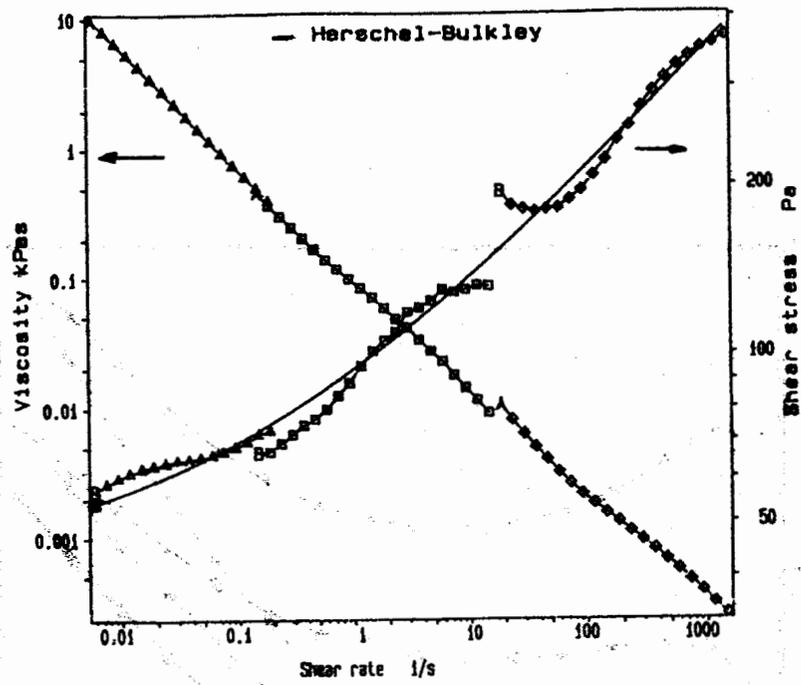


Fig. 2- T : Variation de la viscosité et de la contrainte en fonction de la vitesse du cisaillement.

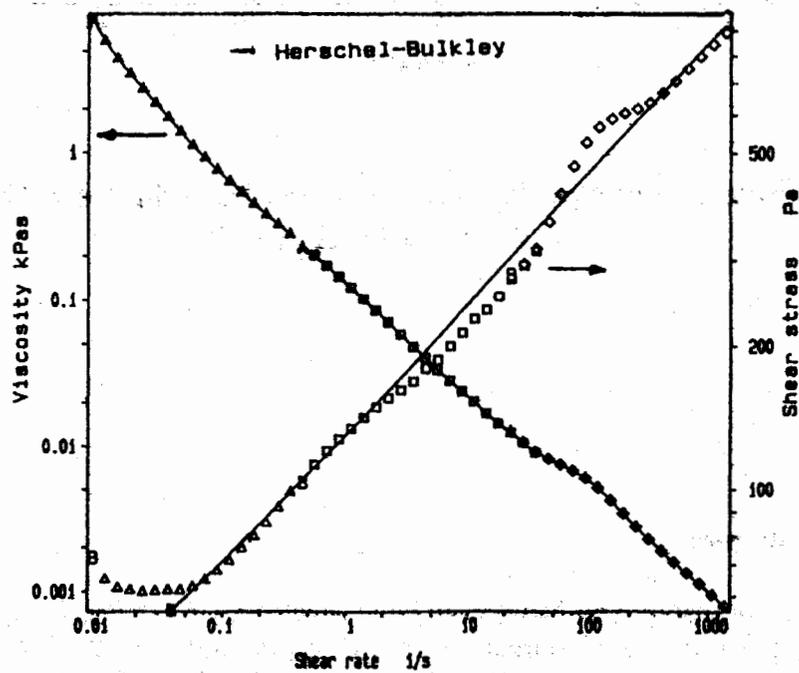


Fig. 2-M : Variation de la viscosité et de la contrainte en fonction de la vitesse du cisaillement.

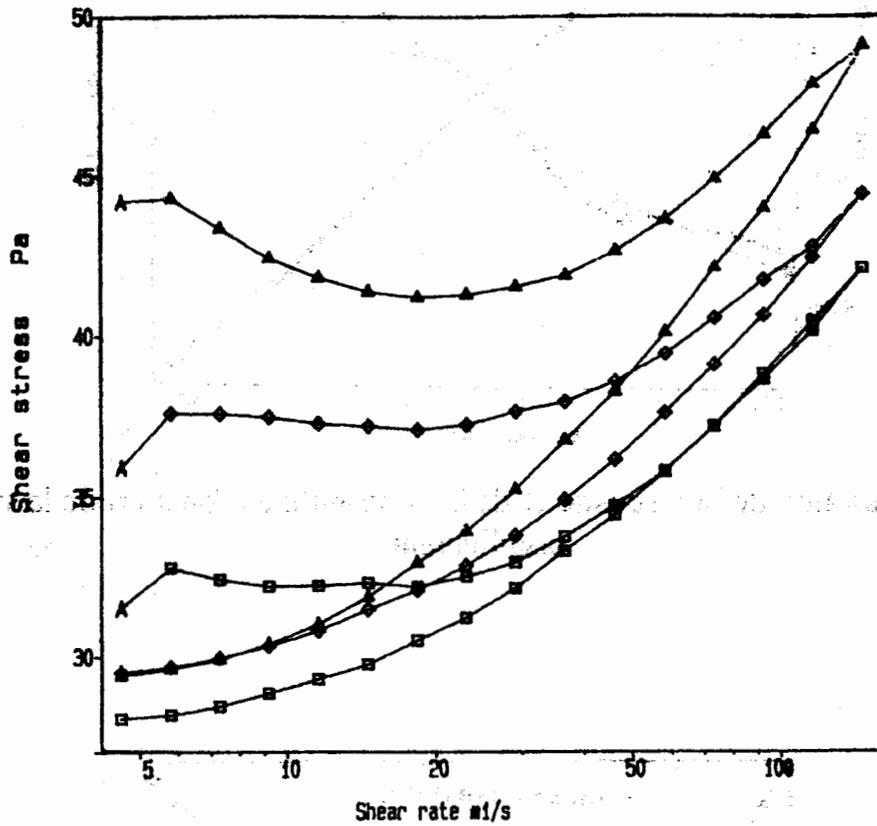


Fig. 3-T : Influence du temps de cisaillement sur l'aire du cycle d'hystérésis.

□ : t=5 s; ◇ : t=10 s; Δ : t=20 s.

#### Notes bibliographiques

- [1] J.MEWIS, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 6 (1979), 1-20,
- [2] C.TIU and D.V.BOGER, *Journal of Texture Studies* 5(1974), 329-338,
- [3] D.DE KEE, R.K.CODE and G.TURCOTTE, *Journal of Rheology* 27 (6) (1983), 581-604,
- [4] L.BOHLIN, *Progress and Trends in Rheology II, Proc. 2nd Conf. European Rheologists, Prague, supplément to Rheol. Acta* 26 (1988),
- [5] G.COARRAZE and J.L.GROSSIORD, *Rheol. Acta* 25 (1986), 494.

## INFLUENCE DE LA THIXOTROPIE DES FLUIDES AGRO-ALIMENTAIRES SUR LES PROCÉDES DE TRANSFORMATION

J.F. MAINGONNAT, T. BENEZECH, J. KOROLCZUK

Institut National de Recherche Agronomique  
Laboratoire de Génie des Procédés et Technologie Alimentaires

### RESUME

Les produits agro-alimentaires présentent au cours de leur transformation des caractéristiques rhéologiques complexes qui évoluent dans le temps. Ces caractéristiques influencent fortement les performances des équipements et la présente communication se propose d'aborder le problème de leur thixotropie.

Dans cette communication nous nous proposons de faire le point sur les travaux entrepris dans le domaine du dimensionnement des équipements traitant des fluides thixotropes en abordant successivement la caractérisation des fluides, leur modélisation, l'étude d'opérations unitaires et l'extrapolation à des unités industrielles. Dans le cas de ce comportement les deux premières étapes ont fait l'objet de nombreux travaux, la troisième n'a été abordée que pour quelques opérations unitaires simples et, à notre connaissance, la quatrième a été peu abordée dans l'agro-alimentaire.

### INTRODUCTION

L'étude de la thixotropie des produits agro-alimentaires présente un intérêt grandissant tant du point de vue de leur appréciation organoleptiques que du point de vue de l'estimation de leur viscosité apparente au cours de la fabrication. Lors de son élaboration, un produit agro-alimentaire est amené à subir des vitesses de cisaillement très différentes en fonction des équipements dans lesquels il est formulé, convoyé, traité thermiquement... La gamme de ces vitesses va de quelques  $s^{-1}$  lors d'un stockage intermédiaire à plusieurs dizaines de milliers dans des échangeurs à plaques ou des pompes. Ces changements de vitesses peuvent être instantanés et donnent aux produits thixotropes l'opportunité de présenter des phénomènes de déstructuration et de restructuration. Par ailleurs, les couples temps/températures auxquels sont soumis ces fluides occasionnent de nombreux changements de comportements rhéologiques (gélification, cuisson, destruction de réseaux...) qui compliquent encore l'évaluation de leur viscosité au cours d'une opération unitaire.

Nous nous proposons de faire le point sur les travaux existant dans la démarche classique qui permet de traiter l'influence du comportement rhéologique des fluides complexes sur le fonctionnement des équipements.

La première étape de cette démarche consiste à caractériser le comportement du produit dans des conditions de vitesses de cisaillement, de durée d'expérimentations et éventuellement de température correspondant au procédé envisagé. La deuxième étape est la description de ces comportements à l'aide de modèles simples et robustes dont les paramètres peuvent être introduits dans les équations permettant le dimensionnement. La troisième réside dans une expérimentation à l'échelle pilote afin de modifier les corrélations entre invariants de

similitude permettant d'extrapoler ces résultats aux équipements industriels; la vérification de ces extrapolations constitue la dernière étape de cette démarche classique en génie des procédés.

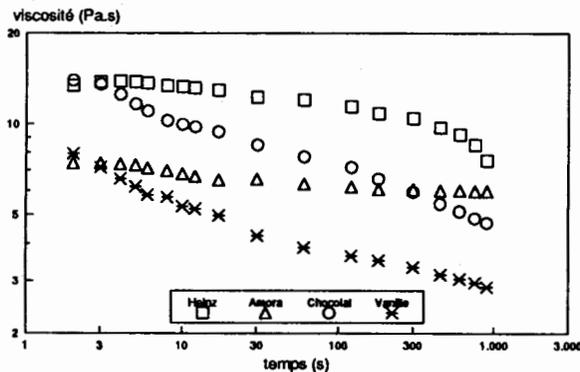
## CARACTERISATION DES FLUIDES AGRO-ALIMENTAIRES THIXOTROPES

Les tests les plus couramment utilisés reposent sur l'étude des réponses à des variations soudaines ou progressives de vitesse de cisaillement ou de contrainte incluant d'éventuelles périodes de repos (MEWIS, 1979; CHENG, 1986; CHENG, 1987). Dans le domaine agro-alimentaire, les plus couramment utilisés sont d'une part les boucles d'hystérésis permettant une analyse essentiellement qualitative (souvent retenue en contrôle de fabrication) et, d'autre part, les chutes de tension après une soudaine augmentation de vitesse de cisaillement. Les tests du type High Shear/Low Shear... (HS/LS/HS...) Ne sont pas souvent utilisés alors qu'ils mettent rapidement en évidence les phénomènes de restructuration et le caractère (ir)réversible des déstructurations.

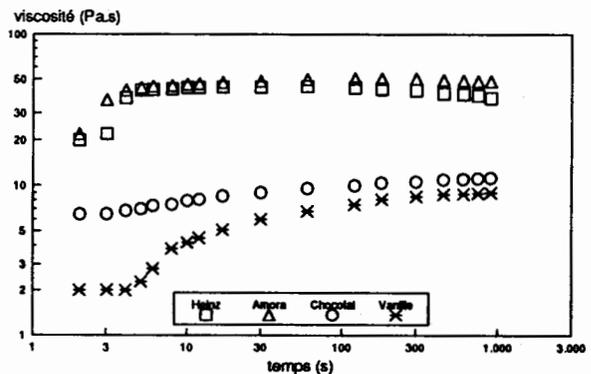
Les principales difficultés de ces caractérisations résident dans la représentativité de l'échantillon analysé, sa mise en place dans le système de mesure, son état de structuration, les phénomènes de glissement ou de synérèse... Ces difficultés sont amplifiées par des caractéristiques propres aux fluides agro-alimentaires : variabilité due aux matières premières, à leur traitement, leur conservation... Une étude complète d'un tel produit peut par conséquent s'avérer longue et fastidieuse.

Les fluides agro-alimentaires thixotropes les plus fréquemment étudiés sont les produits laitiers (HOLCOMB, 1991) et plus particulièrement le yoghourt (BENEZÉCH et MAINGONNAT, 1994) ou les fromages frais (KOROLCZUK, 1993; SANCHEZ et al, 1994). Sans prétendre être exhaustif, nous mentionnerons les travaux concernant la sauce béchamel (MARTINEZ-PADILLA et HARDY, 1988), la mayonnaise, le ketchup et les sauces pour salades (DE KEE et al, 1983), le chocolat (CHEVALLEY, 1975), les amidons (DOUBLIER et al, 1987), les confitures (CARBONELL et al, 1991)...

Ces travaux sur des produits réels font généralement mention de déstructurations, de reprise au repos mais peu de restructuration sous faible cisaillement. A titre d'exemple les deux figures ci-dessous présentent des résultats obtenus au laboratoire sur des produits commercialisés.



*Figure 1 : déstructuration de différents produits à  $\dot{\gamma}=5,38 \text{ s}^{-1}$  après repos; cône 2°, 25 °C; Ketchup Heinz et Amora, crèmes Mont-Blanc vanille et Chocolat*



*Figure 2 : restructuration de différents produits à  $\dot{\gamma}=0,24 \text{ s}^{-1}$  après un cisaillement de  $600 \text{ s}^{-1}$ ; cône 2°, 25 °C; Ketchup Heinz et Amora, crèmes Mont-Blanc vanille et Chocolat*

La figure 1 montre les chutes de viscosité que nous avons observées avec deux ketchups (Heinz et Amora) et deux crèmes Mont-blanc (chocolat et vanille) lors de l'imposition d'une vitesse de cisaillement de  $5,16 \text{ s}^{-1}$  après un repos prolongé (géométrie cône plan  $2^\circ$  d'un rhéomat 30 Contraves à  $25^\circ\text{C}$ ). La figure 2 montre les reprises de viscosité à  $0,24 \text{ s}^{-1}$  après un cisaillement prolongé à  $600 \text{ s}^{-1}$  pour ces mêmes produits (même configuration de viscosimètre et de température que précédemment). Ces restructurations sous cisaillement sont en général relativement peu importantes.

La complexité et la fragilité des fluides réels agro-alimentaires conduisent souvent à travailler avec des fluides modèles plus simples. Les boues rouges et les argiles ont été étudiés par ALESSANDRINI et LAPASIN, 1982. Dans le cadre du groupement scientifique TIFAN, des fluides modèles à base de mélanges de CMC et de silicate d'aluminium (VEEGUM®) ont été étudiés (MAINGONNAT et BENEZECH, 1992). Ces fluides présentent les avantages d'être simples à mettre en oeuvre et d'être réversibles sous faible cisaillement. En revanche, ils ne sont pas transparents. Des propositions concernant une CMC particulière ont été avancées.

### MODELISATION DES COMPORTEMENTS THIXOTROPES A DES FINS DE GENIE DES PROCEDES

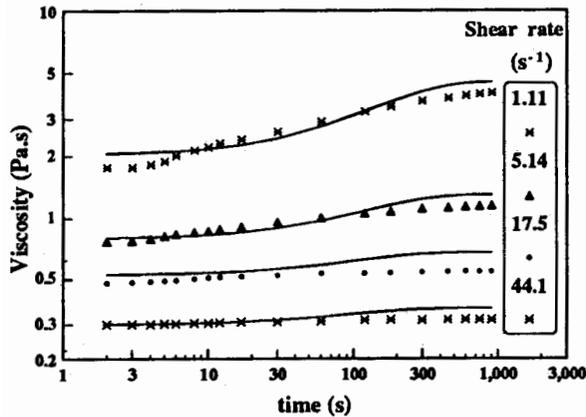
En génie des procédés, les modélisations des comportements physico-chimiques des produits sont naturellement orientées vers leurs utilisations finales en terme de dimensionnement ou de diagnostic de fonctionnement des installations. Dans le domaine du traitement des fluides non-newtoniens, force est de reconnaître que la modélisation des comportements rhéologiques se cantonne à la loi en puissance présentant éventuellement un seuil d'écoulement (DEPLACE et LEULIET, 1994), les indices de structure et de consistance étant utilisés pour généraliser les invariants de similitude. Le modèle de Meter a également été utilisé par KOZICKI et TIU, 1973 pour proposer une généralisation du nombre de Reynolds.

SESTAK et al, 1990 recensent les modèles les plus couramment utilisés. Compte tenu de la réflexion faite ci-dessus, les modèles que nous utilisons consistent à multiplier tout ou partie de la courbe d'écoulement du produit complètement structuré par un paramètre de structure variant entre 0 pour un fluide totalement restructuré et 1 pour l'état initial au repos. Ce paramètre de structure  $\lambda$  est relié au temps par une équation différentielle dans laquelle apparaissent des facteurs traduisant la déstructuration et la restructuration simultanées (équations 1 et 2).

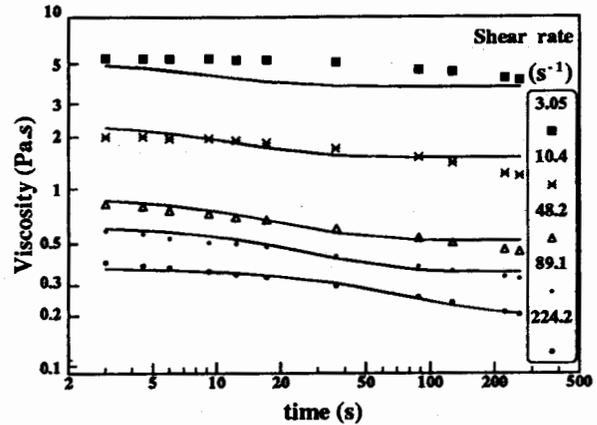
$$\sigma = \sigma_{00} + K_0 \dot{\gamma}^n + \lambda((\sigma_{01} - \sigma_{00}) + (K_1 - K_0) \dot{\gamma}^n) \quad (1)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = (a_0 + b_0 \dot{\gamma}^m) (1 - \lambda)^{\alpha_1} - (c_0 + d_0 \dot{\gamma}^p) \lambda^{\alpha_2} \quad (2)$$

Ce type de modèle a été utilisé entre autres par ALESSANDRINI et al, 1982 pour des solutions d'argile, par LAPASIN et al, 1983 pour des ciments, par BENEZECH et al., 1994 pour des produits modèles (CMC + VEEGUM®) et de la crème Mont-Blanc. L'identification des paramètres du modèle fait appel d'une part à des essais complémentaires à vitesse ou à contrainte imposée et, d'autre part à des outils de régression. En général, pour des vitesses supérieures à une valeur critique, les fluides ne sont plus thixotropes et donc  $\lambda=0$  (ou une valeur faible fixe); ces courbes à l'équilibre fixent  $K_0$  et  $n$ . Le seuil  $\sigma_{01}$  est déterminé en augmentant progressivement la contrainte imposée. Le seuil  $\sigma_{00}$  est déterminé en diminuant soudainement la contrainte imposée après un cisaillement intense.



*Figure 3 : Modélisation de la restructuration d'un mélange VEEGUM® 4% et CMC 2% à l'aide des relations 1 et 2.*



*Figure 4 : Modélisation de la déstructuration d'une crème Mont-Blanc à la vanille à l'aide des relations 1 et 2.*

D'autres modèles consistent à multiplier la loi en puissance par un facteur comprenant des termes de relaxation (MASON et al, 1982).

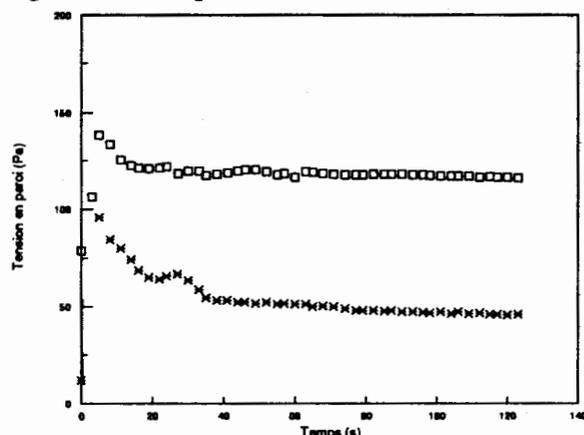
Ces modèles sont délicats à appliquer aux produits agro-alimentaires réels mais fournissent néanmoins des valeurs de viscosités limites en fonction du cisaillement auquel est soumis le produit lors de l'application.

#### ETUDE DES OPERATIONS UNITAIRES

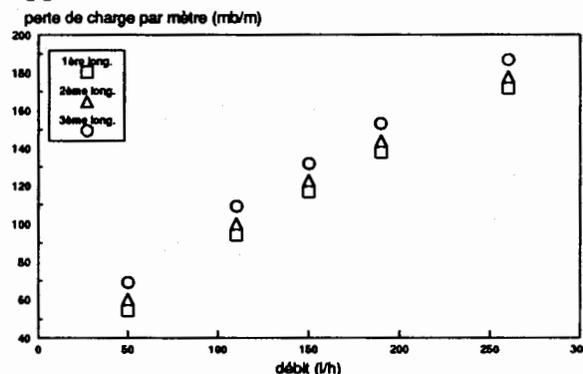
SESTAK et al, 1990 recensent les opérations unitaires étudiées dans le cas des fluides thixotropes.

Dans le cas du démarrage de réseaux contenant du pétrole gélifié (CALBERTON et al, 1974; SESTAK et al, 1987...) on suppose que le paramètre de structure  $\lambda$  est constant sur la section et la longueur du tube et on ne prend en compte que sa dépendance dans le temps pour le seuil d'écoulement et l'indice de consistance. Les solutions proposées sont un peu compliquées dans la mesure où l'équation donnant la perte de charge pour un fluide un seuil est implicite. Les limites de cette approche résident dans ses hypothèses très réductrices: constance du  $\lambda$  et non miscibilité du fluide gélifié et du fluide "pousseur". Dans le cas de la puissance consommée dans une opération d'agitation (EDWARDS et al., 1976; SESTAK et al, 1982...), les auteurs identifient une vitesse de cisaillement apparente en fonction des conditions opératoires et de la géométrie du mobile (par l'intermédiaire du classique  $K_r$ ). La caractérisation à l'aide d'un viscosimètre et la modélisation de la thixotropie sont effectuées à cette vitesse de cisaillement et ils relient ces données de laboratoire à celles obtenues sur un système d'agitation pilote en terme de puissance consommée. Les limites de cette approche tiennent à la complexité des problèmes de mélange lorsque les fluides présentent un seuil d'écoulement ce qui est le cas des fluides thixotropes. En particulier, des cavernes se développent autour des mobiles d'agitation alors que le reste du produit n'est le siège d'aucun mouvement (ELSON et al, 1986). Ces opérations d'agitation-mélange sont très fréquentes dans la préparation des formulations aussi bien dans l'agro-alimentaire que dans la cosmétique et posent de nombreux problèmes.

Dans le cas où plusieurs opérations unitaires s'enchaînent, il faut déterminer l'état structural (la valeur du paramètre  $\lambda$  si l'on garde le modèle décrit ci-dessus) du produit à l'issue de chacune d'entre elles. L'évaluation exacte de la vitesse de cisaillement à laquelle est soumis le produit est évidemment fondamentale pour savoir si l'on va être en présence d'une déstructuration ou d'une restructuration. A titre d'illustration les figures 5 et 6 présentent ces deux situations opposées.



*Figure 5 : Variation de la tension à la paroi dans deux canalisations lors du démarrage à 200 l/h. Diamètre  $16.10^{-3}$  m :  $\dot{\gamma}_w = 225 \text{ s}^{-1}$ . Diamètre  $22.10^{-3}$  m :  $\dot{\gamma}_w = 123 \text{ s}^{-1}$ . VEEGUM® 4% et CMC 2%*



*Figure 6 : Evolution de la perte de charge par mètre dans un tube ( $d=38.10^{-3}$  m) à la sortie d'un échangeur à surface raclée ( $\dot{\gamma}_a = 210 \text{ s}^{-1}$  pour le fluide VEEGUM® 4% et CMC 2%)*

La figure 5 montre l'évolution dans le temps de la perte de charge, traduite en tension à la paroi, dans deux tubes de diamètres différents lors du démarrage d'une installation contenant un mélange VEEGUM® 4% et CMC 2% au repos. Cet essai met clairement en évidence le phénomène de déstructuration que l'on a essayé de rapprocher des résultats de tests rhéologiques.

La figure 6 montre la perte de charge par unité de longueur à la sortie d'un échangeur à surface raclée dans lequel le même mélange VEEGUM® 4% et CMC 2% a subi un cisaillement moyen de  $210 \text{ s}^{-1}$  pendant 90 secondes. Le tube à la sortie a un diamètre de  $38.10^{-3}$  m et le cisaillement à la paroi est de l'ordre de  $5 \text{ s}^{-1}$ . La première longueur correspond au premier mètre après la sortie; la deuxième correspond à 2 mètres après la sortie et la troisième aux 3 mètres après la sortie. Afin de faire des comparaisons, nous avons tracé la perte de charge par unité de longueur. L'augmentation de cette perte de charge d'une longueur à l'autre correspond à la reprise du produit sous un faible cisaillement.

Le modèle décrit par les équations (1) et (2) souligne que la thixotropie peut se manifester aussi bien sur la composante seuil du fluide que sur sa viscosité. Dans le domaine des procédés, l'influence du comportement pseudoplastique des fluides sur les performances thermiques et hydrauliques des équipements a été beaucoup étudiée et des corrélations sont disponibles. Pour le seuil d'écoulement, les problèmes de transfert de quantité de mouvement ont été abordés mais les transferts thermiques n'ont pas fait l'objet de nombreux travaux (NOUAR et al, 1994). Ceci est d'autant plus regrettable que, dans le secteur agro-alimentaire, la thixotropie est presque systématiquement associée à la présence d'un seuil d'écoulement.

Les paragraphes précédents montrent que l'étude des opérations unitaires dans le cas des fluides thixotropes n'a été effectuée qu'en situation isotherme. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude d'opérations unitaires incluant des changements de comportements rhéologiques (thixotropes) liés à la température. Cette approche est difficile mais correspond à une problématique très courante dans les domaines des desserts lactés (lors de leur refroidissement en continu), des crèmes glacées, des émulsions, des fromages fondus lors du krémage, du yoghurt brassé lors de son refroidissement, des crèmes en cosmétique... Ces produits ont un comportement rhéologique qui change dans le temps à température constante et qui change également avec la température. Devant cette complexité il est indispensable de dissocier ces deux dépendances et de trouver des fluides modèles les reproduisant afin d'expérimenter sur des installations pilotes.

Les limites des études menées sur les opérations unitaires font que la quatrième étape consistant à vérifier la pertinence des extrapolations à des installations industrielles n'a pas été abordée à notre connaissance.

## CONCLUSION

Dans le secteur agro-alimentaire, la thixotropie des produits a surtout été étudiée à des fins de caractérisation des produits finis et de leur qualité organoleptiques. Des modèles relativement simples mais performants et qui, moyennant une utilisation raisonnée des outils d'identification des paramètres, peuvent s'avérer robustes, ont été développés. Le seul problème dans ces étapes est le manque de prise en compte de la thermodépendance de ce comportement rhéologique. Cette lacune peut s'expliquer par une vision du problème orientée vers la qualité du produit fini et, peut être, parce que ce type d'étude est délicat et fastidieux.

Dans le domaine des opérations unitaires du génie des procédés, les problèmes de transfert de quantité de mouvement ont été abordés pour le pompage, l'agitation et le démarrage des tests rhéologiques. En revanche, les transferts de chaleur et de matière n'ont pas été suffisamment abordés; un préambule serait une bonne maîtrise de l'influence des seuils d'écoulement sur les performances thermiques et hydrauliques d'équipements complexes tels les échangeurs à plaques, à surface raclée, les cuves d'agitation-mélanges...

Les lacunes concernant ces opérations unitaires sont préoccupantes car nous nous orientons vers une élaboration de plus en plus poussée des produits finis (ou prêts à être rapidement cuisinés) et ces nouveaux produits traités en batch ou en continu présentent des comportements rhéologiques à seuil et très souvent thixotropes.

Une approche pluridisciplinaire semble souhaitable pour combler ces lacunes : caractérisation de la thermodépendance des fluides thixotropes alimentaires réels, mise au point de fluides modèles à des fins d'expérimentation sur pilotes, développement ou généralisation des invariants de similitude utilisés dans le domaine des transferts couplés ou non et, enfin, validation des travaux au niveau d'installations industrielles. Cette approche laisse évidemment une grande place pour des études numériques à l'aide de codes prenant en compte les modèles développés précédemment. Dans cette optique une collaboration entre l'INRA et le CNRS est en train de se mettre en place; par ailleurs, dans le cadre de l'action COST 93 (cuisson industrielle), une initiative est en cours afin de mobiliser nos collègues sur les problèmes de caractérisation et de modélisation.

## BIBLIOGRAPHIE

- ALESSANDRINI A., LAPASIN R., STURZI F., 1982. The kinetics of thixotropic behaviour in clay/kaolin aqueous suspensions. *Chem. eng. Commun.*, **17**, 13-22.
- BENEZECH T. Et MAINGONNAT J.F., 1994. Characterization of the rheological properties of yoghurt - a review. *J. Food Engng*, **21**, 447-472.
- BENEZECH T., LIAGRE S., MAINGONNAT J.F., 1994. Elaboration and rheological characterization of a thixotropic fluid. *Prog Trends Rheol IV. Proceedings IVth European Rheology Congress*, C. Callegos Edt, 253.
- CALBERTON A.J., CHENG D.C.H., WHITTAKER W., 1974. Determination of the rheological properties and start-up pipeline flow characteristics of waxy crude and fuel oils. *Inst. Petrol. Tech. Paper*, IP 74-009.
- CARBONELLE., COSTELLE., DURAN L., 1991. Rheological indices of fruit content in jams; influence of the formulation on time-dependent flow of sheared strawberry and peach jams. *J. Texture Stud.*, **22**, 457-471.
- CHENG D.C. -H, 1986. Yield stress: a time-dependent property and how to measure it. *Rheol. Acta*, **25**, 542-554.
- CHENG D.C. -H, 1987. Thixotropy. *Int. J. Cosmetic Sci.*, **9**, 151-191.
- CHEVALLEY J., 1975. Rheology of chocolate. *J. Texture Stud.*, **6**, 177-196.
- DE KEE D., CODE K., TURCOTTE G., 1983. Flow properties of time-dependent product. *J. Texture Studies*, **27**, 581-604.
- DELPLACE F. Et LEULIET J.C., 1994. Generalized Reynolds number for the flow of power law fluids in cylindrical ducts of arbitrary cross-section. *The Chem. Eng. J.*, In press.
- DOUBLIER J.L., LLAMAS G., LE MEUR M., 1987. A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydr. Polymers*, **7**, 251-275.
- ELSON T.P., CHEESMAN D.J., NIENOW A.W., 1986; X-ray analysis of cavern sizes and mixing performances with fluids possessing a yield stress. *Chem. Eng. Sci.*, **41** (10), 2555-2562.
- EDWARDS M.F., GODFREY J.C., KASHANI M.M., 1976. Power requirements for the mixing of thixotropic liquids. *J. Non-newt. Fluid Mech.*, **1**, 309-322.
- HOLCOMB D.N., 1991. Structure and rheology of dairy products: a compilation of references with subject and author indexes. *Food Structure*, **10**, 45-108.
- KOROLCZUK J., 1993. Flow behaviour of low solid fresh cheeses. *J. Dairy Res.*, **60**, 593-601.
- KOZICKI W., TIU C., 1973. Flow of complex fluids in open or closed conduits, packed beds and porous media. *Can. J. Chem. Engng*, **51**, 359-363.
- LAPASIN R., PAPO A., RAJGELJ S., 1983. The phenomenological description of the behaviour of fresh cement pastes. *Rheol. Acta*, **22**, 410-416.
- MAINGONNAT J.F., BENEZECH T., 1992. Modélisation de la thixotropie d'une solution de carboxyméthylcellulose et de silicate d'aluminium. *Entropie*, **171**? 59-63.
- MARTINEZ-PADILLA L.P., HARDY J., 1988. Quantifying thixotropy of bechamel sauce under constant shear stress and under constant shear conditions. *J. Texture Stud.*, **20**, 71-85.
- MASON P.L., BISTANY K.L., PUOTI M.G., KOKINI J.L., 1982. A new empirical model to simulate transient shear stress growth in semi-solid foods. *J. Food Proc. Engng*, **6**, 219-233.
- MEWIS J., 1979. Thixotropy - a general review. *J. Non-newtonian Fluid Mech*, **6**, 1-20.
- NOUAR C., DEVIENNE R., LÉBOUCHE M., 1994. Convection thermique pour un fluide de Herschel-Bulkley dans la région d'entrée d'une conduite. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **37** (1), 1-12.

- SANCHEZ C., BEAUREGARD J.L., CHASSAGNE M.H., BIMBENET J.J., HARDY J., 1994. Rheological and textural behaviour of double cream cheeses. Part II : Effect of curd cooling rate. *J. Food Engng*, **23**, 595-608.
- SESTAK J., HOUSKA M., ZITNY R., 1982. Mixing of thixotropic fluids. *J. Rheol.*, **26** (5), 459-475.
- SESTAK J., CHARLES M.E., CAWKEWLLS M.G., HOUSKA M., 1987. Start-up of gelled crude oil pipelines. *J. Pipelines*, **6**, 15-24.
- SESTAK J., ZITNY R., HOUSKA M., 1990. Dynamics of thixotropic liquids. *Rozpravy CSVA, Technical Sciences*, **100**, n°1, Acad. Publishers of Czech. Acad. Sci.

# ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE THIXOTROPIE DANS LES SUSPENSIONS CONCENTRÉES DE PARTICULES MINÉRALES

V. COSTIL, J. CHAPPUIS

LAFARGE COPPÉE RECHERCHE  
B.P. 15 - 38291 SAINT QUENTIN FALLAVIER Cedex

## RÉSUMÉ :

Une étude compréhensive des phénomènes de thixotropie a été réalisée sur quelques produits industriels et sur des suspensions modèles présentant des phénomènes de fluidification sous cisaillement partiellement réversibles. Des mesures de contrainte de cisaillement ont été faites à gradient de vitesse constant. La mesure de la vitesse de déstructuration, l'observation de la restructuration ayant lieu pendant divers temps de repos et de la modification du comportement rhéologique en présence de vibrations nous ont permis de proposer une interprétation basée sur la formation, lors de l'agitation, d'agglomérats denses et par conséquent d'une diminution de la concentration de la suspension entre ces agglomérats.

## I INTRODUCTION :

La thixotropie est la propriété qu'ont certains corps de se fluidifier sous agitation et de retrouver (au moins partiellement) leur état initial après un temps de repos suffisant [1,2]. Cette propriété est habituellement mise en évidence par l'existence d'une boucle d'hystérésis dans les rhéogrammes  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , et interprétée comme le passage réversible d'un état structuré à un état déstructuré de la suspension [3].

Comme ces rhéogrammes sont difficiles à exploiter, et pour se rapprocher de la définition de la thixotropie, nous avons choisi d'étudier la décroissance de la contrainte de cisaillement  $\tau$  avec le temps lorsque la suspension est soumise à une vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  constante, décroissance que nous avons pu comparer aux nombreux modèles proposés dans la littérature [4,5,6]. Nous avons également observé la restructuration ayant lieu pendant les périodes de repos et l'influence de vibrations sur le comportement rhéologique de corps thixotropes. Cette étude a été réalisée sur quelques produits industriels (un mortier de réparation, un mortier de modelage, un enduit de jointoiment) et sur des suspensions modèles de silice plus ou moins floculées par des ions calcium.

Toutes ces suspensions contiennent des particules polydisperses, de formes irrégulières et dont la taille est comprise entre 1 et plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ . Pour expliquer l'ensemble des comportements observés, nous proposons une interprétation, basée sur la densification sous écoulement des agglomérats formés lors de la rupture de la structure initiale.

## II MATÉRIAUX ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES :

Les quatre produits étudiés ont les caractéristiques suivantes :

<p><b>Suspension de silice C800 (SIFRACO) dans une solution de <math>\text{CaCl}_2</math> 0,09M.</b></p> <p>Granulométrie : 0,1 à 10 <math>\mu\text{m}</math> moyenne 2,1 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Fraction volumique solide : <math>\Phi_{\text{VS}} = 0,39</math></p>	<p><b>Enduit de jointoiment pour plaques de plâtre</b></p> <p>Granulométrie : 10 à 100 <math>\mu\text{m}</math> moyenne 30 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Composition : principalement carbonate de calcium, résine, divers ajouts</p> <p>Fraction volumique solide : <math>\Phi_{\text{VS}} = 0,40</math></p>
<p><b>Mortier de réparation</b></p> <p>Granulométrie : 0 à 2 mm</p> <p>Composition: liants hydrauliques, sable, adjuvants, fibres synthétiques</p> <p>Fraction volumique solide : <math>\Phi_{\text{VS}} = 0,48</math></p>	<p><b>Mortier de modelage</b></p> <p>Granulométrie : 0 à 800 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Composition : ciments, chaux, sable, additifs minéraux et organiques</p> <p>Fraction volumique solide : <math>\Phi_{\text{VS}} = 0,48</math></p>

Afin que les plus grosses particules ne perturbent pas l'écoulement dans le viscosimètre, les mortiers de réparation et de modelage sont tamisés à 160  $\mu\text{m}$  avant leur gâchage.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à vitesse de cisaillement imposée,

- soit à l'aide d'un corps de mesure à cylindres coaxiaux normalisé MS-DIN 125

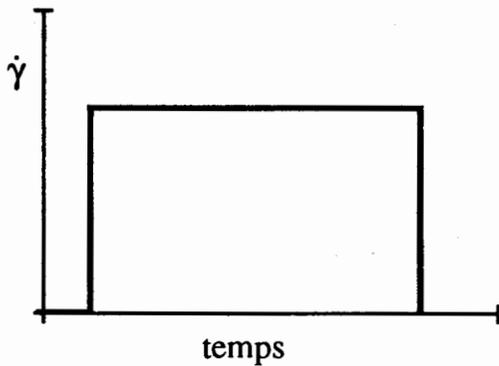
- soit, pour l'étude de l'influence des vibrations, à l'aide d'une pale à quatre ailettes inclinées à  $45^\circ$  dans un cylindre de 48,5 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur fixé à un support pouvant vibrer à une fréquence de 50 Hz et avec une amplitude de 1 mm.

## EXPÉRIENCES EFFECTUÉES :

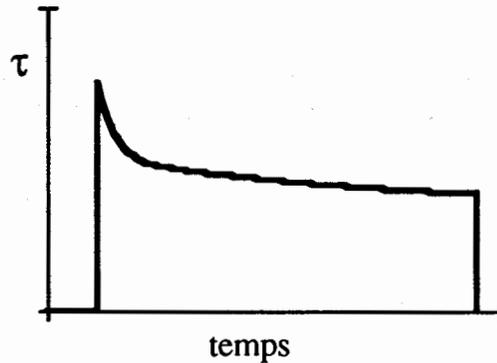
### *Étude de la déstructuration :*

Après sa mise en place, la suspension est laissée au repos pendant 20 min puis soumise à un écoulement de vitesse de cisaillement constante pendant 2 h 30 min.

#### SOLLICITATION



#### REPONSE DU MATERIAU



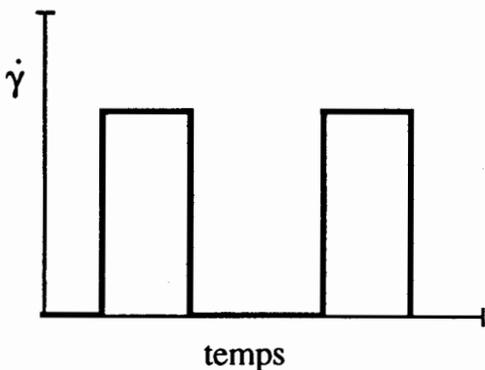
Les vitesses de cisaillement testées sont:

- pour l'enduit de jointoiment :  $1,3 \text{ s}^{-1}$ ,  $13 \text{ s}^{-1}$ ,  $26 \text{ s}^{-1}$ .
- pour les autres suspensions :  $1,3 \text{ s}^{-1}$ ,  $13 \text{ s}^{-1}$ ,  $130 \text{ s}^{-1}$ ,  $968 \text{ s}^{-1}$ .

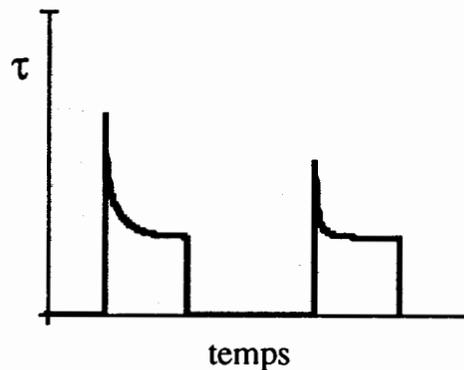
### *Étude de la restructuration :*

Après sa mise en place, la suspension est laissée au repos pendant 20 min puis soumise à un écoulement de vitesse de cisaillement constante pendant 30 min. Elle est alors laissée au repos pendant un temps variable : 5 min, 45 min, et jusqu'à 40 heures pour l'enduit (qui ne pose pas de problème de prise hydraulique). La suspension est ensuite soumise à un nouvel écoulement à vitesse de cisaillement constante pendant 30 min.

#### SOLLICITATION



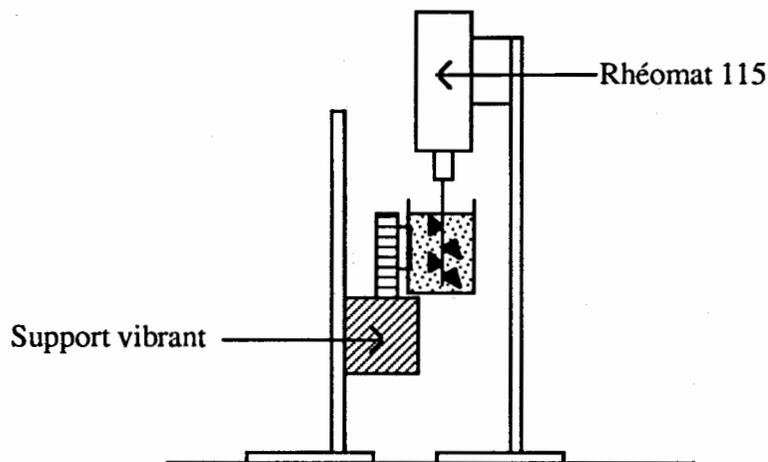
#### REPONSE DU MATERIAU



La restructuration qui a eu lieu pendant le temps de repos est alors estimée en comparant la réponse du matériau pendant le premier créneau, caractéristique de l'état initial de la suspension et la réponse pendant le second créneau, caractéristique de l'état de structure retrouvé.

#### *Étude de l'influence des vibrations :*

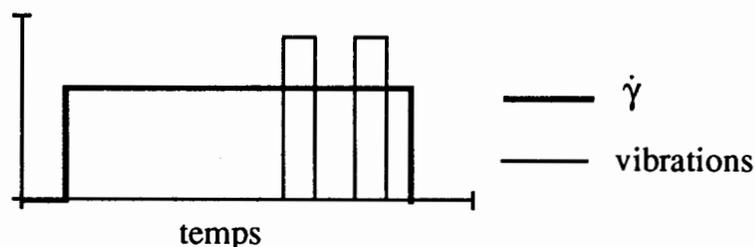
L'utilisation d'une pale à ailettes ne permet plus de connaître  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$  mais suffit pour déterminer qualitativement le comportement rhéologique d'une suspension en mesurant le couple  $C$  nécessaire pour imposer une vitesse de rotation  $\omega$  à la pale. Un tel système permet de caractériser des suspensions contenant de grosses particules et présente l'avantage de ne transmettre que peu de vibrations à la tête de mesure du viscosimètre.



Nous avons étudié l'influence des vibrations sur la rhéologie des suspensions en imposant, avec et sans vibrations, une variation linéaire de la vitesse de rotation (une montée jusqu'à 500 tours/min en 2 min 30 s suivie d'une descente de même durée) et en enregistrant le "rhéogramme"  $C(\omega)$  correspondant.

Nous avons également observé l'influence des vibrations au cours d'un écoulement à vitesse de cisaillement constante, en imposant des courtes périodes de vibration (2 x 30 s) lors d'écoulements à  $\omega = 7 \text{ tr / min}$ .

#### SOLLICITATION :

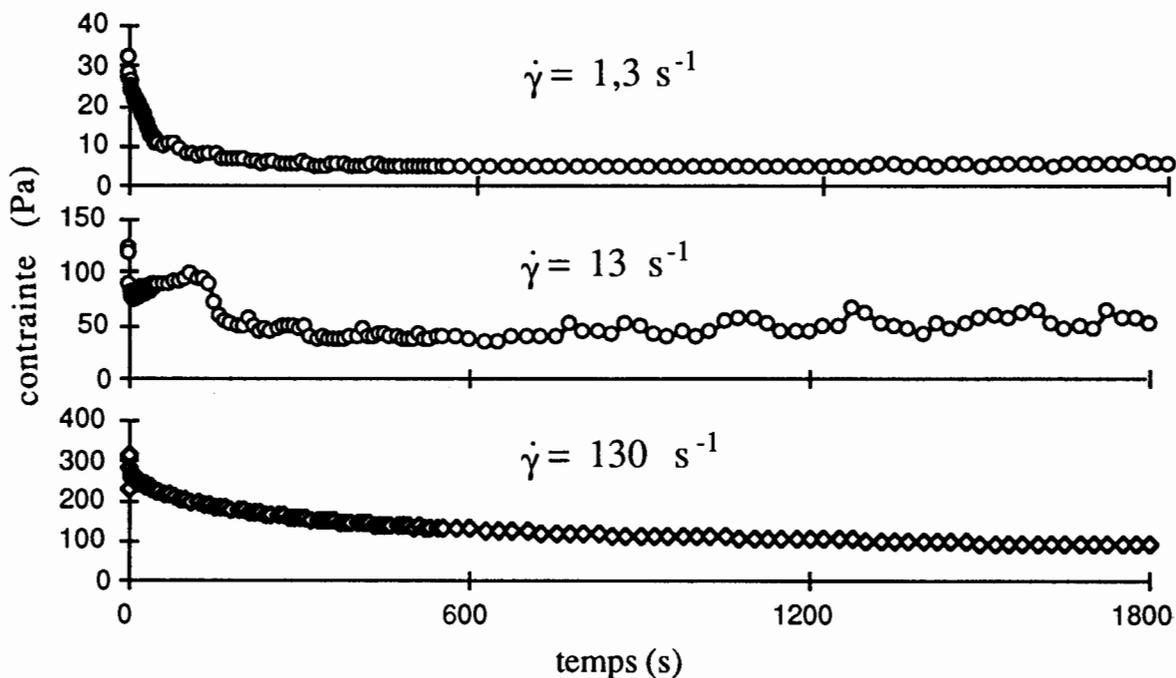


### III RÉSULTATS :

#### -Déstructuration :

Les courbes  $\tau(t)$  obtenues sont parfois très chaotiques. C'est le cas pour les suspensions de C800, quels que soient les paramètres de l'écoulement. Pour les autres suspensions, les courbes irrégulières correspondent à un état instable entre des phénomènes d'écoulement (à fort  $\dot{\gamma}$ ) et des phénomènes de glissement aux parois (à faible  $\dot{\gamma}$ ), phénomènes décrits par A. MAGNIN et J.-M. PIAU [7] et constatés expérimentalement.

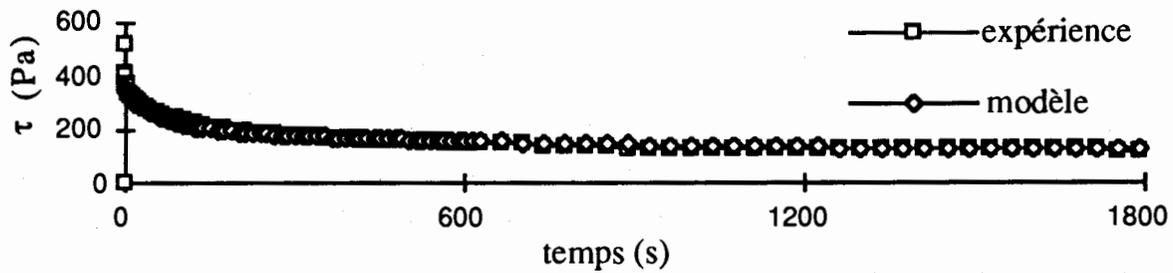
Exemple : déstructuration des suspensions faites à partir du mortier de modelage



Lorsque les courbes correspondent réellement à un écoulement, nous constatons qu'elles peuvent être décrites par une loi du type :  $\tau = \tau_{\infty} + \tau_1 e^{-t/t_1} + \tau_2 e^{-t/t_2}$  (modèle de Vom Berg [4]).

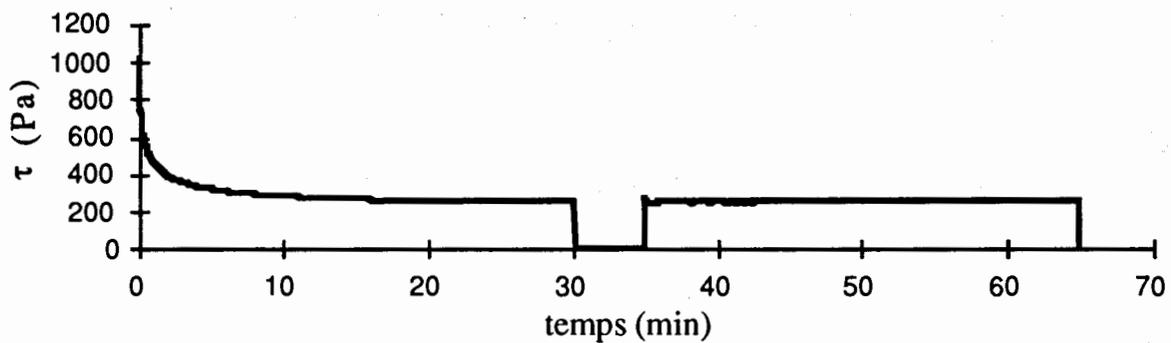
Mortier de modelage	$129 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 66 + 90 e^{-t/95} + 105 e^{-t/1153}$
	$968 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 270 + 545 e^{-t/16} + 200 e^{-t/238}$
Mortier de réparation	$12,9 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 90 + 90 e^{-t/8} + 33 e^{-t/720}$
	$129 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 120 + 148 e^{-t/57} + 90 e^{-t/675}$
	$968 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 174 + 245 e^{-t/23} + 90 e^{-t/400}$
Enduit de jointoiement	$1,29 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 275 + 70 e^{-t/100} + 104 e^{-t/2045}$
	$12,9 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 610 + 200 e^{-t/25} + 100 e^{-t/610}$
	$25,8 \text{ s}^{-1}$	$\tau = 740 + 172 e^{-t/24} + 134 e^{-t/588}$

Exemple:

Mortier de réparation,  $\dot{\gamma}=129 \text{ s}^{-1}$ *-Restructuration :*

Nous constatons que pour des temps de repos de 5 min, la restructuration est toujours très faible.

Exemple:

Mortier de modelage ( $\dot{\gamma}=968 \text{ s}^{-1}$ )

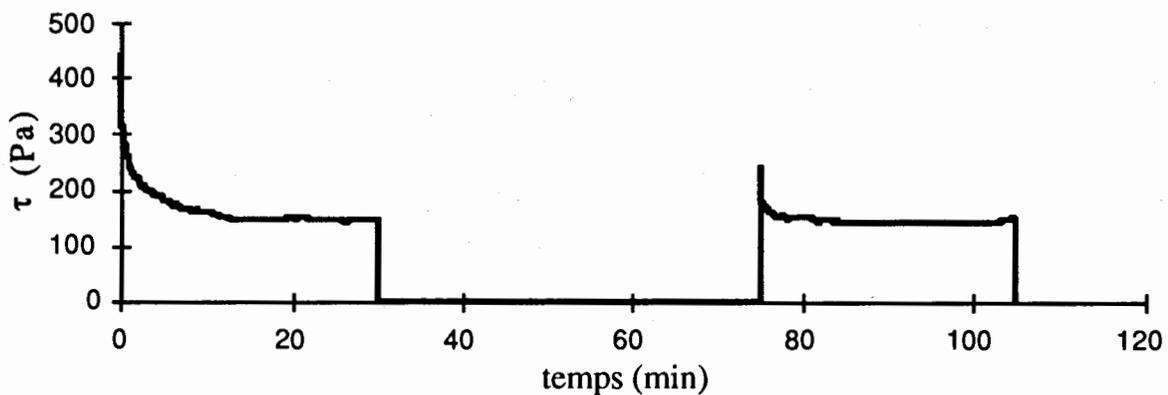
Même pour des temps de repos plus longs, nous ne retrouvons jamais la structure initiale. Après la restructuration, la cinétique de déstructuration est plus rapide que lors de la première sollicitation.

Exemple:

Mortier de réparation ( $\dot{\gamma}=129 \text{ s}^{-1}$ )

$$1^{\text{ère}} \text{ déstructuration} \quad : \tau = 130 + 90 e^{-t/400} + 150 e^{-t/57}$$

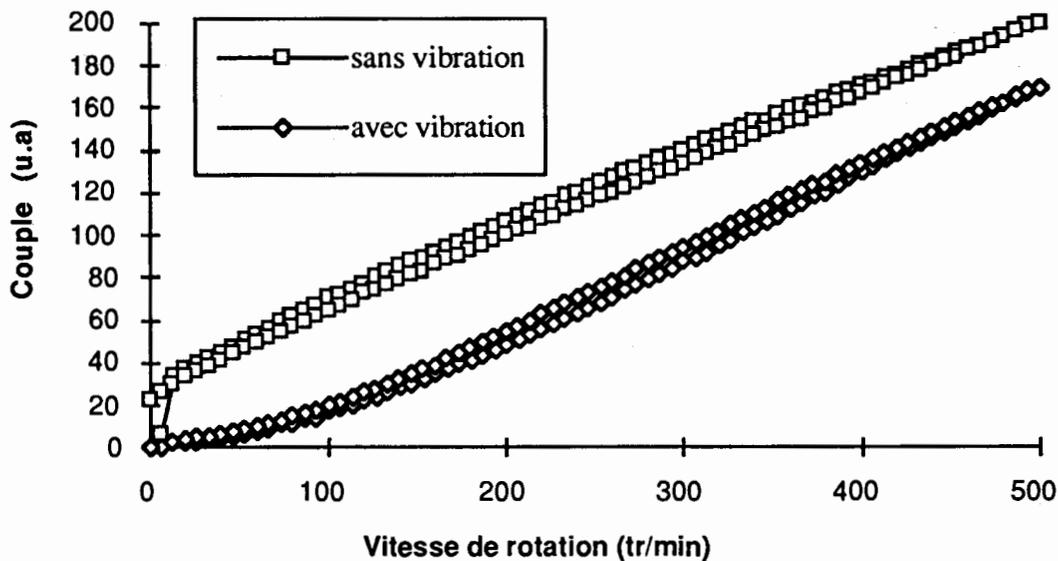
$$2^{\text{ème}} \text{ déstructuration} \quad : \tau = 140 + 40 e^{-t/180} + 90 e^{-t/4}$$



*-Influence des vibrations :*

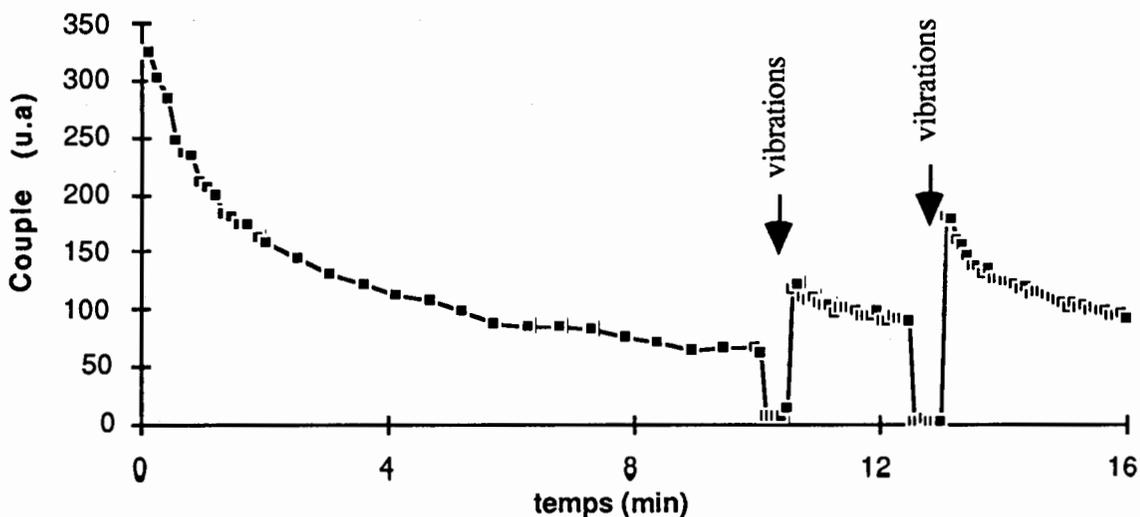
Quel que soit le produit étudié, l'application d'une vibration provoque la disparition du seuil d'écoulement. Par contre, la thixotropie du matériau ne disparaît pas toujours.

Exemple:                   Suspension de Silice C800



Lorsque l'on impose des vibrations au cours d'un écoulement à  $\omega$  constant, on observe immédiatement une très forte chute du couple mesuré. Inversement, dès que l'on arrête les vibrations, le couple retrouve une valeur importante.

Exemple:                   Mortier de modelage ( $\omega = 7$  tr/min)



#### IV INTERPRÉTATION :

Le fait que l'évolution de la contrainte de cisaillement avec le temps puisse être décrite par une somme d'exponentielles décroissantes nous conduit à faire l'hypothèse que la fluidification de la suspension est due à deux phénomènes agissant ensemble, mais avec des vitesses différentes.

La différence entre les temps caractéristiques correspondant à la suspension initiale (1<sup>er</sup> créneau) et ceux correspondant à la suspension après restructuration (2<sup>ème</sup> créneau) montre que la structure qui se reforme au cours du repos est différente de la structure initiale.

De plus, lorsqu'une vibration est appliquée, il se produit une défloculation quasi instantanée de la suspension. Lorsque la vibration est arrêtée (mais que l'écoulement continue) la viscosité de la suspension retrouve immédiatement une valeur élevée. Tout se passe comme si une courte période de vibration sans arrêt de l'écoulement produit une restructuration beaucoup plus importante qu'un long temps de repos.

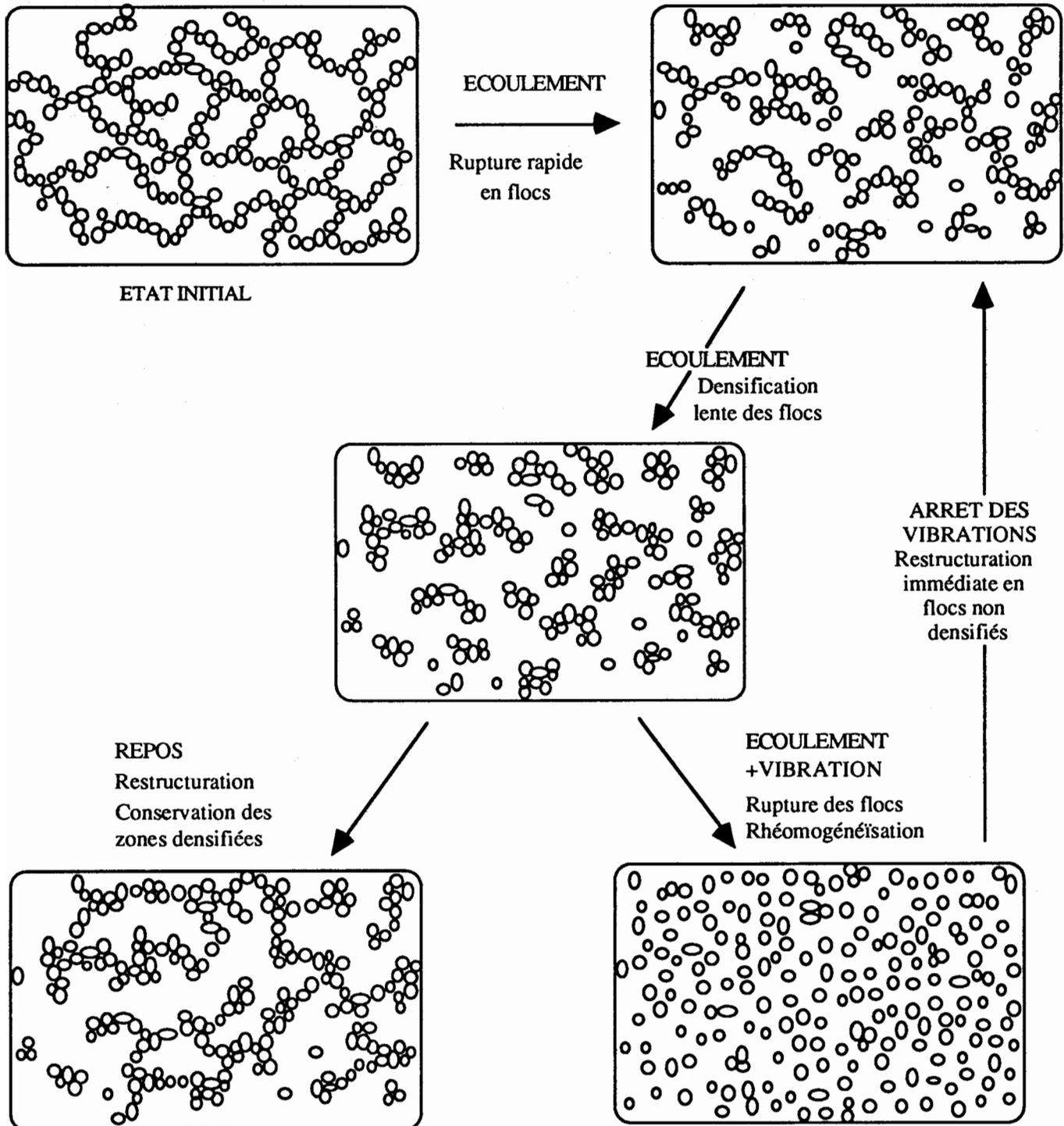
Pour expliquer ces différents comportements, nous pensons que les deux phénomènes causant la diminution de la viscosité sont :

- d'une part la rupture rapide de la structure initiale en floccs,
- d'autre part une densification lente des floccs, les particules au sein des floccs ayant tendance, sous l'effet du cisaillement, à s'entourer d'un maximum de particules voisines.

La conséquence de cette densification est une diminution de la fraction volumique solide de la phase comprise entre les floccs, et c'est cette phase plus fluide qui va le plus influencer la viscosité globale de la suspension. On sait que dans ces domaines de concentrations volumiques, une faible variation de  $\Phi_{vs}$  suffit pour provoquer une forte variation de la viscosité.

Lorsqu'on arrête le cisaillement, l'agitation thermique n'est pas suffisante pour redisperser les agglomérats denses (constitués de particules de dimension très supérieure au micron) et la restructuration ne concerne que les particules contenues dans la phase plus fluide.

Par contre, si la suspension est soumise à une vibration, l'énergie apportée est suffisante pour rompre les forces de cohésion des floccs densifiés. La suspension va se défloculer (au moins partiellement) et se ré-homogénéiser, ce qui provoque une chute très importante de la viscosité. Dès que la vibration cesse, les liens entre les particules se recréent et la suspension retrouve un état proche de son état initial.



## V CONCLUSION :

Cette étude a permis de mieux comprendre les comportements thixotropes des suspensions couramment utilisées dans les métiers du ciment et du béton. On peut noter que ces suspensions ne répondent pas à la définition

prise au sens strict de la thixotropie puisque même si elles se fluidifient sous agitation, elles ne se restructurent pas dans leur état initial mais dans un état différent.

Cette approche sera cependant difficile à traduire quantitativement du fait de la reproductibilité imparfaite des mesures effectuées. Pour remédier à ce problème, il faudrait maintenant étudier l'influence du gaz inclus dans la suspension et ne plus la considérer comme un simple système solide / liquide.

Il serait également particulièrement intéressant d'étudier les différentes techniques de visualisation des agrégats formés.

D'un point de vue industriel, nous pouvons maintenant beaucoup mieux répondre à la grande diversité des attentes liées à la thixotropie, les unes liées à la vitesse de fluidification, les autres à la possibilité de reprise de la suspension et au seuil d'écoulement obtenu après un court repos ou à la suite d'un traitement comportant des vibrations, comme les techniques de mise en forme par vibro-compaction.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

[1] : G. COARRAZE, J.L. GROSSIORD "Initiation à la rhéologie", 2<sup>ème</sup> éd., Technique et Documentation - Lavoisier 1991.

[2] : J. BARON, R. SAUTEREY "Le béton hydraulique", Presses de l'École des Ponts et Chaussées 1982.

[3] : J. MEWIS "Thixotropy - A general review", J. Non Newtonian Fluid Mech, 1979, 6, 1-20.

[4] : C. ATZENI, L. MASSIDA, U. SANNA "Model for the thixotropic behavior of cement pastes", Ind. Eng. Prod. Res. Dev, 1986, 25, 3, 499-504.

[5] : Q.D. NGUYEN, D.V. BOYER "Thixotropic behavior of concentrated bauxite residue suspensions", Rheol Acta, 1985, 24, 427-437.

[6] : D. QUEMADA "A non linear Maxwell model of biofluids : application to normal blood", Biorheology, 1993, 30, 253-265.

[7] : A. MAGNIN et J.-M. PIAU "Rhéométrie des fluides à seuil. Validité et mesure du seuil", Colloque Annuel G.F.R., 1989, 85-92.

V. COSTIL "Étude théorique et approche expérimentale des phénomènes de thixotropie dans les suspensions concentrées de particules minérales", Rapport de D.E.A de Génie des Matériaux, Laboratoire de technologie des surfaces, (dir. : J.M. GEORGES), École Centrale de Lyon, 1994.

## ***ETUDE DES CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DES EMULSIONS DE BITUME***

**Yves MAURICE, Imane TALBI, Daniel QUEMADA et Patrice FLAUD**

Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique

CNRS URA 343 - Université Paris VII

2 Place Jussieu - 75005 PARIS

**Jean-Eric POIRIER**

Laboratoire Central de Recherche COLAS

3 rue Enrico Fermi - 78190 TRAPPES

### RESUME

Les émulsions de bitume sont des systèmes très complexes dont la viscosité est une des caractéristiques essentielles. Le comportement rhéologique de ces émulsions est encore mal maîtrisé. Il apparaît nécessaire de connaître l'effet de la viscosité du bitume, de la teneur en bitume, de la teneur en émulsifiant et en acide de la phase aqueuse et de la distribution granulométrique de l'émulsion, sur le comportement rhéologique des émulsions de bitume. Les mesures rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (CarriMed CS 100). Une partie de cette étude a porté sur la recherche d'un protocole de mesure reproductible permettant d'obtenir le rhéogramme stationnaire (viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement). Une modélisation de la viscosité stationnaire des émulsions, sous forme de dispersion de gouttelettes sphériques et rigides, est proposée.

### I - INTRODUCTION

L'utilisation et le développement des techniques à froid dans l'industrie routière ont conduit à porter un intérêt toujours plus grand aux émulsions de bitume. Pour progresser dans la formulation et avancer dans la maîtrise des différents comportements, il apparaît indispensable de comprendre certains mécanismes tels que l'évolution de la viscosité sous l'effet du cisaillement, la viscosité étant une des caractéristiques essentielles des émulsions de bitume. De nombreux problèmes observés lors de la fabrication ou de la mise en oeuvre sont liés à une maîtrise imparfaite de ce paramètre, ce qui nous a conduit à étudier les phénomènes qui régissent le comportement rhéologique de ces émulsions. Dans le cadre de cette étude, nous avons donc cherché à mettre en évidence l'influence de paramètres essentiels /1/ /2/ tels que la dureté du bitume, la nature de l'émulsifiant et la concentration en bitume sur le comportement rhéologique de l'émulsion.

Ce travail a consisté, dans un premier temps, à définir un protocole de mesure reproductible et applicable à tous les systèmes, permettant l'obtention de la courbe de viscosité stationnaire. Ce protocole doit être aussi simple que possible pour être utilisé dans des applications de routine. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation rhéologique des émulsions étudiées. Pour ce faire nous avons considéré des modèles rhéologiques structurels pouvant relier le comportement rhéologique aux interactions interparticulaires. Nous avons tenté d'obtenir des informations sur la nature de ces interactions dans le cas des gouttes de bitume.

## II - ETUDE EXPERIMENTALE

### II - I - DESCRIPTION DES PRODUITS ETUDIES

Les systèmes utilisés dans le cadre de cette étude sont des émulsions de bitume, fabriquées par la dispersion du bitume à haute température (environ 140 °C) dans une phase aqueuse ("savon") constituée d'un mélange d'eau, d'acide chlorhydrique et d'émulsifiant. L'émulsifiant, sous forme de sel, se dissocie dans l'eau, en présence d'acide, en un cation contenant la partie lipophile et un anion /3/. Les émulsions (dont les formulations sont données dans le tableau 1) ont été fabriquées au laboratoire central de recherche COLAS (Trappes). Elles ont été préparées à partir de trois savons qui se différencient d'une part par la teneur en acide et en émulsifiant et d'autre part par la nature de l'émulsifiant (DS et EL60)<sup>(1)</sup>. Les teneurs en émulsifiant et en acide sont exprimées en g/Kg d'émulsion. Deux bitumes, de densités égales à 1 et de duretés différentes ayant respectivement 90 dixièmes (bitume 70/100 noté B1) et 211 dixièmes de mm (bitume 180/220 noté B2) de pénétration<sup>(2)</sup> ont été utilisés dans la fabrication des émulsions. Enfin, deux fractions volumiques  $\phi$  correspondant à des formulations usuelles ont été choisies (65 et 69 %)

N° émulsion	type de bitume	type de savon	DS g/Kg	EL60 g/Kg	HCl g/Kg	eau	fraction volumique
E 1	B1	savon 1		1.8	1.6	qsp 350	65 %
E 2	B2	savon 1		1.8	1.6	qsp 350	65 %
E 3	B1	savon 2	2		2	qsp 350	65 %
E 4a	B2	savon 2	2		2	qsp 350	65 %
E 4b	B2	savon 2	2		2	qsp 350	65 %
E 4c	B2	savon 2	2		2	qsp 350	65 %
E 5	B2	savon 3	2		2	qsp 310	69 %
E 6	B1	savon 3	2		2	qsp 310	69 %

tableau 1: formulations des émulsions

<sup>(1)</sup>DS: DINORAM S (N-suif propylène diamine) / EL60: EMULSAMINE L 60 (alkyl amido polyamines). Emulsifiants commercialisés par la société CECA.

<sup>(2)</sup>pénétration: enfoncement d'une aiguille de dimensions normalisées, soumise à une charge de 50 g pendant 5 secondes, dans un échantillon de bitume maintenu à 25 °C.

## II - 2 - MATERIEL

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée CarriMed CS 100 (la géométrie de mesure est de type cylindres coaxiaux).

## II - 3 - PROTOCOLE DE MESURE

Dans le but d'obtenir l'état stationnaire, différents protocoles de mesure ont été testés pour lesquels plusieurs phénomènes (séchage, phénomène de dilatance, sédimentation) ont été pris en compte.

Après un grand nombre d'essais destinés à définir le meilleur protocole de mesure, nous avons fixé les conditions opératoires comme suit:

- chaînage de 7 mesures en montée-descente (balayage en contrainte) avec des temps de montée et de descente de 10 minutes chacun. La valeur de la contrainte maximale varie de 25 à 35 Pa pour les émulsions à  $\phi=65\%$  et de 70 à 120 Pa pour les émulsions à  $\phi=69\%$ . Les temps de montée et de descente ont été définis en fonction de plusieurs critères:

- \* La recherche des conditions de stabilité (superposition de 2 rhéogrammes successifs) et la reproductibilité des mesures.
- \* La nécessité d'éviter les temps trop courts (problème d'inertie du système de mesure) et les temps trop longs (séchage, sédimentation).
- \* L'absence d'hystérésis pour le dernier rhéogramme du chaînage (les mesures sous paliers de contrainte permettront de vérifier si ce rhéogramme est la courbe stationnaire).

Parallèlement à ces cycles visant à atteindre l'état stationnaire, des mesures sous paliers de contrainte ont été effectuées afin de confirmer l'obtention de cet état. Sur toute la gamme de contraintes couverte par les cycles de montée/descente, des mesures sous paliers de contrainte ont été réalisées. La durée du palier a été choisie suffisamment courte pour éviter les problèmes de séchage ou de sédimentation et suffisamment longue pour obtenir la valeur stationnaire de la viscosité (minimum de viscosité). Ces paliers ont été effectués à intervalles réguliers entre la contrainte minimale (5 Pa) et la contrainte maximale (de 25 à 120 Pa suivant les échantillons). Par superposition des points obtenus à partir de ces mesures, sur les rhéogrammes (montée-descente), on confirme l'obtention ou non du rhéogramme stationnaire.

## III - RESULTATS ET DISCUSSION

### III - 1 - ETUDE DES RHEOGRAMMES STATIONNAIRES

Les mesures effectuées à contrainte constante ont permis d'observer une diminution de la viscosité jusqu'à une valeur minimale (valeur stationnaire) pour des temps de l'ordre de 1h à 1h30 suivant les échantillons, suivie, pour des temps plus longs, d'une augmentation de la viscosité (ex: fig III-1). Cette augmentation peut traduire une restructuration du système sous l'effet du cisaillement. Ce phénomène n'étant pas abordé dans le cadre de cette étude, il n'est pas utile de prolonger les mesures au-delà de la valeur minimale de la viscosité. Ces résultats

obtenus à contrainte constante ainsi que les mesures sous écoulement (dernière courbe du chaînage) sont notés sur la figure III-2. Celle-ci nous permet de considérer la dernière courbe de chaque chaînage comme étant la courbe stationnaire.

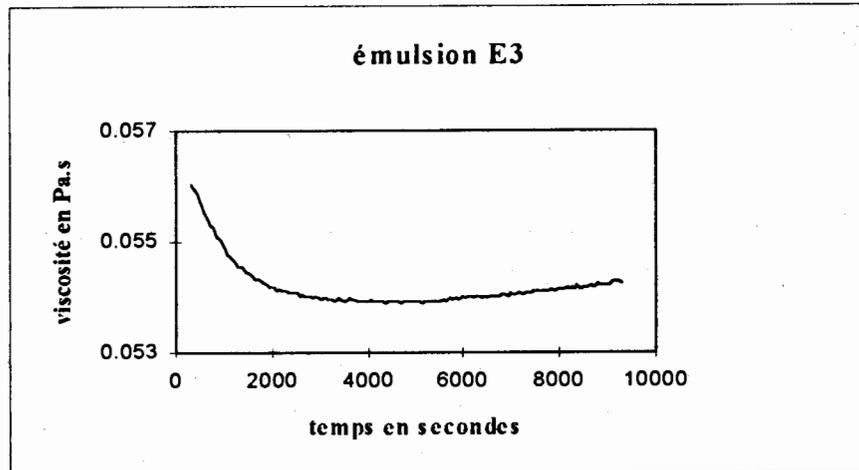


fig III-1: évolution de la viscosité en fonction du temps - émulsion E3

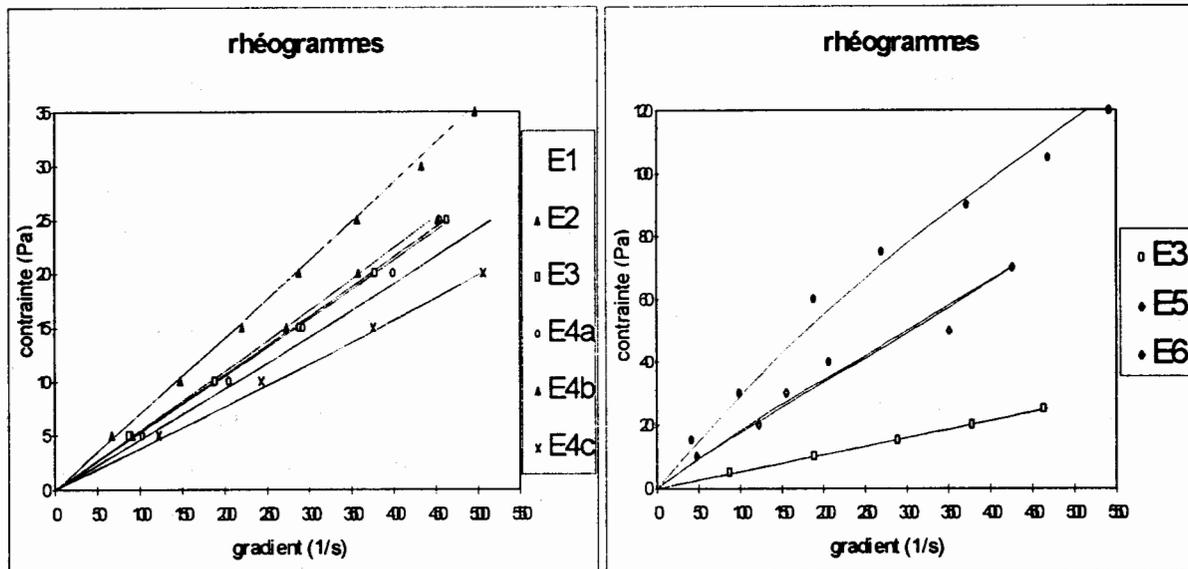


fig. III-2a: dernière courbe du chaînage et valeurs stationnaires.

fig. III-2b: dernière courbe du chaînage et valeurs stationnaires.

Pour les émulsions à 65 % (fig. III-2a), nous avons observé un très bon accord entre la dernière courbe du chaînage et les points de paliers obtenus à contrainte constante, ce qui nous a permis de considérer cette courbe comme le rhéogramme stationnaire. Pour les émulsions à 69 % (fig. III-2b), cet accord est légèrement moins bon mais ne justifie pas néanmoins la remise en cause de la courbe stationnaire. D'une part, les écarts entre les points obtenus sous paliers de contrainte et la courbe supposée stationnaire restent inférieurs aux erreurs de mesure et d'autre part, la position alternée des points sous paliers de contrainte de part et d'autre de cette courbe permet de s'assurer qu'il n'existe pas d'erreurs systématiques.

### III - 2 - INTERPRETATION DES RESULTATS

A partir des mesures effectuées sur les différents systèmes, nous avons tenté d'évaluer l'influence de différents paramètres tels que la viscosité du bitume, la nature de l'émulsifiant ou la fraction volumique, sur la viscosité des émulsions.

#### \* Effet de l'émulsifiant et de la distribution en taille:

Ne pouvant déterminer l'effet isolé de l'émulsifiant, celui-ci ayant une influence sur la distribution granulométrique, nous avons cherché à évaluer l'influence de cette distribution sur la viscosité des émulsions de bitume. Pour ce faire, nous avons travaillé sur trois émulsions de formulations identiques, qui ne se différencient que par leurs distributions granulométriques, différences obtenues par une variation de la vitesse de l'homogénéiseur (c'est-à-dire une variation de la vitesse de cisaillement) lors de la fabrication. Les vitesses de rotation de l'homogénéiseur pour les émulsions E4b et E4c sont égales respectivement à 60 % et 30 % de la vitesse maximale. Toutes les autres émulsions ont été fabriquées à la vitesse de rotation maximale de l'homogénéiseur (100 %). Les distributions granulométriques des émulsions étudiées ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre (CILAS) à diffraction de lumière (mesures effectuées au laboratoire de recherche COLAS) et ont été utilisées pour la détermination du packing (fig. III-3).

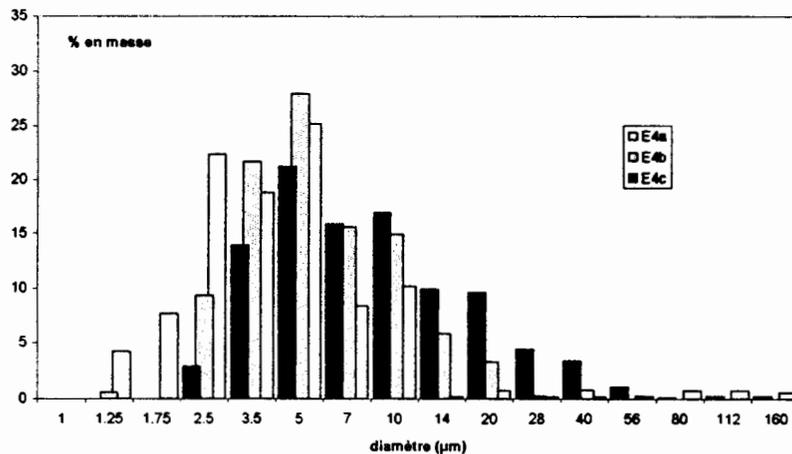


fig. III-3: distributions granulométriques des émulsions E4a, E4b et E4c

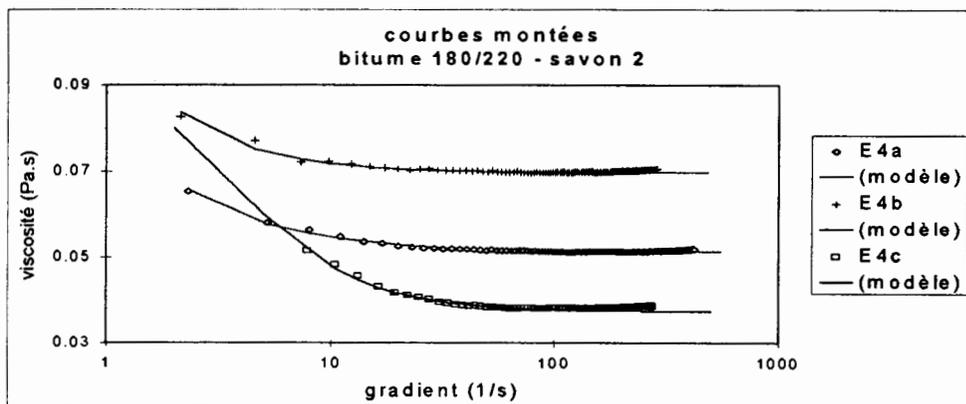


fig. III-4: courbe de viscosité (dernière courbe du chaînage) émulsions E4a, E4b, E4c

Les histogrammes des distributions en taille (III-3) présentent des différences (étalement, queues de distribution,...) dont il faut tenir compte. Ces effets seront pris en compte à travers la fraction de packing maximum  $\phi_M$ , que l'on peut définir comme étant le volume maximum pouvant être occupé par la phase dispersée. La figure III-4 permet de voir que les trois émulsions (E4a, E4b et E4c) présentent des viscosités différentes.

**\* Effet de la dureté du bitume:**

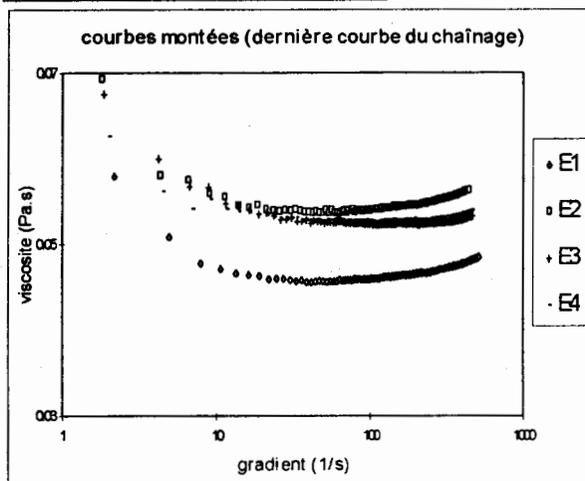


fig. III-5: courbes de viscosité émulsions à 65 %

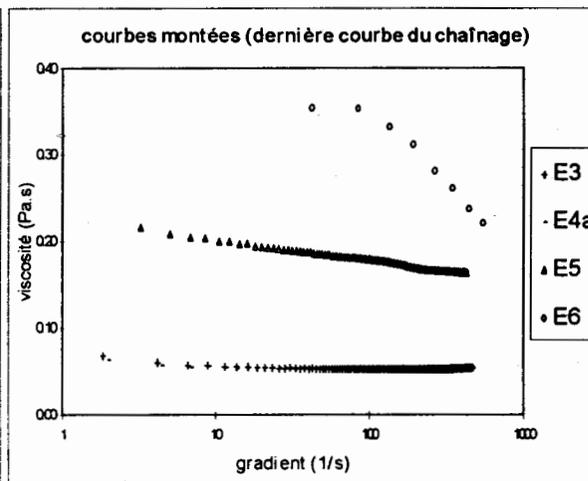


fig. III-6: courbes de viscosité émulsions à 65 % et 69 %

La viscosité du bitume ne semble pas avoir une influence capitale sur la viscosité des émulsions à faible concentration (fig. III-5). Le décalage observé pour la courbe représentative de l'émulsion E1 a été attribué à un manque de stabilité (phénomène de coalescence). Pour les plus fortes concentrations (69 %), la viscosité de l'émulsion sera d'autant plus élevée que la viscosité du bitume de base est elle aussi élevée (fig III-6).

**\* Effet de la fraction volumique:**

La figure III-6 permet de voir que la variation de la fraction volumique a un effet d'autant plus significatif sur la viscosité des émulsions de bitume, que la viscosité du bitume de base est faible. En effet, lorsque l'on passe d'une fraction volumique de 65 % à une fraction volumique de 69 %, la viscosité  $\eta_e$  passe de 0.0508 Pa.s à 0.163 Pa.s pour un bitume B2 (dont la viscosité moyenne à 30 °C est de 7000 Pa.s), alors que, pour les mêmes fractions volumiques, elle passe de 0.0553 à 0.185 Pa.s pour un bitume B1 (dont la viscosité moyenne à 30 °C est de 40000 Pa.s).

## IV - MODELISATION

### IV - 1 - DESCRIPTION DU MODELE

En tenant compte de la différence de viscosité importante entre le fluide suspensé et les gouttes de bitume, on a fait l'hypothèse que les systèmes étudiés pouvaient être considérés comme des dispersions de gouttelettes sphériques et rigides. Celles-ci conservent leur forme

initiale du fait des forces de tension superficielle importantes. Nous avons choisi un modèle rhéologique adapté à ce type de dispersions, dont les paramètres permettent de décrire l'évolution de la structure sous l'effet du cisaillement. Le modèle de QUEMADA /4/ /5/ donne l'expression de la viscosité relative et permet son extension à des dispersions de sphères dures en remplaçant la fraction volumique  $\phi$  par une fraction volumique effective  $\phi_{\text{eff}}$ , fonction du diamètre effectif  $a_{\text{eff}}$ , lui-même proportionnel à l'épaisseur de la double couche. Il s'écrit:

$$\eta_r = \left( 1 - \frac{\phi_{\text{eff}}}{\phi_p} \right)^{-2} \quad \text{[IV-1]}$$

où  $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_f}$ ,  $\eta_f$  étant la viscosité du fluide suspensé

et  $\phi_p$  la fraction de packing maximum dont la variation en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est donnée par la relation:

$$\phi_p^{-1} = \phi_{\infty}^{-1} + \frac{\phi_0^{-1} - \phi_{\infty}^{-1}}{1 + (t_c \dot{\gamma})^p} \quad \text{[IV-2]}$$

avec  $t_c$ : temps caractéristique du système.

et  $p$ : paramètre lié à la polydispersité de la dispersion

Pour la viscosité limite à très fort cisaillement, on écrit:

$$\eta_{\text{rel}} = \left( 1 - \frac{\phi_{\text{eff}}^{\infty}}{\phi_{\infty}} \right)^{-2} \quad \text{[IV-3]}$$

$\phi_{\infty}$  étant la fraction de packing maximum à très fort cisaillement,  $\phi_{\infty} = 0.71$  /6/ /7/ /8/.

Les valeurs de ces paramètres sont déterminées par ajustement du modèle sur les données expérimentales.

#### IV - 2 - MODELISATION DE LA VISCOSITE A TRES FORT CISAILLEMENT

La modélisation que nous allons décrire portera sur les courbes stationnaires obtenues précédemment. Avant de décrire les comportements rhéologiques des émulsions de bitume à l'aide du modèle structural évoqué précédemment, il convient d'insister sur un point important. En effet, les mesures réalisées ne permettent pas d'atteindre des cisaillements suffisamment faibles pour obtenir le plateau à très faible cisaillement  $\eta_0$ . La détermination de ce paramètre est donc entachée d'une grande imprécision et il devient ainsi illusoire de prétendre modéliser le comportement global de nos émulsions. Nous nous sommes donc limités, dans cette étude, à la modélisation du plateau  $\eta_{\infty}$ , qui se situe dans le domaine expérimental mais qui n'est pas directement accessible du fait de la dilataance qui a tendance à surestimer cette valeur de  $\eta_{\infty}$ .

En ajustant les courbes jusqu'à la valeur minimale de la viscosité par le modèle décrit précédemment, on obtient la valeur du plateau  $\eta_{\infty}$  (fig IV-1).

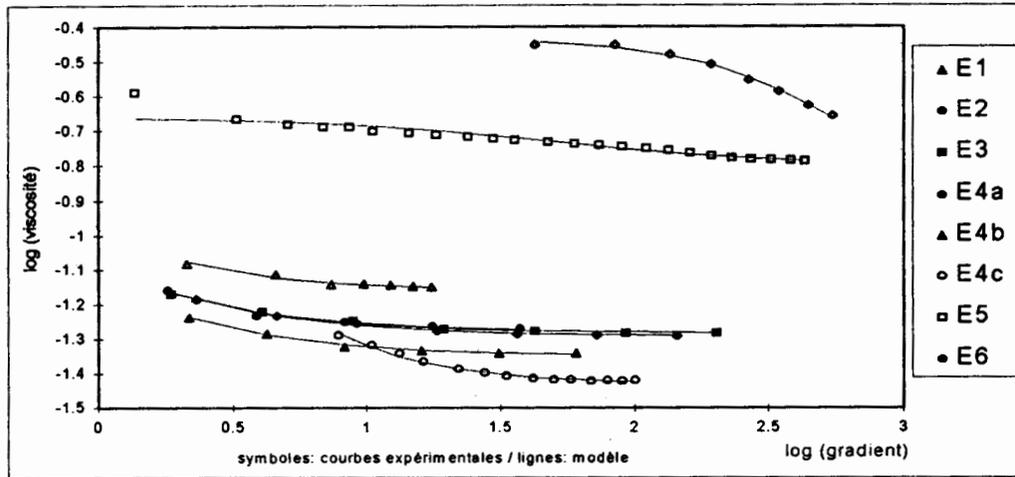


fig. IV-1: ajustement du modèle

Les valeurs de  $\eta_{\infty}$  ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau 2. En utilisant la relation suivante (obtenue à partir de l'équation [IV-2]) et en prenant la fraction de packing maximum des modèles monodisperses ( $\phi_{M\infty}=0.71$ ), nous avons pu calculer les valeurs de  $\phi_{eff\infty}$ :

$$\phi_{eff\infty} = \phi_{M\infty} \left( 1 - \frac{1}{\eta_{\infty}^{1/2}} \right) \quad [IV-4]$$

émulsion	E 1	E 2	E 3	E 4a	E 4b	E 4c	E 5	E 6
$\eta_{\infty}$ (Pa.s)	0.0448	0.0533	0.0553	0.0508	0.0696	0.0372	0.1630	0.1850
$\phi_{eff\infty}$	0.604	0.613	0.615	0.610	0.625	0.594	0.654	0.658

tableau 2: valeurs de  $\eta_{\infty}$  obtenues par ajustement des données expérimentales.

Ces fractions volumiques effectives sont trouvées inférieures aux fractions volumiques réelles. Ce résultat aberrant est très vraisemblablement dû à la forte polydispersité de nos émulsions qui interdit d'utiliser les fractions de packing monodisperses pour caractériser ces systèmes. Pour tenir compte de cette polydispersité, nous avons utilisé un modèle géométrique d'empilement [9], qui tient compte de la distribution en taille des particules et permet de calculer la valeur de packing maximum pour un système polydisperse. Alors, de la même façon que ci-dessus, on peut déterminer la fraction volumique effective. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

émulsion	E 1	E 2	E 3	E 4a	E 4b	E 4c	E 5	E 6
$\eta_{\infty}$ (Pa.s)	0.0448	0.0533	0.0553	0.0508	0.0696	0.0372	0.1630	0.1850
$\phi_{M\infty}$	0.862	0.805	0.811	0.847	0.798	0.786	0.846	0.865
$\phi_{eff\infty}$	0.733	0.694	0.702	0.728	0.702	0.657	0.779	0.801
$2a_{moyen}$ ( $\mu\text{m}$ ) <sup>(3)</sup>	4.5	4.4	2.2	3.3	4.7	6.9	3.8	3.4
$2a_{eff}$ ( $\mu\text{m}$ )	4.68	4.50	2.26	3.43	4.82	6.92	3.96	3.57
$\delta=(a_{eff}-a)$	0.18	0.10	0.06	0.13	0.12	0.02	0.16	0.17

tableau 3: packing maximum et fractions volumiques effectives obtenues par le modèle d'empilement

(3) valeurs obtenues à partir des mesures de distributions granulométriques.

A partir des valeurs de diamètre moyen obtenues par l'analyse granulométrique, nous avons calculé, au moyen de la relation

$$\phi_{\text{eff}} = \left(\frac{a_{\text{eff}}}{a}\right)^3 \phi = \left(1 + \frac{\delta}{a}\right)^3 \phi$$

le diamètre moyen effectif qui caractérise la sphère de Debye. Les valeurs du diamètre effectif obtenues, augmentent lorsque la vitesse de rotation de l'homogénéiseur diminue (systèmes E4a, E4b et E4c), alors que les viscosités correspondantes ne varient pas de la même façon. Ceci est dû au fait que pour les systèmes polydispersés<sup>(4)</sup>, il faut tenir compte des variations du rapport  $\phi_{\text{eff}}/\phi_M$ , c'est-à-dire des variations de  $\phi_{\text{eff}}$  et de  $\phi_M$ .  $\phi_M$  ayant été calculé à partir du modèle d'empilement géométrique, nous pouvons tenter d'expliquer les variations de  $\phi_{\text{eff}}$  de la manière suivante:

lorsque nous modifions la distribution granulométrique des émulsions (émulsion E4a → émulsion E4b → émulsion E4c) en augmentant le diamètre moyen des gouttes de bitume, nous diminuons la surface totale de la phase dispersée (ce qui est confirmé par le calcul). Sachant que dans ce cas, le nombre de sites de fixation de l'émulsifiant diminue, la quantité d'émulsifiant adsorbé sur les gouttelettes diminue. Ceci entraîne une augmentation de la quantité d'émulsifiant en solution qui peut participer à l'augmentation de l'effet d'écran et donc à la diminution de l'épaisseur  $\delta$  de la double couche ionique.

Ce schéma est bien évidemment une simplification des phénomènes réels mais présente l'avantage de préciser l'influence de chacun des paramètres dans les interactions entre les gouttelettes. Ainsi, les valeurs de  $\delta$  augmentent (et ainsi les sphères de Debye de chaque particule) lorsque:

- la viscosité du bitume augmente (à la fraction volumique de 69 %)
- la fraction volumique augmente
- les émulsions sont fabriquées à partir du savon 2 plutôt que du savon 1.

### CONCLUSION:

Cette étude a permis de définir un protocole de mesure utilisable dans le domaine de concentration exploré, qui correspond à la très grande majorité des applications au plan industriel. La modélisation proposée a permis de déterminer l'influence sur la viscosité des émulsions, de certains paramètres essentiels. Les principaux résultats sont:

- A faible cisaillement, la viscosité de l'émulsion est d'autant plus forte que la viscosité du bitume et la fraction volumique sont élevées. Le comportement est rhéofluidifiant.
- A fort cisaillement, pour les fractions volumiques les plus faibles ( $\phi=65\%$ ), la viscosité de l'émulsion ne dépend pas de la viscosité du bitume. Pour les fractions volumiques élevées ( $\phi=69\%$ ), la viscosité de l'émulsion augmente lorsque le diamètre moyen des particules diminue.

<sup>(4)</sup> Pour les systèmes monodispersés seule la variation de  $\phi_{\text{eff}}$  compte ( $\phi_M = \text{cst}$ ).

NOTATION

$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement
$\eta$	viscosité dynamique de la suspension
$\eta_f$	viscosité du fluide suspendant
$\eta_r$	viscosité relative: $\eta/\eta_f$
$\phi$	fraction volumique réelle
$\phi_{\text{eff}}$	fraction volumique effective
$\phi_p$	fraction de packing maximum pour un système monodisperse
$\phi_M$	fraction de packing maximum pour un système polydisperse
$\sigma$	contrainte de cisaillement
$t_c$	temps caractéristique du système
$a$	rayon réel de la particule
$a_{\text{eff}}$	rayon effectif de la particule
$\delta$	différence entre rayon effectif et rayon réel de la particule

REFERENCES

- /1/ M.F. Morizur, D Rabirot, B. Siffert, A. Jada et M. Salou - Influence du type de bitume sur les propriétés de l'émulsion - congrès mondial de l'émulsion - Paris - 1993.
- /2/ P. Chaverot et P. Cheneviere - Quatre paramètres clés pour la maîtrise de la viscosité des émulsions de bitume - congrès mondial de l'émulsion - Paris - 1993.
- /3/ Les émulsions de bitumes: généralités et applications - SFERB Paris - 1988.
- /4/ D. Quemada - Phenomenological rheology of concentrated dispersions: clustering effects and the structure-dependant packing fraction - Journal of theoretical and applied mechanics - n° special - (1985) - pp 267-288
- /5/ D. Quemada - Phenomenological rheology of concentrated dispersions: shear viscosity discontinuities as structure transitions - Journal of theoretical and applied mechanics - n° special - (1985) - pp 289-301
- /6/ C.G. De kruif, E.M.F. Van iersel, A. Vrij and W.B. Russel - Hard spheres colloidal dispersions: viscosity as a function of shear rate and volume fraction - journal of rheology - 83 (89) - (1985) - pp 4717-4725
- /7/ J.C. Van der werff and C.G. De kruif - Hard spheres colloidal dispersions: the scalling of rheological properties with particle size, volume fraction and shear rate - journal of rheology - 33 (3) - (1989) - pp 421-454
- /8/ D. Andrew, R. Jones, B. Leary and D.V. Boger - The rheology of a concentrated colloidal suspension of hard spheres - Journal of colloidal and interface science - vol 147 - N° 2 - (1991) - pp 479-495
- /9/ N. Ouchiyama and T. Tanaka - Porosity estimation for random packings of spherical particles - Ind. Eng. Chem. Fundam. - 23(4) - (1984) - pp 490-493

# Rhéologie et Rayonnement Synchrotron

O. DIAT, P. BÖSECKE et J. GORINI  
ESRF , B.P. 220, F-38043 Grenoble Cedex

## Résumé

La ligne de lumière B1.4 de l'ESRF, intitulée " High Brilliance Beamline" permet d'utiliser un faisceau de rayon X monochromatique accordable entre 1.5 et 0.7 Å et très bien collimaté, afin de réaliser des expériences de diffusion aux petits angles comme aux grands angles. Cette technique de mesure qui permet de rendre compte des corrélations structurales à courtes et longues distances est utilisée pour étudier les systèmes plus ou moins complexes sous cisaillement. Une cellule de Couette a été réalisée et est disponible à l'ESRF afin d'effectuer de nombreuses mesures soit locales ou globales sur des matériaux sous écoulement .

## 1. Introduction

L'approfondissement des connaissances sur les fluides complexes, comme les systèmes colloïdaux, les systèmes de polymères, les cristaux liquides, les mousses ou les argiles, a relancé ces dernières

années l'activité scientifique concernant la mécanique des fluides. En effet, les problèmes d'écoulement interviennent en permanence dans ces domaines de la physique et de la chimie. De même, pour de nombreuses applications industrielles, il est nécessaire de corrélérer les comportements rhéologiques aux propriétés structurales de ces fluides. Ainsi, la symbiose entre la physique de la matière molle et les concepts de l'hydrodynamique ouvre un large domaine où sont couplées la thermodynamique, la physique statistique et la dynamique des systèmes hors équilibre.

Des techniques de pointe, comme l'optique, la diffusion de neutron ou de rayons X, la conductivité électrique, appliquées à des systèmes sous cisaillement, et couplées à la rhéologie, nous permettent d'appréhender le problème efficacement. En particulier le rayonnement synchrotron de l'ESRF (installation européenne de rayonnement synchrotron à Grenoble, France) est suffisamment intense et brillant pour sonder la plupart des matériaux et pour étudier soit globalement soit plus localement leur écoulement, dans des cellules adaptées.

Cet article comprend deux parties : la première correspond à une présentation de la ligne de lumière " Haute Brilliance BL4" du synchrotron européen à Grenoble (sur laquelle il est possible d'utiliser une cellule de Couette). Dans la deuxième partie nous donnons quelques exemples d'études réalisées par d'autres groupes de recherche.

## **2. La ligne de lumière " Haute Brilliance BL4"**

La figure 1 présente un diagramme de la ligne de lumière Haute-Brillance BL4 [1-4]. Elle est divisée en quatre parties: la source de rayons X, l'optique et deux stations expérimentales pour des expériences de cristallographie macromoléculaire (MXC) et pour des expériences de diffusion aux petits angles (SAXS).

### **2.1 La source**

Il s'agit d'un onduleur; Il comprend deux séries périodiques d'aimants, de polarités alternées, entre lesquelles les électrons de l'anneau de stockage du synchrotron suivent une trajectoire "ondulée". Le spectre de photon, émis dans la direction tangentielle à la direction

moyenne des électrons est un spectre d'interférence, très piqué, recouvrant une large gamme d'énergie. La position des pics (en énergie) ainsi que leur intensité respective peuvent varier en fonction de la distance entre les deux séries d'aimants, distance que peut ajuster l'utilisateur afin d'optimiser le flux, pour une énergie choisie.

## 2.2 L'optique [3,4]

L'optique consiste principalement en un monochromateur à double réflexions afin de sélectionner une longueur d'onde du spectre de l'onduleur et d'un miroir toroïdal afin de corriger la divergence du faisceau à la position de l'échantillon et d'éliminer les longueurs d'ondes harmoniques.

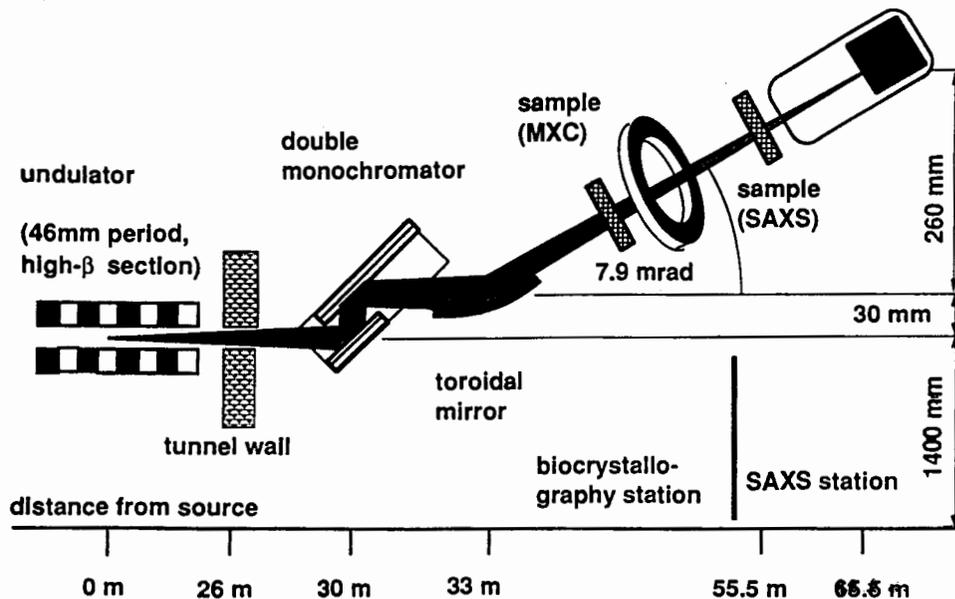


figure 1

### 2.2.1 Le monochromateur

Le monochromateur est un cristal de Silicium à gorge, pour deux réflexions. Les plans de Bragg utilisés sont les plans 111. Il est refroidi à l'azote liquide (-190 °c) afin d'absorber jusqu'à 85watt/0.1A du faisceau blanc, sans aucun désaccord entre les deux surfaces réfléchissantes [5,6].

Trois moteurs verticaux permettent de varier l'angle d'incidence du faisceau sur le cristal et ainsi de sélectionner une longueur d'onde entre 7 et 24 keV. La résolution en énergie  $\Delta E/E$  mesurée est voisine de  $2 \cdot 10^{-4}$

### 2.2.2 Le miroir

Le miroir est un substrat de verre Zerodur [7] de courbure toroïdale, recouvert de rhodium. Le taux de focalisation par rapport à la source est de 1:1 ce qui signifie que la taille du faisceau au point focal est égale à la taille de la source, c'est à dire du faisceau d'électrons. Il a été dessiné pour travailler à un angle d'incidence fixe (3.95 mrad) et il agit comme un filtre pass-bas, coupant les énergies supérieures à 17 keV [8].

### 2.2.2 Autres éléments

Un ensemble de trois paires de fentes permet de collimater le faisceau et d'éliminer le maximum de diffusions parasites provenant de l'optique et qui limitent la résolution des expériences de diffusion aux petits angles. Le long de la ligne sont disposés des moniteurs de faisceau (photodiodes, caméras CCD ou vidéo associées à des diffuseurs adéquats); ils permettent une localisation aisée du faisceau après chaque élément optique ainsi qu'une mesure relative de l'intensité du faisceau. De plus, des axes de translations permettent d'insérer dans le faisceau X des atténuateurs afin d'ajuster le flux du faisceau monochromatique en fonction de l'expérience à réaliser.

Le choix de l'optique et de la source a été optimisé pour une longueur d'onde de  $1 \text{ \AA}$  (12.4 keV). Nous avons un flux de photons très intense ( $8 \cdot 10^{12}$  ph/s/0.1A) [6] avec une faible divergence autour  $25 \times 50 \mu\text{rad}^2$  et une section de faisceau de l'ordre de  $0.4 \times 0.7 \text{ mm}^2$  à la position de l'échantillon (dimensions correspondant à la largeur à mi hauteur).

## 2.3 Les stations expérimentales

### 2.3.1 Diffusion aux grand angles pour la biocrystallographie

Un diffractomètre 5-cercles de haute précision sera installé prochainement. Le design permettra de monter deux différents détecteurs pouvant être utilisés simultanément (un détecteur 2-D Ma-Research et un compteur de photons 0-D). Cette station permet d'étudier des cristaux biologiques caractérisés par de larges unités cellulaires pouvant atteindre 1200 Å comme ceux de virus ou de ribosomes.

### 2.3.2 Diffusion aux petits angles

Pour les expériences de diffusion aux petits angles, nous utilisons donc un faisceau monochromatique et collimaté à l'aide de trois paires de fentes séparées de 5m chacune. Le support à échantillon est une table X-Y-Z multi-fonctions. Actuellement nous disposons d'un détecteur à gas bidimensionnel qui peut être déplacé, dans un long tube à vide, ce qui permet varier la distance échantillon-détecteur entre 0.5m à 10 m. Ce déplacement permet de recouvrir une gamme de vecteur d'onde comprise entre 1.5 et  $7 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . En outre ce type détecteur permet de réaliser des expériences résolues en temps jusqu'à 20  $\mu\text{s}$  avec de nombreuses applications dans le domaine colloïdale polymère et biologique.

Ces deux stations sont donc complémentaires en recouvrant les grands et petits angles de diffusion et permettent ainsi de rapprocher les deux communautés. Les premières expériences officielles ont déjà débuté le 1er septembre 1994 et en utilisant des montages préliminaires, des expériences de diffusion aux petits angles et de crystallographie ont déjà été réalisées avec succès [9].

Tous les éléments de la ligne sont montés dans des enceintes à vide ( $10^{-2}$  -  $10^{-5}$  mbar) ou à ultra vide ( $10^{-6}$  -  $10^{-9}$  mbar) (excepté la partie échantillon) et sont contrôlés automatiquement sur stations UNIX, par l'intermédiaire de bus VME. Des commandes très simples [10] permettent aux utilisateurs de changer la taille, la monochromatisation du faisceau ou la résolution de l'expérience.

### **3. La cellule de Couette**

Nous venons de voir que nous disposons à l'ESRF, sur la ligne BL4, d'un faisceau de rayons X très brillant (haute densité de photons), ajustable en longueur d'onde entre 1.5 et 0.7 Å environ et d'une très bonne stabilité. De plus la ligne est équipée d'un système de détection et d'acquisition pour des expériences de dynamique.

C'est pourquoi, jouissant des conditions requises pour mesurer la diffusion de rayons X aux petits angles de matériaux sous écoulement, une cellule de type Couette a été réalisée à l'ESRF. Elle consiste en deux cylindres concentriques (diamètre moyen de 21mm) en polycarbonate de 500µm d'épaisseur (pour des raisons d'absorption). L'espace annulaire (ou gap) entre le stator (cylindre intérieur) et le rotor (cylindre extérieur) est soit de 500µm, soit de 1mm. L'ensemble est placé dans une enceinte thermo-régulée à l'eau. En fonction du gap choisi, la gamme de cisaillement est comprise entre 0.05 et 5000 s<sup>-1</sup>. Le volume d'échantillon est autour de 2cc. La transmission de la cellule vide à 13 keV est voisine de 30%.

Une électronique permet de piloter la cellule de façon synchrone avec la détection et ainsi permet de réaliser soit des cycles de mesures, soit d'étudier des relaxations pour différents taux de cisaillement.

### **4. Cisaillement de fluides complexes**

Etudier l'effet d'un cisaillement sur un système revient à sonder la structure à des échelles de longueurs ou de temps différents en modifiant des phénomènes dynamiques (phénomènes de diffusion, relaxation, de transport), ces modifications pouvant induire de simples distorsions ou des transitions entre différentes phases. Il est bien connu que l'on définit en mécanique des fluides des nombres sans dimensions qui relient les flux convectifs et les flux dissipatifs, deux mécanismes de transfert d'une perturbation, simultanément actifs. La dominance de l'un par rapport à l'autre impose l'organisation du champ de vitesse [11]. L'effet d'un cisaillement sur un système liquide peut être abordé d'une façon quasi-similaire en comparant deux temps caractéristiques: Le premier,  $t_d$ , correspond soit à un temps de diffusion ou de relaxation des molécules ou d'identité plus complexes (membranes, fluctuations). Le

second temps est lié à l'écoulement et, afin de simplifier le problème, nous le supposons stationnaire et parallèle (une seule composante de la vitesse est non nulle) et pour lequel le gradient de vitesse ou cisaillement  $\dot{\gamma}$  est constant.  $1/\dot{\gamma}$  correspond alors à un temps de déformation soit de la structure, soit d'une fluctuation dans l'échantillon soumis au cisaillement. Lorsque ces deux temps sont comparables, des effets importants sont attendus et peuvent être observés. La même approche peut être faite pour l'échelle des longueurs. Pour un cisaillement donné, on peut définir une longueur  $L$  telle que  $L^3 = \frac{k_B T}{\eta \dot{\gamma}}$ .

Cette longueur  $L$  fixe une limite au-dessus de laquelle le système est perturbé par le cisaillement et en dessous de laquelle il reste inchangé.

Nous allons dans la fin de cet article énoncer brièvement quelques exemples de ces effets étudiés par d'autres groupes de recherche. La liste n'est bien évidemment pas exhaustive, mais elle permet d'avoir une idée des principaux cas observés.

#### Effet du cisaillement sur les phénomènes critiques

En général, pour les liquides simples, le temps caractéristique lié au temps de diffusion des molécules est de l'ordre de  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  s; expérimentalement, les gradients de cisaillement accessibles (contrôlés) sont de l'ordre de  $10^4$  s $^{-1}$  ( $t_c = 10^{-4}$  s). Ces deux temps sont loin d'être comparables. Cependant il est connu que, près d'un point critique, le temps de relaxation peut devenir extrêmement grand (effet de ralentissement critique). Ainsi, les études du cisaillement sur des systèmes binaires critiques ont permis de mettre en évidence des effets non négligeables [12-14]. En effet, si  $t$  correspond au temps de vie d'une fluctuation et si  $\dot{\gamma}t \geq 1$  l'écoulement étire et déforme d'une façon non négligeable la fluctuation. Cette déformation élastique augmente le coût en énergie effectif pour créer de telle fluctuation et donc réduit son temps de vie. L'effet du cisaillement est de diminuer l'amplitude des fluctuations critiques (effet Maxwell) [15] et donc de repousser le point critique.

#### 4.2. Transition Nématique-Smectique A

Contrairement à l'exemple précédent pour lequel l'effet d'un cisaillement est bien compris, l'effet Maxwell est moins évident pour d'autres systèmes critiques. En effet, c'est le cas de la transition Nématique-Smectique A pour un cristal liquide thermotrope étudié sous cisaillement [16-17]. Dans la phase nématique, les molécules (allongées) ont un ordre d'orientation à longue distance dont la direction moyenne est caractérisée par un vecteur  $\vec{n}$ . Dans la phase smectique A, il existe en plus un ordre de position à longue distance dans une direction suivant  $\vec{n}$  qui permet de considérer cette phase comme une onde de densité suivant  $\vec{n}$ .

En l'absence de cisaillement, la transition en température de la phase nématique vers la phase smectique s'effectue, dans certains cas, continûment, par la présence de fluctuations smectiques (amas cybotactique) dont le temps de vie diverge à l'approche de la température critique  $T_{NA}$ .

Sous cisaillement, lorsque  $\dot{\gamma}$  est de l'ordre du temps de vie de ces fluctuations smectiques, on peut s'attendre à ce que la déformation (et même la suppression) de ces fluctuations déplacent la température critique. Expérimentalement cet effet est relativement faible; en effet un deuxième effet se superposant à l'effet Maxwell. Sous cisaillement, la phase nématique s'oriente dans l'écoulement (hypothèse de l'écoulement unidirectionnel), de telle sorte que  $\vec{n}$  et  $\vec{V}$  soient parallèles. A l'approche de la transition, les fluctuations smectiques génèrent alors des couches de molécules perpendiculairement à  $\vec{v}$ , situation instable qui renormalise la viscosité de la phase dans cette configuration. SAFINYA et al [16] ont observé une inclinaison du vecteur directeur qui hésite entre les deux autres directions orthogonales à  $\vec{V}$ . Dans ce cas, le cisaillement affecte indirectement le facteur de structure relié aux fluctuations smectiques (que l'on mesure expérimentalement en diffusion RX par exemple) par un mécanisme d'orientation de la phase nématique : la comparaison entre deux temps caractéristiques,  $1/\dot{\gamma}$  et le temps de vie d'une fluctuation n'est plus aussi simple. Des effets d'orientation mais aussi des effets de couplage entre degré de liberté élastique interne et le champ de contrainte peuvent être à l'origine de comportements différents de ces systèmes complexes sous cisaillement.

### 4.3 Ordre et désordre induits par cisaillement

Ce mécanisme d'orientation est un phénomène important, en particulier lorsque l'écoulement est unidirectionnel. Même pour des temps caractéristiques très courts, un système fluide isotrope sous cisaillement est susceptible d'acquérir un état de tension interne permanent

qui provoque une déformation anisotrope du milieu (apparition d'une biréfringence d'écoulement). D'un point de vue plus général, le cisaillement modifie la symétrie du système : dans certains cas celui-ci s'organise (sous la contrainte exercée par le cisaillement) afin de faciliter l'écoulement. Nous avons souligné, dans l'exemple précédent, que dans la phase nématique les molécules allongées pointaient dans la direction de la vitesse d'écoulement, alors que la configuration smectique telle que la direction d'empilement des couches soit perpendiculaire à  $\vec{V}$  est d'un point de vue cinématique défavorable puisqu'elle obstrue l'écoulement. Dans d'autres cas, l'effet peut être complètement inversé, et on observe effectivement un ralentissement de l'écoulement avec une augmentation de la viscosité ou même un blocage [18]. Cet effet d'ordre ou de désordre induit par cisaillement (resp. shear ordering et shear melting) est particulièrement important dans des systèmes de suspensions colloïdales de petites billes de latex stabilisées soit par des interactions stériques, soit électrostatiques; un grand nombre de physiciens s'y sont intéressés [19-22] afin d'étudier les transitions (changement de symétries) qui pouvaient y être observées et de les regrouper ainsi dans des classes d'universalité.

On peut souligner la très grande richesse des effets observés ainsi que dans d'autres systèmes comme les polymères [23], les systèmes de micelles [24-27] ou les systèmes de micelles vivantes [17] ou encore les systèmes de membranes de tensioactifs [28]. Malgré de nombreuses études théoriques et expérimentales, un grand nombre de questions sont encore en suspens, comme par exemple la différence entre effets de cisaillement constant et oscillant, et l'idée de retrouver des caractéristiques universelles dans ces comportements reste toujours en vogue.

## **5. Conclusion**

Les mesures par diffusion de rayonnement, de la fonction de corrélation (ou facteur de structure dans l'espace de Fourier) des systèmes au repos et sous écoulement, est riche en information. Ces mesures associées à d'autres techniques permettent de corréler les comportements rhéologiques aux propriétés structurelles de ces fluides.

La ligne "Haute Brilliance" de l'ESRF permet i) d'utiliser un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde variable en fonction de l'absorption des fluides étudiés, ii) de varier la taille du faisceau (de l'ordre de 100 microns) pour étudier localement les écoulements et enfin iii) d'utiliser une détection rapide afin d'étudier des processus dynamiques.

## **Remerciements**

Les auteurs remercient tout les collègues de l'ESRF et de l'EMBL qui ont contribué à la construction de la ligne. En particulier nous remercions tout les membres du groupe EDS et plus particulièrement V. REY BAKAIKOA ainsi que les techniciens P. WATTECAMPS, J.P. CELSE, pour leur aide apportée à la réalisation de la cellule de Couette et de son automatisations.

## **Références**

- [1] ESRF Beamline Handbook, ESRF, Grenoble 1993.
- [2] ESRF Foundation Phase Report, ESRF, Grenoble 1987.
- [3] RIEKEL C., P. BÖSECKE et M. SANCHEZ DEL RIO,  
Rev. Sci. Instr. 63 (1992), pp. 974-975.
- [4] BÖSECKE P., Rev. Sci. Instrum. 63 (1992), pp. 438-441.
- [5] BÖSECKE P. et HOLMBERG J., ESRF Newsletter 17 (1993), pp. 10-11.
- [6] SNIGIREV A, SUVUROV A. YU et LEQUIEN S., proceedings
- [7] Fabricated by company Carl ZEISS, Oberkochen, Germany
- [8] LINDIG O. et PANNHORST W., Applied Optics 24 (1985), pp. 3330-3334

- [9] DIAT O., BÖSECKE P., FERRERO C., FREUND A., LAMBARD J. et HEINTZMANN R., soumis à Nuclear Instruments and Methods, **1994**
- [10] SPEC, Certified Scientific Software, Cambridge MA 02139, USA,
- [11] BATCHELOR G.K., dans "An introduction to fluid dynamics" Cambridge University Press, (**1967**)
- [12] BEYSENS D. et GLADAMASSI M., J. Phys. Lett., 40, (**1979**), 565
- [13] CHAN C.K., PERROT F. et BEYSENS D., Phys. Rev. Lett., 61, (**1988**), 412
- [14] ONUKI A. et KAWASAKI K., Annals of Physics, 121, (**1979**), 456  
supplement of the Progress of Theoretical Physics, n°64, **1978**
- [15] EVANS D.J., HANLEY H.J.M. et HESS S., Physics Today, ( jan.**1984**), 36
- [16] SAFINYA C.R., SIROTA E.B., PLANO R.J. et BRUINSMA R.,  
J. Phys. , C2, (**1991**), 365
- [17] BRUINSMA B., GELBART W.M., BEN-SHAUL A.  
J.Chem. Phys, 96, (**1992**), 7710
- [18] DE GENNES P-G., J. Phys.France, 40, (**1979**), 783
- [19] PIERANSKI P., Contemp. Phys., 24, (**1983**), 25
- [20] ACKERSON B.J. et CLARK N., Phys. Rev. A, 30, (**1984**), 906  
ACKERSON B.J., HAYTER J.B., CLARK N. et COTTER L.,  
J. Chem. Phys., 84, (**1986**), 2344  
ACKERSON B.J. et PUSEY P.N., Phys. Rev. Lett., 61, (**1988**), 1033
- [21] TOMITA M. et VAN DE VEN T.G.M., J. Colloid Interface Sci. ,99, (**1984**),
- [22] HOFFMAN R.L.,  
Trans. Soc.Rheol., 16, (**1972**), 155 ; J. Colloid Interf. Sci., 46, (**1974**), 491
- [23] DE GENNES P-G., "The physics of liquid crystals", **1974**
- [24] WUNDERLICH I., HOFFMANN et REHAGE H.,Rheol.Acta,26, (**1987**), 532
- [25] PENFOLD J., J. Appl. Cryst.,21, (**1988**), 770
- [26] KALUS J., HOFFMANN H., CHEM S.H. et LINDNER P.,  
J. Phys.Chem., 93, (**1989**), 4267
- [27] HOFFMAN R.L.,Trans. Soc.Rheol., 16, (**1972**), 155 ;  
J. Colloid Interf. Sci., 46, (**1974**), 491
- [28] DIAT O., ROUX D. et NALLET F., *J. Phys. II France* 3 (**1993**), 1427;  
*J. Phys IV*, coll.C8, 3 (**1993**) 193

**RHEO-RAYONS X ET CORRELATION TEMPORELLE:  
DEUX TECHNIQUES D'INVESTIGATION DE L'EVOLUTION  
STRUCTURALE SOUS ECOULEMENT.**

Patrick NAVARD et Edith PEUVREL-DISDIER  
Ecole des Mines, Centre de Mise en Forme des Matériaux  
URA CNRS 1374  
BP 207, 06904 Sophia-Antipolis

**Résumé:**

Notre laboratoire a développé ces dernières années des outils rhéophysiques, permettant de caractériser l'organisation structurale de matériaux in-situ pendant un écoulement. Nous avons conçu des outils de rhéo-optique (diffusion de la lumière et microscopie optique) dans différentes géométries d'écoulement, ainsi qu'un système de rayons X en cisaillement (ce dernier en collaboration avec l'université de Reading, U.K.). Deux techniques sont plus particulièrement développées et illustrées, la technique de rhéo-rayons X permettant de mesurer l'orientation et d'identifier des phases ordonnées, et la corrélation temporelle de la lumière diffusée aux petits angles en écoulement permettant de déterminer des coefficients de diffusion en écoulement.

**1. Introduction**

Il est probablement possible de schématiser l'histoire de la mise en forme des fluides complexes (polymères, suspensions, émulsions ...) par trois phases, la première étant empirique. La seconde phase, beaucoup plus récente, rhéologique, est basée sur des mesures fiables des paramètres mécaniques dans des écoulements contrôlés. La troisième phase est récente, et en fort développement. Elle est structurale, c'est-à-dire qu'elle s'appuie sur l'obtention d'informations sur la morphologie induite dans l'écoulement. C'est cette discipline expérimentale, parfois appelée rhéo-physique, qui permet de comprendre comment un fluide soumis à un écoulement peut changer de structure morphologique. Les polymères constituent une classe de ces fluides pour lesquels des études rhéo-physiques sont particulièrement pertinentes.

Les polymères sont des objets complexes formés de longues

chaînes de monomères, ensemble d'atomes qui forme l'unité de répétition. A l'état condensé, ces longues chaînes sont très enchevêtrées, et leurs mouvements sont difficiles. Outre leur longueur, l'arrangement des chaînes à courte distance (inférieure à 10 nm) contrôle pour une grande part l'écoulement, c'est-à-dire la rhéologie. La situation se complique lorsqu'une organisation à grande distance (supérieure à 0,1  $\mu\text{m}$ ) est présente ou créée dans le polymère en écoulement. Ce peut être le cas d'un polymère fondu naturellement ordonné au repos (nématique), d'un mélange incompatible de deux polymères, d'une solution de polymère présentant des fluctuations de concentration ou un changement de phase (démixion). Dans tous ces cas, l'organisation du fluide polymère sera à étudier à différentes échelles, du nanomètre à 100 micromètres. De telles études sont classiques lorsqu'elles sont effectuées au repos bien que les hautes températures qu'il faille atteindre soient parfois un obstacle difficile à surmonter.

L'étude de l'organisation microscopique et macroscopique pendant l'écoulement du polymère est beaucoup plus délicate, mais l'enjeu est à la hauteur du gain. En effet, mettre en forme un polymère, c'est le plus souvent l'écouler à l'état fondu pour lui faire prendre une forme et une structure microscopique données. Or c'est de cette structure, de cette organisation que naissent les propriétés du matériau polymère. Comprendre les relations entre l'écoulement, la structure et les propriétés, c'est pouvoir maîtriser le produit final. Ceci passe impérativement par une étude de l'organisation macromoléculaire pendant l'écoulement et ne peut se faire que par l'utilisation simultanée de mesure physique et de mesure de rhéologie.

C'est un domaine en pleine expansion, et des dizaines de laboratoires dans le monde conçoivent des outils couplant un écoulement dans une géométrie bien définie (cisaillement ou élongation par exemple) et une investigation physique (par exemple la diffusion des rayons X, la spectroscopie infra-rouge, la R.M.N., la diffusion de la lumière, la microscopie optique ...).

Le Centre de Mise en Forme des Matériaux a développé un ensemble d'outils rhéo-physiques très complet permettant d'étudier par microscopie optique, diffusion de la lumière et rayons X (collaboration avec l'Université de Reading) l'écoulement de polymères fondus dans des géométries simples (cisaillement, élongation) et complexes (écoulement entre plans parallèles). Deux techniques sont plus particulièrement détaillées au cours de cet article:

- la rhéo-rayons X,
- la corrélation temporelle de la lumière diffusée aux petits angles en écoulement.

## 2. Rhéo-rayons X

La diffusion des rayons X est une des techniques permettant d'acquérir des informations sur l'organisation structurale au niveau moléculaire (transitions de phase, cristallinité, orientation moléculaire...).

Nous avons développé (avec l'équipe du Prof. G. Mitchell à l'université de Reading, U.K.) un appareillage de rhéo-rayons X permettant d'analyser en temps réel l'intensité des rayons X diffusée par un échantillon soumis à un écoulement.

Le dispositif expérimental [1] (représenté sur la figure 1) comprend une cellule de cisaillement (géométrie plan-plan) transparente aux rayons X (grâce à des fenêtres en mica) et un système de détection appelé AXIS (Area X-ray Imaging System [2]). Le système AXIS (système complet d'acquisition allant du détecteur au programme de dépouillement des clichés) permet l'enregistrement rapide des clichés de diffusion et l'analyse en temps réel de ceux-ci. Outre la détermination de paramètres structuraux, le système AXIS permet le calcul des paramètres d'orientation  $\langle P_2 \rangle$  et  $\langle P_4 \rangle$  de la fonction d'orientation. Le système expérimental présente l'avantage de pouvoir être monté sur une source classique de rayons X (en laboratoire), avec un temps moyen d'acquisition de quelques minutes par cliché, ou sur une source synchrotron, le temps moyen étant alors de quelques secondes. Cette dernière possibilité permet l'étude de phénomènes transitoires.

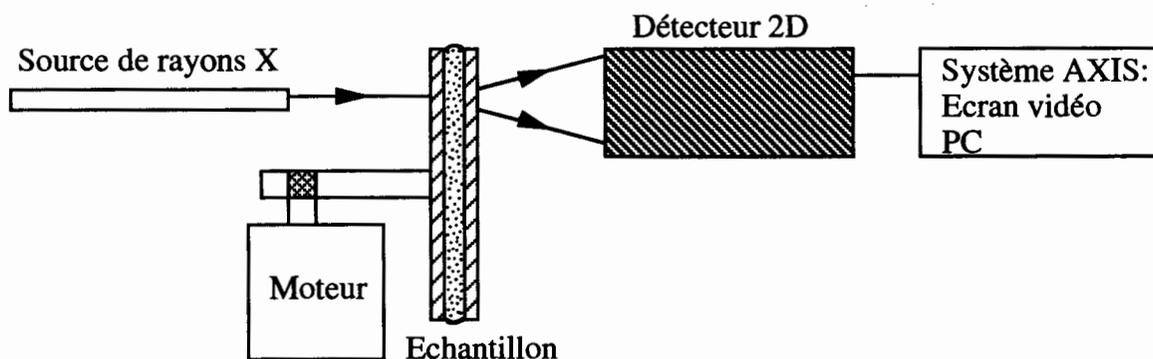


Figure 1: Dispositif expérimental de rhéo-rayons X

La technique de rhéo-rayons X a été appliquée à l'étude de différents domaines:

- les cristaux liquides polymères [3,4],
- les séparations de phases (article en préparation),
- les mélanges de polymères où une des phases est un cristal liquide polymère (article en préparation).

La figure 2 illustre un exemple de résultats obtenus à l'aide de cette technique dans le cas de cristaux liquides polymères (solution d'hydroxypropylcellulose dans l'eau). Le cliché du haut correspond à la solution au repos dans le rhéomètre. Il a la forme d'un anneau dont la position spatiale reflète une corrélation entre les chaînes d'HPC à l'état mésomorphe. L'anneau est dû au fait que la direction d'orientation du cristal liquide est répartie de façon isotrope. Dans certaines conditions, lorsque l'on cisaille la solution, elle s'oriente dans la direction d'écoulement et l'anneau présente des maxima d'intensité. La mesure de l'intensité en fonction de l'angle  $\alpha$  permet de remonter au calcul de la fonction d'orientation du cristal liquide en écoulement.

### **3. Corrélation temporelle de la lumière diffusée aux petits angles en écoulement**

La technique de diffusion dynamique de la lumière est classiquement utilisée:

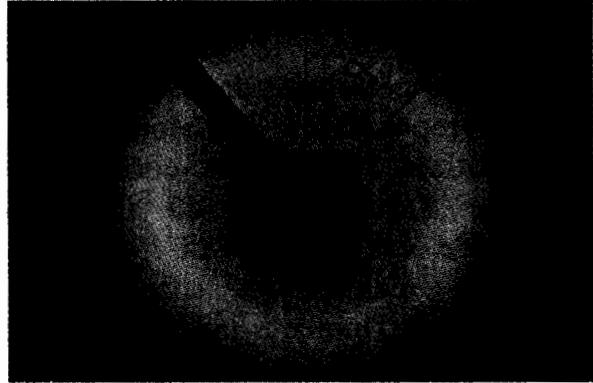
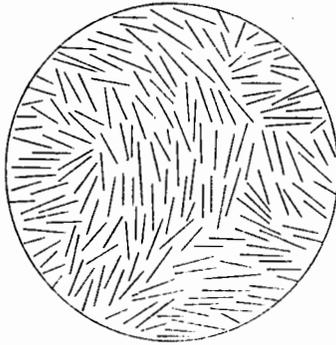
- au repos: pour mesurer des tailles de particules en suspension, via la détermination du coefficient de diffusion,
- en écoulement: pour mesurer des gradients de vitesse.

Nous proposons d'utiliser cette technique en écoulement pour mesurer des coefficients de diffusion en écoulement. A notre connaissance de telles mesures n'avaient jamais été essayées. En effet, si on calcule par exemple la fonction de corrélation d'une suspension de sphères soumise à un écoulement [5], on montre que l'écoulement contribue de façon prédominante à la mesure de la fonction de corrélation sauf à  $90^\circ \pm 0,001^\circ$  de la direction d'écoulement. Ceci constitue un obstacle impossible à surmonter d'un point de vue expérimental. Nous proposons ici une nouvelle technique de dépouillement permettant de contourner cette difficulté.

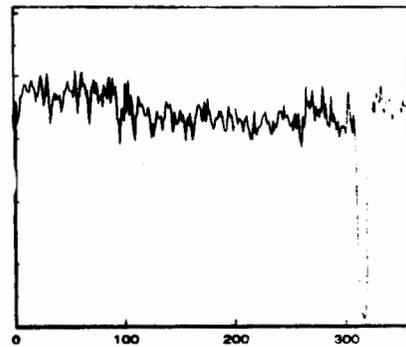
#### **3.1 Appareillage**

Nous avons conçu avec la société Sematech (à Nice) un dispositif de corrélation temporelle pouvant être installé sur un rhéomètre transparent (rhéomètre transparent décrit par ailleurs [6]). Le dispositif de corrélation comprend 4 photomultiplicateurs, reliés à deux corrélateurs temporels UNICOR (temps d'échantillonnage allant de 50 ns à 100 ms), le tout étant piloté par PC. Le corrélateur calcule la fonction d'autocorrélation des fluctuations de l'intensité diffusée par l'échantillon (à un angle polaire et un angle azimutal donnés) mesurées par un photo-

A

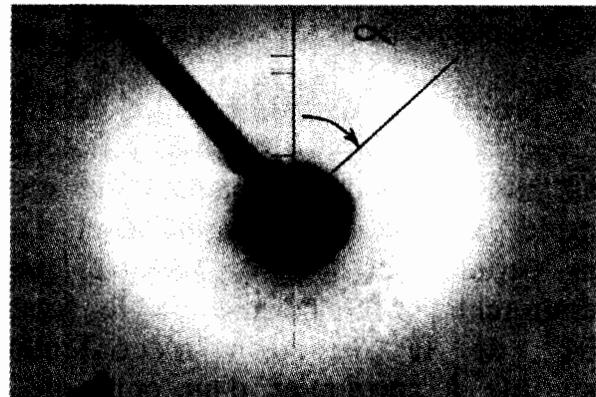
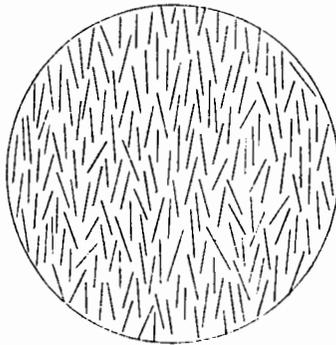


Intensité  
(unités arbitraires)

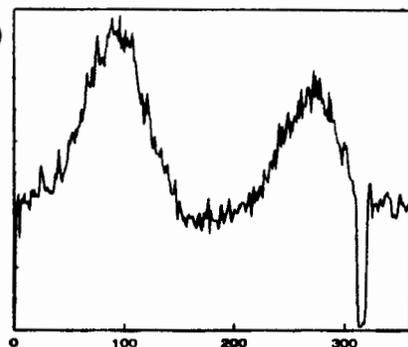


Angle  
(degrés)

B



Intensité  
(unités arbitraires)

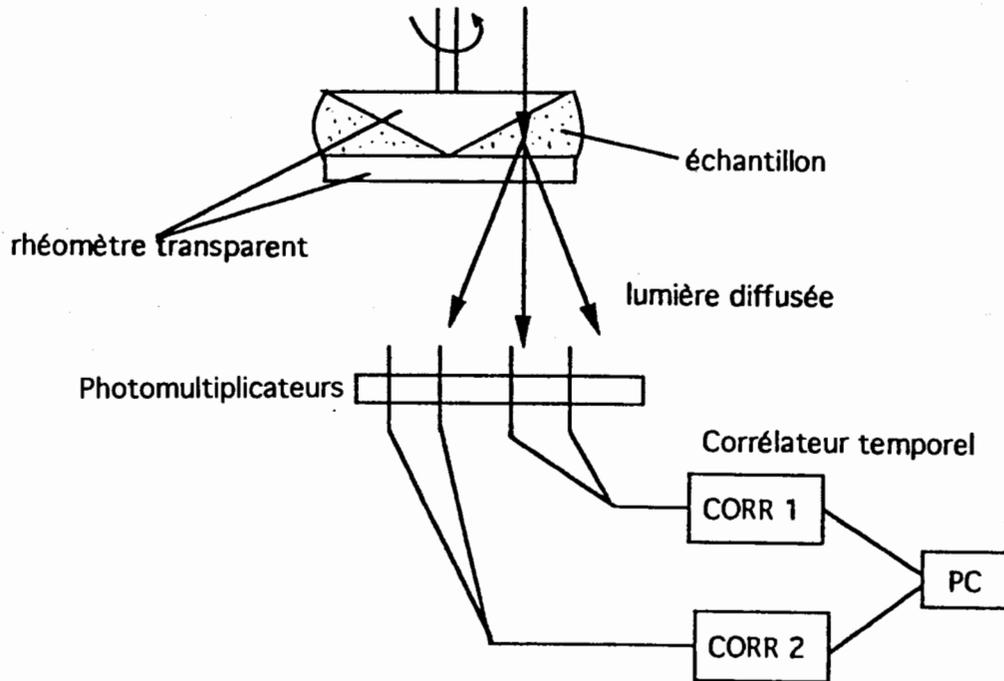


Angle  
(degrés)

$$\langle P_2 \rangle = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) \right\rangle$$

**Figure 2:** Clichés de diffusion des rayons X d'une solution anisotrope d'hydroxypropylcellulose dans de l'eau:  
A - au repos, B - sous l'action d'un cisaillement ( $3 \text{ s}^{-1}$ ).

multiplicateur. Le montage expérimental est représenté sur la figure 3.



**Figure 3:** Dispositif expérimental

### 3.2 Technique de dépouillement des fonctions de corrélation

Fuller et al [5] ont montré que dans le cas d'un cisaillement simple, la fonction de corrélation s'écrit sous la forme suivante:

$$F_2(q,t,\dot{\gamma}) = \exp[-2 D[q_x^2(1 + \frac{1}{3}\dot{\gamma}^2 t^2) + \dot{\gamma}t q_x q_y + q_y^2 + q_z^2]t] * \tilde{I}(\dot{\gamma}, q_x, t) \quad (1)$$

où  $q$  = vecteur d'onde, avec  $q_x, q_y, q_z$  ses coordonnées

$x$  = la direction d'écoulement

$t$  = le temps

$\dot{\gamma}$  = le taux de cisaillement

$D$  = le coefficient de diffusion en écoulement

$\tilde{I}(\dot{\gamma}, q_x, t)$  = terme dépendant des conditions expérimentales  
(faisceau laser, taux de cisaillement, angle polaire ...)

La principale influence du taux de cisaillement venant du terme  $\tilde{I}(\dot{\gamma}, q_x, t)$ , l'idée est d'éliminer ce terme en faisant le rapport de deux fonctions de corrélation mesurées dans des conditions expérimentales identiques [7]. Soit  $G(t)$ , le rapport entre deux mesures effectuées pour un système A et

un système B:

$$G(t) = \frac{F_2(q,t,\dot{\gamma})_A}{F_2(q,t,\dot{\gamma})_B}$$

$$G(t) = \exp [ -2(D_A-D_B)q^2t - 2(D_A-D_B)\dot{\gamma}q_xq_yt^2 - 2(D_A-D_B)q_x^2\frac{\dot{\gamma}^2}{3}t^3 ] \quad (2)$$

La fonction  $\ln G(t)$  étant un polynôme de degré 3, la pente à l'origine du polynôme permet d'avoir accès à  $D_A-D_B$ , où  $D_A$  et  $D_B$  sont les coefficients de diffusion des systèmes A et B en écoulement. Si par ailleurs, on choisit pour le système B une suspension de sphères dans un liquide

Newtonien, on a alors:  $D_B(\dot{\gamma}) = D_B(\text{repos})$ .

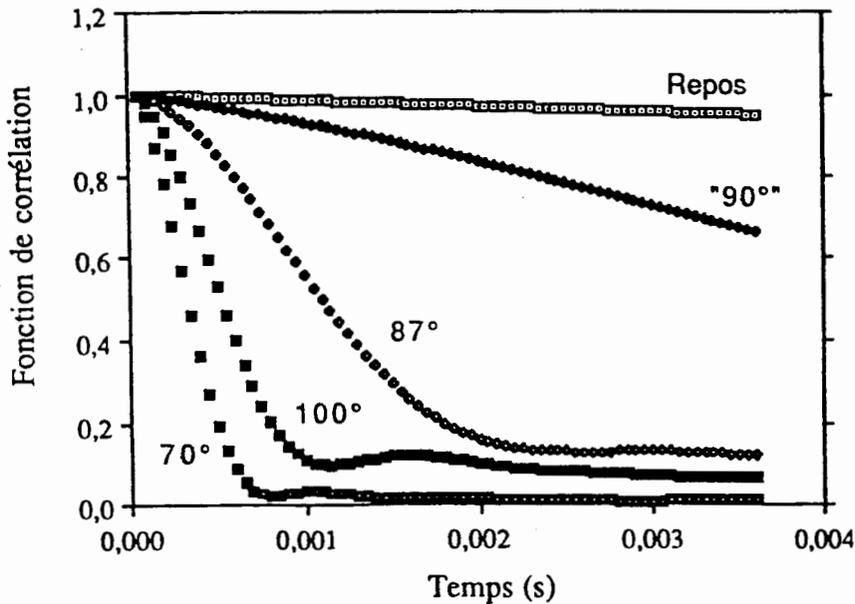
Donc la mesure de trois fonctions de corrélation, deux en écoulement et une au repos, doit permettre de déterminer le coefficient de diffusion d'un polymère en écoulement.

### 3.3 Résultats

#### a. Validation de la prédiction de Fuller et al.

Des mesures de corrélation temporelle ont été effectuées à différents angles azimutaux (pour un angle polaire donné) sur une solution de polystyrène (diamètre = 1,1  $\mu\text{m}$ ) dans de l'eau.

Comme le prédit le calcul, nous trouvons que l'influence du gradient de vitesse est maximale dans la direction de l'écoulement et diminue en se rapprochant de l'angle azimutal de  $90^\circ$  par rapport à la direction d'écoulement. La figure 4 illustre l'influence de l'angle azimutal sur la fonction de corrélation mesurée en écoulement. Ces résultats confirment aussi la nécessité d'être exactement à  $90^\circ$  par rapport à la direction d'écoulement pour pouvoir mesurer le coefficient de diffusion en écoulement. En effet, les mesures ayant été réalisées sur une suspension de sphères de polystyrène dans de l'eau (liquide Newtonien), la fonction de corrélation mesurée en écoulement à  $90^\circ$  doit être égale à celle mesurée au repos. Nous pouvons voir sur la figure que si nous nous rapprochons de la fonction de corrélation mesurée au repos, il existe encore une différence entre les deux mesures, différence liée à la précision avec laquelle nous pouvons déterminer expérimentalement l'angle de diffusion ( $90^\circ \pm 0,5^\circ$ ).



**Figure 4:** Influence de l'angle azimutal sur les fonctions de corrélation mesurées en écoulement (taux de cisaillement de  $21 \text{ s}^{-1}$ ). Comparaison avec une fonction enregistrée au repos.

#### b. Mesure du coefficient de diffusion en écoulement

Afin de valider notre méthode de dépouillement, nous avons cherché à déterminer le coefficient de diffusion d'une suspension de sphères dans un liquide Newtonien. Le milieu étant Newtonien, le coefficient de diffusion en écoulement doit être égale à celui mesuré au repos.

Les suspensions suivantes ont été utilisées:

- Système A: suspension monodisperse de sphères de polystyrène (diamètre =  $1,1 \mu\text{m}$ ) dans une solution aqueuse contenant 15% de glycérol,
- Système B: suspension monodisperse de sphères (diamètre =  $1,1 \mu\text{m}$ ) de polystyrène dans de l'eau.

Des mesures des fonctions de corrélation des deux systèmes ont été effectuées au repos et en écoulement pour un angle azimutal le plus proche possible de  $90^\circ$ , afin de minimiser l'influence du cisaillement. Les coefficients de diffusion du système A en écoulement calculé à partir de la relation (3) et mesuré au repos sont comparés ci-dessous:

$$D_A(\text{repos}) = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_A(\dot{\gamma}) = 4,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Un bon accord est trouvé entre les deux coefficients, prouvant que la technique de dépouillement proposée permet bien de déterminer des coefficients de diffusion en écoulement.

#### **4. Conclusion**

Les deux techniques présentées ici permettent d'obtenir des informations de grandes valeurs sur l'organisation et la structuration de fluides complexes en écoulement. Les obstacles techniques de mise en place de ces outils sont parfaitement surmontables et l'on peut s'attendre à un essor de la rhéo-physique dans les années à venir.

#### **Collaborations**

Les outils de rhéo-rayons X ont été développés avec l'équipe du Prof. G. Mitchell à l'Université de Reading grâce à une aide financière du programme Alliance. Les appareillages de corrélation sous écoulement ont été conçus dans le cadre d'un projet Brite-Euram et d'une collaboration PICS du CNRS avec l'équipe du Prof. G. Fuller de l'Université de Stanford.

#### **Références:**

1. P. Keates, G.R. Mitchell, J.B. Riti, E. Peuvrel-Disdier et P. Navard, "A novel X-ray rheometer for in-situ studies of polymer melts and solutions during shear flow", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **52** (1994) 197-215.
2. P. Keates et G.R. Mitchell, J.J. Thomson Physical Laboratory Technical Report 0006-92, University of Reading, U.K. (1992).
3. P. Keates, G.R. Mitchell, E. Peuvrel-Disdier et P. Navard, "In-situ X-ray scattering study of anisotropic solutions of hydroxypropylcellulose subjected to shear flow", *Polymer* **34** (1993) 1316-1319.
4. P. Keates, G.R. Mitchell, E. Peuvrel-Disdier et P. Navard, "Time-resolved in-situ X-ray scattering studies of anisotropic aqueous hydroxypropylcellulose solutions", *Polymer*, à paraître.
5. G.G. Fuller, J.M. Rallison, R.L. Schmidt, L.G. Leal, "The measurement of velocity gradients in laminar flow by homodyne light scattering

- spectroscopy", *J. Fluid Mech.* **100** (1980) 555-575.
6. J.B. Riti, P. Navard, "Constant stress and constant shear rate rheometry", *Synth. Polym. J.*, à paraître.
  7. D. Rusu, E. Peuvrel-Disdier, P. Navard et G.G. Fuller, "Time correlation of small-angle light scattering of polymer suspensions during shear", en préparation.

## **Biréfringence sous écoulement : application à la caractérisation rhéo-optique de différents systèmes**

**J. F. TASSIN, S. BREUX**

Université du Maine  
Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire  
Unité associée au CNRS n° 509  
Avenue Olivier Messiaen  
72017 LE MANS Cedex

**Résumé** : Après avoir rappelé l'origine de la biréfringence dans les fluides en écoulement, nous décrivons une technique de mesure de cette grandeur. Nous donnons ensuite l'exemple de comportements de fluides newtoniens (polybutadiène de faible masse molaire), de fluides fortement élastiques (solutions de polymères associatifs) et enfin de matériaux thixotropes (suspensions de laponite).

**Abstract** : The physical origin of birefringence in fluids under flow is recalled and an accurate measurement technique is described. This theoretical background is illustrated by several behaviors : Newtonian flow of a low molecular weight polybutadiene, shear thinning of a strongly elastic fluid (associating polymer solution) and finally thixotropy (laponite suspensions).

### **Introduction**

D'un point de vue pratique, la connaissance du rhéogramme d'un fluide (contrainte en fonction du gradient de cisaillement), de la dépendance des propriétés en fonction du temps de sollicitation pour les milieux thixotropes par exemple est souvent suffisante pour déterminer si le matériau répond à une application particulière. Cependant, l'ajustement de la rhéologie pour une autre application, le développement de nouveaux fluides nécessitent de comprendre l'origine moléculaire ou mésoscopique des propriétés d'écoulement, en particulier pour les systèmes complexes (polymères, gels physiques, suspensions colloïdales, mélanges chargés...). Il est alors particulièrement intéressant de disposer, parallèlement aux données rhéologiques classiques, d'informations sur la structure du fluide en écoulement et l'orientation éventuelle des objets. Ce besoin est à l'origine du développement des techniques rhéo-optiques. Parmi ces dernières, la biréfringence d'écoulement et lorsqu'il existe le dichroïsme connaissent à l'heure actuelle un regain d'intérêt, particulièrement lié au développement de mesures rapides et fiables de ces deux grandeurs [1]. Nous nous proposons ici de rappeler le principe de ces méthodes, les grandeurs accessibles et enfin d'illustrer quelques comportements.

## I. Biréfringence et dichroïsme - Principe

Ces deux techniques sont basées sur l'interaction rayonnement matière. Lors de la propagation d'une onde électromagnétique, le champ électrique associé interagit avec les électrons présents au sein des molécules constituant le matériau, ce qui a pour effet de diminuer la vitesse de propagation par rapport au vide d'un facteur égal à l'indice de réfraction  $n$ . Malgré l'anisotropie locale de la répartition électronique d'une molécule, un milieu isotrope se caractérise par une distribution aléatoire de l'orientation de toutes les molécules de telle sorte que l'indice de réfraction est indépendant de l'orientation du champ électrique.

En présence d'un champ extérieur, capable d'orienter les molécules suivant une direction préférentielle, le milieu va devenir optiquement anisotrope, de telle sorte que l'indice de réfraction n'est plus un scalaire mais un tenseur. Ce tenseur peut être rapporté à ses axes principaux, ce qui définit trois directions préférentielles au sein du matériau.

Soient 1, 2 et 3 les directions principales du tenseur des indices. Une mesure de biréfringence consiste, pour une lumière se propageant suivant l'une de ces directions (3 par exemple), à mesurer la différence d'indice suivant les deux autres directions ( $n_1 - n_2$ ). Cette différence d'indice se manifeste par une vitesse de propagation différente lorsque le champ électrique est dirigé suivant les directions 1 ou 2. Il en résulte un retard optique correspondant à la différence de phase entre les deux trajets optiques.

Le retard optique  $\delta$  s'écrit :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_1 - n_2) d \quad (1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière et  $d$  l'épaisseur du matériau.

Ce retard optique induit une modification de l'état de polarisation de la lumière et les techniques de mesure de la biréfringence sont basées sur la caractérisation de cet état de polarisation (polarimétrie)[2].

Deux grandeurs doivent être mesurées : la biréfringence d'une part et l'orientation des axes principaux du tenseur des indices par rapport à un trièdre de référence d'autre part.

A titre d'exemple, nous reprenons sur la figure 1 la situation d'un écoulement de cisaillement simple, la lumière se propageant suivant la direction neutre 3 (géométrie de Couette).

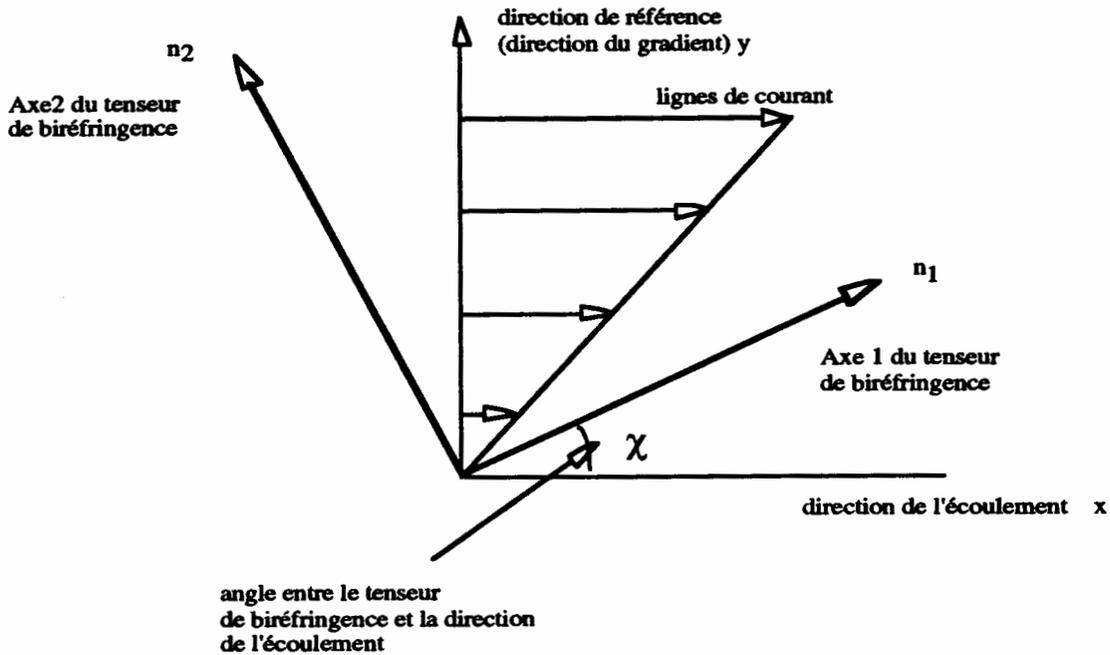


Figure 1. Définition des axes principaux du tenseur des indices et de l'angle d'orientation  $\chi$  dans le cas d'un cisaillement simple.

Parallèlement à cette anisotropie de l'indice de réfraction, certains milieux contenant des entités absorbant partiellement la lumière ou faiblement diffusantes peuvent présenter le phénomène de dichroïsme. Il se manifeste par une atténuation de l'intensité transmise qui dépend de la direction du champ électrique. Ce phénomène correspond à une anisotropie de la partie imaginaire du tenseur des indices. Le dichroïsme apparaît donc comme l'analogue de la biréfringence mais concerne l'absorption de la lumière et non sa vitesse de propagation.

Il existe deux contributions à la biréfringence comme au dichroïsme [3]. La biréfringence intrinsèque est directement liée à l'orientation des molécules dans le milieu et sa valeur dépend fortement de l'anisotropie de polarisabilité des molécules. La deuxième contribution est appelée biréfringence de forme. Elle apparaît lorsqu'il existe une forte différence de polarisabilité entre les entités qui s'orientent et le milieu environnant. Contrairement à la biréfringence intrinsèque, elle est liée à la forme globale des objets dans l'écoulement. Elle peut être négligeable dans de nombreux cas (objets de petites dimensions, faible anisotropie de forme, milieux concentrés) ou se superposer à la biréfringence intrinsèque auquel cas l'interprétation des données devient très délicate. De la même façon, la contribution intrinsèque au dichroïsme correspond à l'absorption (au sens spectroscopique) du rayonnement par les molécules alors que la contribution de forme est liée à l'anisotropie de la lumière diffusée par les objets ce qui rend sa présence sensible aux mêmes facteurs que la biréfringence de forme.

## II. Loi tensio-optique

Dans le cas des liquides polymères en écoulement, la contrainte macroscopique est associée, au niveau moléculaire, à la force nécessaire pour orienter les segments de chaînes [3,4]. La biréfringence est également directement reliée à l'orientation des segments, de telle sorte qu'on peut écrire une relation de proportionnalité entre le tenseur des indices  $\mathbf{n}$  et le tenseur des extra-contraintes  $\boldsymbol{\tau}$ :

$$\mathbf{n} = C \boldsymbol{\tau} + A \mathbf{I} \quad (2)$$

le deuxième terme de cette expression étant lié à la partie isotrope du tenseur des indices.

$C$  est appelé coefficient tensio-optique. Il ne dépend que de la structure chimique du polymère et faiblement de la température ( $\propto 1/T$ )

Ainsi, dans l'écoulement de cisaillement représenté sur la Figure 1, l'équation (2) conduit aux relations suivantes :

$$\tau_{xy} = 1/2C \Delta n \sin 2\chi \quad (3)$$

$$N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy} = 1/C \Delta n \cos 2\chi \quad (4)$$

Il apparaît donc que la biréfringence permet d'accéder indirectement à la contrainte de cisaillement mais également à la première différence des contraintes normales. En particulier, une déviation de l'angle par rapport à  $45^\circ$  traduit l'élasticité du fluide.

Si par contre, la lumière est envoyée selon la direction du gradient de cisaillement, ce qui correspond à une géométrie cone-plan ou plan-plan, la mesure de la biréfringence  $\Delta n_{13}$  fournit une information sur la troisième différence des contraintes normales :

$$N_3 = N_1 + N_2 = 1/C \Delta n_{13} \quad (5)$$

## III. Description de l'appareillage

Les mesures ont été réalisées sur l'analyseur rhéo-optique (Rheometrics ROA) dont un schéma synoptique est donné sur la figure 2.

Un faisceau monochromatique issu d'un laser He-Ne ( $\lambda = 632,8$  nm) est polarisé à travers un prisme puis arrive sur une lame demi-onde qui tourne à la fréquence  $\Omega$  (de l'ordre de 2 KHz). La polarisation linéaire du faisceau tourne alors à la fréquence  $4\Omega$ . Cette lumière traverse ensuite le milieu en écoulement. Dans une géométrie de Couette, la lumière se propage parallèlement à l'axe des cylindres, c'est à dire suivant la

direction neutre du cisaillement. L'état de polarisation de la lumière est donc modifié par l'anisotropie induite par l'écoulement et est analysé par un polariseur circulaire. L'intensité reçue par le détecteur s'écrit [5]:

$$I = I_0/2 (1 - \sin\delta \sin 2\chi \cos 4\Omega t + \sin\delta \cos 2\chi \sin 4\Omega t) \quad (6)$$

où  $\delta$  est le retard optique et  $\chi$  l'angle d'orientation.

Le signal issu du détecteur est filtré pour en éliminer la composante continue et les deux composantes à  $4\Omega$  sont séparées par un détecteur synchrone. Il est alors simple de déterminer le retard optique  $\delta$  (donc la biréfringence) et l'angle  $\chi$ .

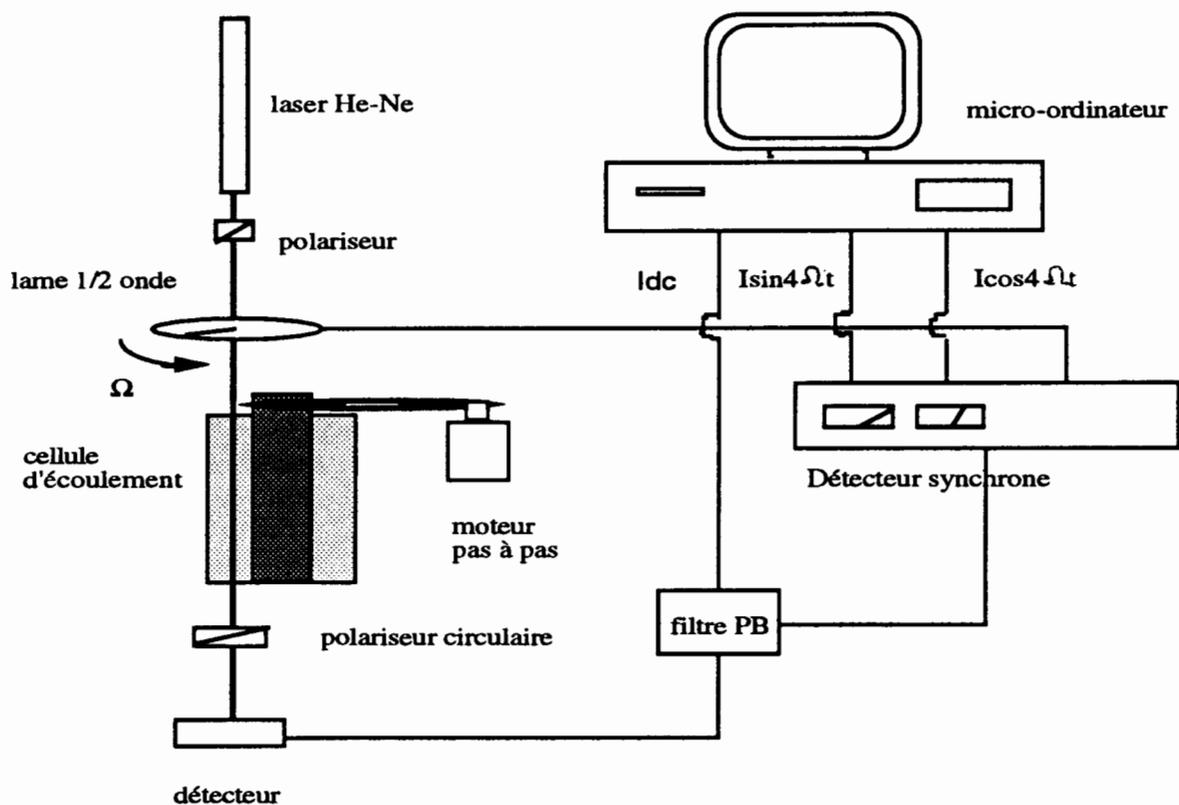


Figure 2 Schéma de principe du rhéomètre optique

#### IV. Applications à quelques systèmes

##### 1) Liquide polymère Newtonien

Un échantillon de polybutadiène de faible masse molaire ( $M_w = 2100$ ,  $M_w/M_n = 1.05$ ) a été étudié conjointement en rhéométrie classique et en rhéométrie optique à différents gradients de cisaillement. La figure 3 montre une augmentation de la biréfringence lors d'échelons à des gradients croissants. L'angle d'orientation reste par contre voisin de  $45^\circ$ . La rhéométrie montre un comportement Newtonien et la validité de la loi tensio-optique est illustrée par la figure 4. Le coefficient obtenu est de  $C = 3,65 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ , en bon accord avec les valeurs de la littérature [4].

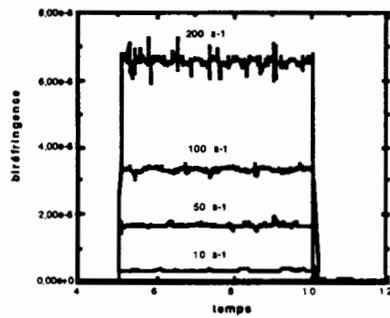


Figure 3

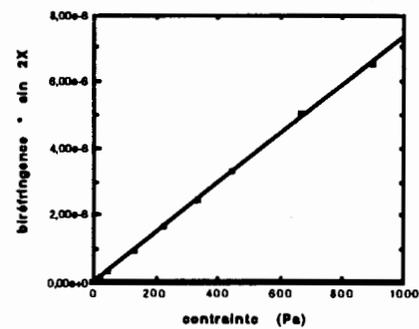


Figure 4

Figure 3 : Evolution de la biréfringence à différents gradients pour un polybutadiène de faible masse molaire

Figure 4 : Validation de la loi tensio-optique

## 2) Polymères associatifs

Ces systèmes sont constitués de copolymères d'un monomère hydrosoluble (très large excès) et d'un monomère hydrophobe (en faible proportion). Ils présentent des propriétés épaississantes intéressantes même pour des concentrations faibles en polymère. En effet, en solution dans l'eau, les groupes hydrophobes tendent à s'associer en petits domaines, formant ainsi un réseau macromoléculaire. Il en résulte une augmentation forte de la viscosité. Ce réseau n'est cependant pas permanent dans la mesure où les jonctions, basées sur des interactions entre groupes hydrophobes, ont une certaine durée de vie et peuvent également être rompues en présence de forts gradients.

Les copolymères étudiés sont constitués d'un squelette d'acide polyacrylique ( $M_w = 150\ 000$ ,  $M_w/M_n = 2,9$ ) contenant 1 ou 3 % en mole de motifs porteurs de chaînes octadécyle (1C18 ou 3C18). Ils nous ont été fournis par I. Iliopoulos (ESPCI, Paris)[6].

Pour une concentration donnée, le taux de greffons hydrophobes est un paramètre déterminant. Ainsi, la biréfringence d'une solution à 2% de 1C18 est très faible même aux plus hauts gradients considérés ( $400\ s^{-1}$ ) et ne se distingue pas de celle de l'acide polyacrylique non modifié. Par contre pour le produit 3C18, la biréfringence devient mesurable et atteint environ  $2 \cdot 10^{-8}$  pour un gradient de  $100\ s^{-1}$ . L'angle diminue avec le gradient et est de l'ordre de  $20^\circ$  aux plus forts cisaillements (Figure 5).

Si la concentration augmente (3%), l'angle se stabilise dès les bas gradients ( $0,5\ s^{-1}$ ) vers  $8^\circ$ . On note que l'angle ne diminue plus lorsque le gradient augmente.

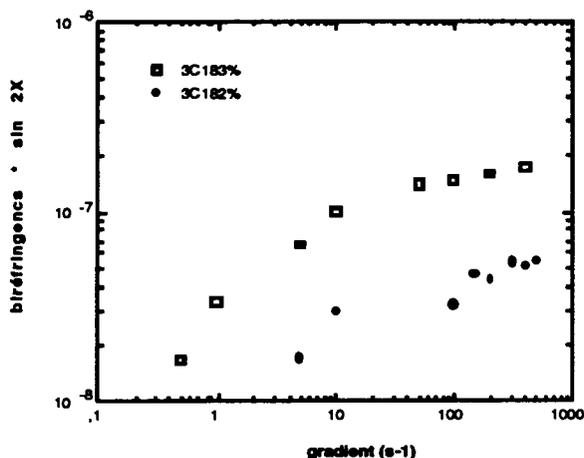


Figure 5

Figure 5. Evolution de  $\Delta n \sin 2\chi$  avec le gradient de cisaillement pour 2 concentrations

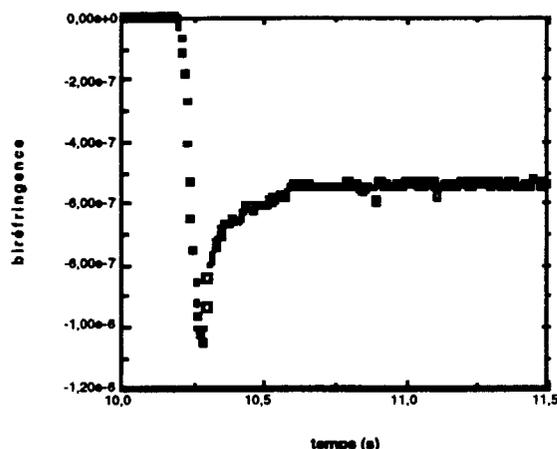


Figure 6

Figure 6. Etablissement de la biréfringence lors d'un cisaillement à  $100 \text{ s}^{-1}$

La rhéométrie indique un comportement rhéofluidifiant. On notera l'élasticité particulièrement forte de ces composés même à faible concentration, qui s'interprète par l'existence d'un réseau physique fortement déformable.

En régime transitoire, au démarrage du cisaillement, ces composés montrent un maximum de la biréfringence illustré sur la figure 6. On notera l'importance de ce maximum par rapport au niveau de biréfringence en régime stationnaire ainsi que la gamme de temps courts exploitable par cette technique.

### 3) Thixotropie de suspensions d'argile

Nous avons étudié par rhéométrie optique des suspensions de laponite à une concentration de 2% en poids dans l'eau.

La figure 7 illustre l'établissement du régime permanent à partir de l'état structuré au repos pour un gradient de  $0,05 \text{ s}^{-1}$  ainsi que la relaxation de la biréfringence. On observe qu'un temps de l'ordre de 400 secondes est nécessaire pour atteindre le régime permanent.

La différence de structure du matériau à la suite de cisaillements à différents gradients conduit, lors de l'arrêt, à une cinétique de retour à l'état isotrope sur des échelles de temps très variables. La relaxation est d'autant plus rapide que le gradient est important (Figure 8). On peut interpréter ce phénomène par une déstructuration d'autant plus forte de la suspension que le gradient est élevé. Les objets présents sont alors de faibles dimensions et peuvent relaxer rapidement. Au contraire, à faible gradient, la présence de gros objets conduit à une relaxation très lente. On note par exemple que l'état isotrope n'est pas atteint dans l'entrefer de la cellule de mesure après 15 heures de repos.

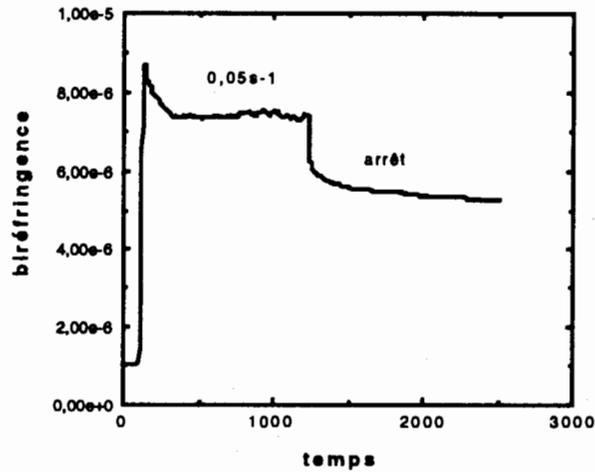


Figure 7. Démarrage d'un cisaillement à  $0,05 \text{ s}^{-1}$  à partir d'un état supposé structuré

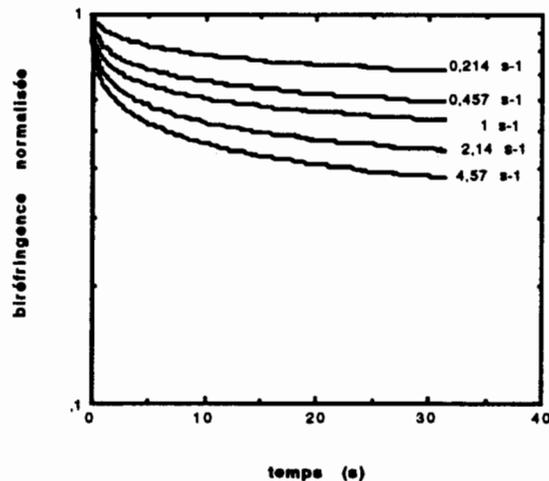


Figure 8 Relaxation de la biréfringence à partir de l'état stationnaire à différents gradients

Cependant, il est peu aisé de partir systématiquement de l'état totalement structuré pour effectuer les essais rhéologiques, tant la définition de cet état est délicate et le temps nécessaire pour l'atteindre long. Nous avons donc choisi au contraire de partir d'un état déstructuré, obtenu par un cisaillement à fort gradient ( $400\text{s}^{-1}$ ) et de suivre la recouvrance partielle de la structure sous un gradient beaucoup plus faible.

L'évolution de la biréfringence au cours des deux phases de l'expérience est donnée sur la figure 9.

La restructuration du milieu sous écoulement conduit à la formation d'entités de taille plus importante qui peuvent même à bas gradient

conduire à des biréfringences élevées. On notera la lenteur du processus de reconstruction puisque l'équilibre est à peine atteint au bout de plus de 1000 s.

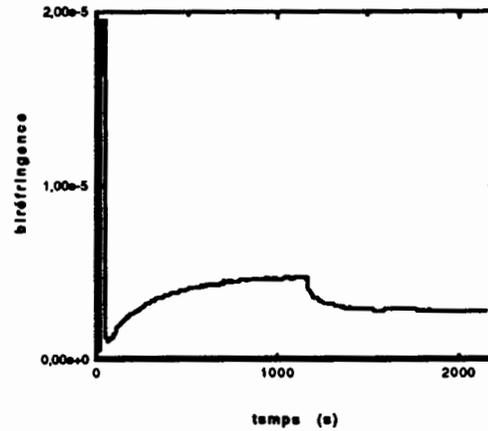


Figure 9 : Retour au régime stationnaire sous  $0,05 \text{ s}^{-1}$  après un cisaillement à  $400 \text{ s}^{-1}$

### Conclusion

Nous avons illustré le comportement rhéo-optique de trois systèmes. Dans le cas de fluides peu visqueux, la mesure de l'élasticité du fluide par la déviation de l'angle vis à vis de  $45^\circ$  est plus aisée que les mesures de forces normales. Il est clair que cette technique doit venir en complément de mesures rhéologiques classiques, de façon à faciliter la compréhension de certains comportements.

### Références :

- [1] G. G. Fuller, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **22**, 387-417, (1990)
- [2] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, Amsterdam, North Holland, (1977)
- [3] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Sci. Pub., (1988)
- [4] H. Janeschitz-Kriegl, *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*, Springer Verlag, Berlin, (1983)
- [5] G. G. Fuller, K. J. Mikkelsen, *J. Rheol.*, **33**, 761, (1989)
- [6] T. K. Wang, I. Iliopoulos, R. Aubebert, *Polym. Bull.*, **20**, 577, (1988)

## THIXOTROPIC MUD, COMPACTED CAKE and SWELLING SHALE

J.D. SHERWOOD

Schlumberger Cambridge Research, High Cross, Madingley Rd,  
Cambridge CB3 0EL, U.K.

### Abstract

Aqueous suspensions of clay are used as drilling fluids, and after compaction form paste-like filter cakes. Further compaction, over geological timescales, can create shale. All these systems are of interest to the petroleum industry, and have been studied at Schlumberger Cambridge Research since the laboratory was established in 1983. A review of this work is presented.

### Résumé

Les suspensions aqueuses d'argile peuvent être employées comme boues de forages. La formation d'argilites résulte du compactage de telles suspensions à l'échelle géologique, tandis que leur compactage à l'échelle d'un forage induit la création d'un gâteau de filtration. Tous ces systèmes présentent un intérêt pour l'industrie pétrolière, et ont été systématiquement étudiés à Schlumberger Cambridge Research. Nous présentons dans cet article une revue du travail poursuivi depuis la création du laboratoire en 1983.

### 1. Drilling fluids

A drilling fluid (or mud) has several functions. A wellbore is filled with dense drilling fluid, so that the downhole hydrostatic pressure is sufficiently high to prevent closure of the hole by stresses in the Earth's crust. The fluid also lifts to the surface rock cuttings from the drill bit at the bottom of the well. A suspension of bentonite in water is able to fulfill these two roles. The fluid is pumped down the drillstring and through the nozzles in the drill bit, forming high-speed jets which dislodge rock cuttings. The mud then flows up the annulus between the drillstring and rock. Once out of the turbulent zone close to the drill bit, the bentonite forms a gel which can support rock cuttings, and these are lifted to the surface (figure 1). If pumping stops (for example, to allow a new stand of pipe to be added to the drillstring), the gel should become sufficiently strong that the cuttings are held immobile. Sedimentation of a large number of rock cuttings to the bottom of the hole could trap the drillstring.

Drilling fluids contain other additives, including barite particles with density  $4200 \text{ kg m}^{-3}$ . These increase the mud density in order to maintain the downhole hydrostatic pressure, and are held in suspension by the bentonite gel. The gel must therefore re-form after passing through the region of high shear at the drill bit: the mud should be thixotropic. However, this has possible adverse consequences whenever pumping stops. Will the gel become so

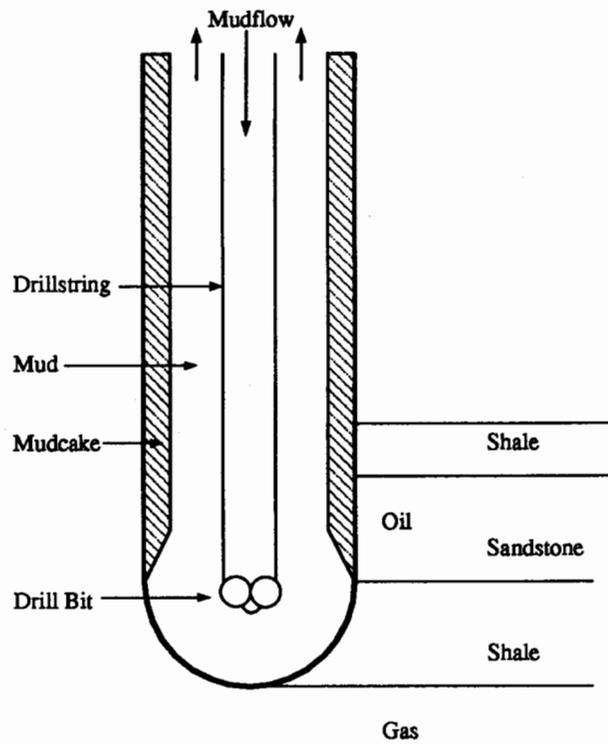


Fig. 1. The mud-filled wellbore during drilling.

strong that the pumps are unable to cope? What pressures will be generated if the drillstring is dropped into, or pulled out of, a wellbore filled with gelled mud?

Figure 2 shows a typical plot of stress against shear rate, measured in a concentric cylinder viscometer. The strain rate has been stepped up and down several times, and tends ultimately towards a limit cycle which depends on the precise details of the strain-rate cycle. If sufficient time is allowed at each shear rate  $\dot{\gamma} > 0$  for the shear stress  $\tau$  to reach a steady value, then  $\tau$  can be adequately represented by a Herschel-Bulkley model of the form

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

where the standard power-law model  $\tau = k\dot{\gamma}^n$  has been modified by the addition of a yield stress  $\tau_0$  [1].

Figure 3 shows stresses obtained after step changes in shear rate. Tehrani & Maitland (unpublished work) analysed these, using a Moore-Cheng model in which a single structure parameter  $\lambda$  varies within the range  $0 \leq \lambda \leq 1$ .  $\lambda = 0$  corresponds to the complete break down of structure at high shear rates, and  $\lambda = 1$  to the equilibrium gel structure at rest. No attempt is made to link  $\lambda$  with any physical model describing the gel structure. A simple expression for the rate of creation (or destruction) of structure is

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1 - \lambda) - b\lambda\dot{\gamma} \quad (2)$$

where  $a$  and  $b$  are parameters which have to be determined experimentally. The Herschel-Bulkley relation (1) may be modified to incorporate the effect of changes in the structure

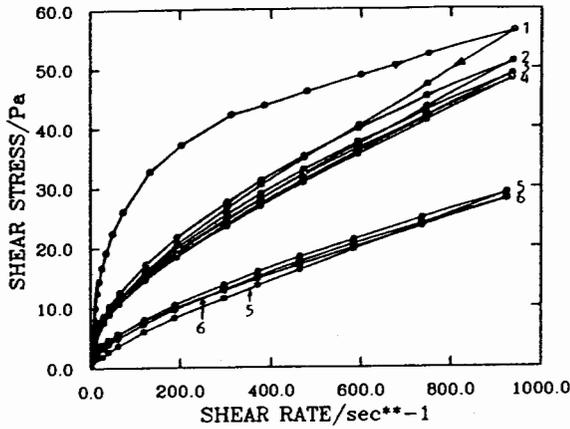


Fig. 2

Fig. 2. Shear stress in a 6% w/w ( $\phi = 0.024$ ) suspension of bentonite in deionised water, against shear rate. Stress equilibration times at each shear rate: curves 1–4 (successive cycles), 10 s; curve 5, 15 min; curve 6, 30 min [1].

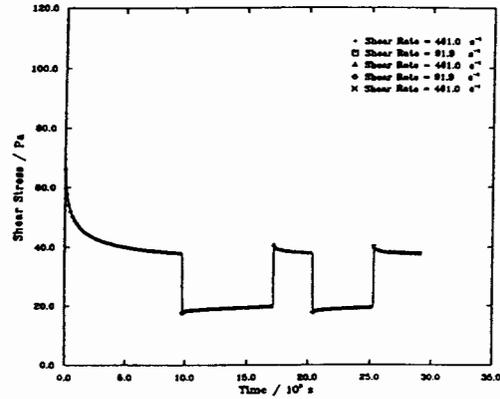


Fig. 3

Fig. 3. Shear stress relaxation when the shear rate alternates between  $461 \text{ s}^{-1}$  and  $91.9 \text{ s}^{-1}$ .

parameter  $\lambda$ :

$$\tau = \lambda \tau_0 + (\eta_\infty + c\lambda) \dot{\gamma}^n. \quad (3)$$

If the initial structure parameter at time  $t = 0$  is  $\lambda = \lambda_0$ , and a shear rate  $\dot{\gamma}$  is applied, then

$$\lambda(t) = (\lambda_0 - \lambda_e) \exp(-\alpha t) + \lambda_e$$

where the equilibrium value  $\lambda_e$  and rate constant  $\alpha$  are

$$\lambda_e = (1 + b\dot{\gamma}/a)^{-1}, \quad \alpha = a + b\dot{\gamma}.$$

Of course, a model as simple as (2,3) does not suffice to fit the wide variety of experiments which might be performed. Best fits were found to depend upon the shear rates used;  $a$  was typically of order  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $b$  was typically  $10^{-7}$ .

The implications of these equations for pipe flow have been investigated by Ferguson & Billingham [2]. Depending on the pressure gradient (and the precise form of the constitutive relation), either one value for  $\lambda_e$  is possible, or three. If there are three solutions, then one of these is unstable, for flow both at constant pressure gradient, and at constant volume flux. However, if multiple solutions are possible, then the equilibrium solution makes no prediction about which of the two possible values of  $\lambda_e$  will be taken at any given point. Bands of differing structure are possible: similar conclusions were reached by Coussot *et al.* [3]. The final structure in any flow can be computed as the solution of a time-dependent problem, but this merely pushes the problem back to the choice of initial conditions. If  $\lambda$  is initially highly non-uniform, the final steady state may be similarly complex.

Billingham & Ferguson proposed that structure could also diffuse, so that sharp jumps were

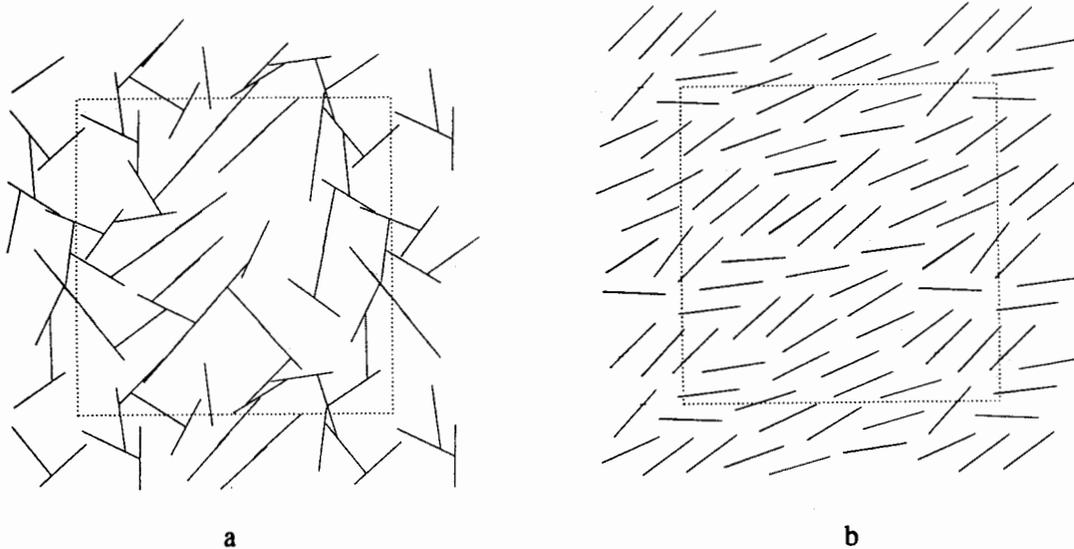


Fig. 4. Two-dimensional Brownian dynamics simulations of charged clay particles. (a) Edge-face attractions, (b) uniformly charged plates [5].

not allowed. Equation (2) becomes

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = a(1 - \lambda) - b\lambda\dot{\gamma} + \nabla \cdot D\nabla \lambda$$

where the diffusivity  $D$  may itself be a function of  $\lambda$  and of  $\dot{\gamma}$ . Choosing  $D > 0$  ensures that structure diffuses from regions where  $\lambda$  is large to regions where  $\lambda$  is small, and sharp jumps in  $\lambda$  are smoothed out. A breakdown of structure at a moving wall will diffuse out into gelled material. In regions of plug flow ( $\dot{\gamma} = 0$ ), creation of structure is balanced by diffusion, and a fully structured gel  $\lambda = 1$  cannot exist in splendid isolation along the centre-line of a pipe. Some boundary condition must be applied at walls: the choice is not obvious. Complete breakdown of structure ( $\lambda = 0$ ) leads to a boundary layer at the wall of thickness  $O(D/a)^{1/2}$  if  $D$  is small. Alternatively, a no flux condition  $\mathbf{n} \cdot \nabla \lambda = 0$  might be applied, where  $\mathbf{n}$  is the normal to the wall.

Little has been done to relate the structure parameter  $\lambda$  to the physical state of the gel. Hunter's elastic floc model [4] looks at floc structure. Brownian dynamics simulations of individual clay particles have been performed in 2 dimensions [5], but not in three. Such simulations require, as input, a model for the interactions between particles. Gels may be formed either by particle-particle repulsions, or by edge-face attractions which might lead to a house of cards network [6]. Figure 4 shows typical structures in these two cases. Schematics similar to figure 4b have been proposed to explain the results of small-angle neutron scattering experiments [7].

## 2. Compacted filter cakes

The wellbore is kept at a higher pressure than that within the pores of the surrounding rock, in order to prevent gas from entering the well. This pressure differential forces fluid from the

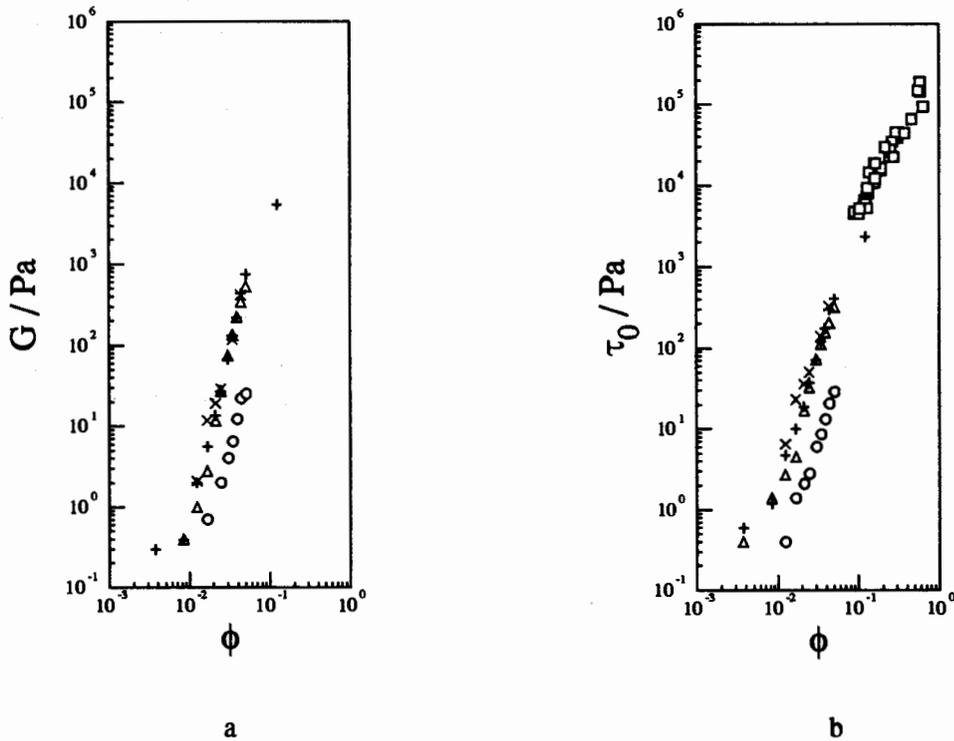


Fig. 5. (a) The elastic modulus  $G$  as a function of solids volume fraction  $\phi$ , measured by a vane at gelation times  $\circ$  0 h,  $\triangle$  16 h,  $+$  3 days,  $\times$  5 days [11]. (b) The yield stress  $\tau_0$  measured (i) by the vane (symbols as above) and (ii) by squeeze-film  $\square$  [20].

wellbore into the rock, but the clay particles are usually too large to enter the pores, and form a filter cake at the rock surface. The mechanical properties of the filtercake are of interest. What will be the coefficient of friction between the drillstring and the filtercake? Will the filtercake be removed when washes are pumped around the wellbore prior to cementation? We have therefore investigated the properties of concentrated suspensions and filtercakes as a function of solids volume fraction  $\phi$ .

It is well known that rheometry of concentrated suspensions and pastes is made more difficult by problems of wall-slip [8]. One way to reduce these problems when measuring yield stress is to use the vane rheometer [9,10]. The same device may also be used to measure any linear elastic properties of the gel [11–13]. Results for the elastic shear modulus  $G$  are shown in figure 5a, with  $G \propto \phi^4$ . These were obtained only at gelation times of 0 h and 16 h or longer. Most of the structure has already built up after 16 h, and there is scope for a more detailed study at shorter times. Results for the yield stress  $\tau_0$  are similar (figure 5b), with  $\tau_0 \simeq \phi^3$ . The yield strain (defined as  $\tau_0/G$ ) does not change markedly during gelation.

The vane tests were performed on suspensions mixed in a high-shear blender. It is difficult to achieve high concentrations by this route, but a filter cell may instead be used to squeeze water from the clay slurry. The clay platelets tend to be aligned by this process, and the resulting cake is no longer isotropic. It is well known in both soil mechanics [14] and

colloid science [15], that the initial, primary compaction is not reversible. If stresses are reduced, the cake will re-swell, but will not recover its original water content. Subsequent compaction and swelling is reversible, as long as the stress does not exceed that initially applied. Possible explanations include friction and particle re-orientation. Of course, the suspension may be returned to its initial state by mechanical agitation. Many continuum models of filtration have been published e.g. [16,17]. Microscopic models of filtercakes formed from rigid [18] or flexible [19] plates have also been studied.

Laboratory filter cakes are usually a few cm in diameter, but only a few mm thick. One technique which may be applied to such a cake is squeeze-film rheometry [20]. The sample is compressed between two parallel discs, and the force recorded. Interpretation is difficult, as the flow profile between the discs is unknown, and only the total force is measured. The results of such tests varied little with the velocity of compression, and were interpreted by means of lubrication theory applied to a Bingham fluid. Such an analysis is inconsistent: the local analysis (at any given radial position  $r$ ) predicts a region of plug flow, but globally, the velocity of the plug is predicted to vary with  $r$  i.e. the plug must deform [21]. Numerical analyses sometimes avoid these problems by means of a bi-viscosity model [22], and a mud filtercake may exhibit creep. Results for  $\tau_0$  are shown in figure 5b. The vane rheometer and squeeze-film experiments agree fairly well, but there appears to be a difference in slope between the two sets of results. This might be due to the anisotropy of the filter cake, or to slip between the cake and the metal discs of the apparatus. Friction between a metal drillstring and filter cake is a subject of interest in its own right.

At the end of the test, the compression was stopped, and the relaxation of the stress was determined. This relaxation might have been due to diffusion of pressure through the pores of the cake, though the very low permeabilities of mudcakes [23] suggest that this is unlikely. Such diffusion, well known in the field of rock mechanics, must not be ignored when studying porous materials.

### 3. Swelling shale

The rheology of rock is usually described in journals of rock mechanics rather than of rheology. If an ocean sediment of clay particles is compacted over geological timescales, shale may be formed. The clay particles in the shale are charged, and tend to repel one another. When brought into contact with an aqueous drilling fluid, some shales absorb water and swell. If the diameter of the wellbore is thus reduced, the drillstring may become trapped; alternatively, the weakened shale may disintegrate. The drilling fluid becomes laden with a large amount of solids, and can become very viscous. Large particles are removed at the surface by sieves, but small clay particles remain in suspension, and add to the bentonite gel. The mud engineer is expected to combine a knowledge of rheology and chemistry to restore the desired mud properties.

The use of oil based muds reduces shale swelling, but leads in turn to environmental problems. A large research effort is therefore devoted to the development of water based

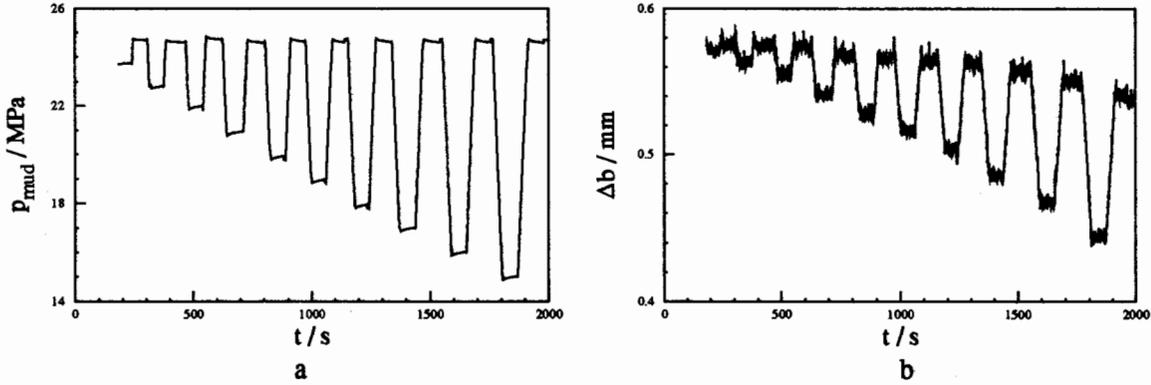


Fig. 6. Tests on a 25 mm borehole in a block of shale [33]. (a) The wellbore pressure  $p_{\text{mud}}$  as a function of time  $t$ , (b) the resulting change in borehole radius  $\Delta b$ .

muds containing additives to inhibit swelling [24,25].

Theories of poroelasticity [26] are used to predict the change in strain  $d\epsilon_{ij}$  of chemically inert rock (e.g. sandstone) as a function of changes in the applied stress  $d\sigma_{ij}$  and of the pore pressure  $dp$ . Fluid flow through the pores is governed by Darcy's law, and leads to a time-dependent response of the rock. Such poroelastic theories may be modified to incorporate chemical effects [27–29], leading to equations of the form

$$d\epsilon_{ij} = S_{ijkl}d\sigma_{kl} + \sum_{r=1}^R Q_{ij}^r d\mu^r \quad (4)$$

$$dm^r = Q_{ij}^r d\sigma_{ij} + \sum_{s=1}^R C^{rs} d\mu^s \quad (5)$$

where  $d\mu^r$  is the change in the chemical potential of the  $r^{\text{th}}$  chemical species within the pore fluid, and  $dm^r$  is the change in the amount of species  $r$  within the pores. Changes in the chemical composition of the pore fluid will cause the rock to deform: e.g. addition of salt will compress the double layers around the clay particles (though ion-specific effects are important). There are similarities with swelling polymers and polyelectrolytes. Little is known about the coefficients  $S_{ijkl}$ ,  $Q_{ij}^r$  and  $C^{rs}$  in equations (4,5). Moreover, hindered transport of various species leads to transient effects [30–32].

The arguments leading to (4,5) are based on an elastic energy. However, the cementation between clay particles in shale is weak, and large deformations can be irreversible. Figure 6b shows the change in diameter of a 25 mm wellbore in a block of shale, when the pressure within the wellbore was modified [33]. Towards the end of the test, the wellbore radius did not recover when the pressure returned to its initial value. The structure of the shale had been altered by the deformation. No doubt this structure would re-form, given a few million years and the correct physical/chemical conditions. However, few rheologists would wish to wait this long to complete their studies of thixotropy.

I thank Ahmadi Tehrani for permission to quote his unpublished results. The work described here has been carried out by many colleagues at SCR, especially Neil Alderman, Louise Bailey, John Billingham, Chris Farrow, John Ferguson, Garry Goldsmith, Geoff Maitland, Gerry Meeten and Ahmadi Tehrani.

## References

- [1] N.J. Alderman, D. Ram Babu, T.L. Hughes & G.C. Maitland, The rheological properties of water-based drilling fluids. *Proc. 10th Int. Congr. Rheology*, Sydney (1988) 140–142.
- [2] J. Billingham & J.W.J. Ferguson, Laminar, unidirectional flow of a thixotropic fluid in a circular pipe. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **47** (1993) 21–55.
- [3] P. Coussot, A.I. Leonov & J.M. Piau, Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **46** (1993) 179–217.
- [4] B.A. Firth & R.J. Hunter, Flow properties of coagulated colloidal suspensions III The elastic floc model. *J. Colloid Interface Sci.* **57** (1976) 266–275.
- [5] J.D. Sherwood, Brownian dynamics simulations of a 2-D suspension of charged colloidal particles under shear. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **43** (1992) 195–228.
- [6] H. van Olphen, *An introduction to clay colloid chemistry*. 2nd edn. Wiley, New York (1977).
- [7] J.D.F. Ramsay & P. Lidner, Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993) 4207–4214.
- [8] D.M. Kalyon, P. Yaras, B. Aral & U. Yilmazer, Rheological behavior of a concentrated suspension: a solid rocket fuel simulant. *J. Rheol.* **37** (1993) 35–53.
- [9] M. Keentok, The measurement of the yield stress of liquids. *Rheol. Acta* **21** (1982) 325–332.
- [10] Q.D. Nguyen & D.V. Boger, Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **24** (1992) 47–88.
- [11] N.J. Alderman, G.H. Meeten & J.D. Sherwood, Vane rheometry of bentonite gels. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **39** (1991) 291–310.
- [12] J.D. Sherwood & G.H. Meeten, The use of the vane to measure the shear modulus of linear elastic solids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **41** (1991) 101–118.
- [13] C. Atkinson & J.D. Sherwood, The torque on a rotating  $n$ -bladed vane in a Newtonian fluid or linear elastic medium. *Proc. R. Soc. Lond. A* **438** (1992) 183–196.
- [14] J.K. Mitchell, *Fundamentals of soil behavior*. Wiley, New York (1976).
- [15] S.D. Lubetkin, S.R. Middleton & R.H. Ottewill, Some properties of clay-water dispersions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **311** (1984) 353–368.
- [16] J.R. Philip & D.E. Smiles, Macroscopic analysis of the behavior of colloidal suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **17** (1982) 83–103.

- [17] J.D. Sherwood, G.H. Meeten, C.A. Farrow & N.J. Alderman, The concentration profile within non-uniform mudcakes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1991) 611–618.
- [18] J.D. Sherwood, Ionic motion in a compacting clay filtercake. *Proc. R. Soc. Lond. A* **437** (1992) 607–627.
- [19] J.D. Sherwood & H. Van Damme, Non-linear compaction of an assembly of highly deformable plate-like particles. *Phys. Rev. E* (in the press).
- [20] J.D. Sherwood, G.H. Meeten, C.A. Farrow & N.J. Alderman, Squeeze-film rheometry of non-uniform mudcakes. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **39** (1991) 311–334.
- [21] G.G. Lipscomb & M.M. Denn, Flow of Bingham fluids in complex geometries. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **14** (1984) 337–346.
- [22] E.J. O'Donovan & R.I. Tanner, Numerical study of the Bingham squeeze film problem. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **15** (1984) 75–83.
- [23] G.H. Meeten & J.D. Sherwood, The hydraulic permeability of bentonite suspensions with granular inclusions. *Chem. Engng Sci.* **49** (1994) 3249–3256.
- [24] M.E. Chenevert, Shale alteration by water adsorption. *J. Pet. Tech.* **22** (1970) 1141–1148.
- [25] L. Bailey, P.I. Reid & J.D. Sherwood, Mechanisms and solutions for chemical inhibition of shale swelling and failure. Proceedings of the Royal Society of Chemistry meeting *Chemistry in the Oil Industry*, Ambleside, April 1994.
- [26] M.A. Biot, General theory of three-dimensional consolidation. *J. Appl. Phys.* **12** (1941) 155–164.
- [27] J.D. Sherwood, Biot poroelasticity of a chemically active shale. *Proc. R. Soc. Lond. A* **440** (1993) 365–377.
- [28] A. Onaisi, A. Audibert, M.T. Bieber, L. Bailey, J. Denis & P.S. Hammond, X-ray tomography visualization and mechanical modelling of swelling shale. *J. Petr. Sci. Engng* **9** (1993) 313–329.
- [29] J.D. Sherwood & L. Bailey, Swelling of shale around a cylindrical wellbore. *Proc. R. Soc. Lond. A* **444** (1994) 161–184.
- [30] Y.K. Kharaka & F.A.F. Berry, Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes — I. Experimental investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37** (1973) 2577–2603.
- [31] J.D. Sherwood, A model for the flow of water and ions into swelling shale. *Langmuir* **10** (1994) 2480–2486.
- [32] J.D. Sherwood, A model for hindered transport of solute in poroelastic shale. *Proc. R. Soc. Lond. A* **445** (1994) 679–692.
- [33] L. Bailey, J. Denis, G. Goldsmith, P.L. Hall & J.D. Sherwood, A wellbore simulator for mud-shale interaction studies. *J. Petr. Sci. Engng* **11** (1994) 195–211.

## **“Influence des forces inter-particulaires sur la structure et les propriétés rhéologiques de suspensions denses micronisées”**

S. Ducerf et J. M. Piau

Laboratoire de Rhéologie, Université de Grenoble (UJF et INPG), associé au CNRS (URA1510), BP53, Grenoble cedex 9 - France.

### **Résumé**

A partir d'une certaine concentration en particules, les suspensions peuvent présenter un seuil, ou même un minimum de contrainte dans leur courbe d'écoulement.

L'apparition de ces deux phénomènes est expliqué par la nature de l'énergie d'interaction entre particules et par le rapport de sa valeur à celle de l'énergie brownienne.

Ce rapport conditionne l'évolution de la microstructure de la suspension et son niveau de thixotropie.

### **I- Introduction**

L'étude rhéologique des suspensions est d'un intérêt industriel primordial, ce qui explique le nombre considérable de publications à ce sujet, voir la revue de Kamal et Muttel [1].

Par contre, l'influence des forces interparticulaires a été, comparativement, peu étudiée. Pour des suspensions diluées ( $\phi_v < 0,07$ ), le seuil extrapolé de Bingham décroît proportionnellement au carré du potentiel zêta [2]. De nombreux auteurs ont montré, en mesurant le seuil de contrainte en fonction du pH, que le maximum de floculation avait lieu au point isoélectrique (charge de surface des particules nulle), voir [3] par exemple.

Il est donc admis, qu'à partir d'une certaine concentration en particules et dans certaines conditions non connues, les suspensions ont un seuil de contrainte. Cependant, récemment, Englund et Wan [4] ont supposé l'existence d'un minimum de contrainte, après avoir observé des instabilités d'écoulement sur des suspensions de bentonite. Coussot et al [5] ont pour la première fois caractérisé un fluide à minimum. De plus, ils ont développé un modèle théorique rendant compte de l'évolution de la microstructure par le nombre de liaisons entre particules qui dépend du temps et du gradient de cisaillement. Enfin, des fluides à minimum ont été caractérisés par

Baylocq [6], sur des suspensions et par Mas et Magnin [7] sur des graisses.

Le comportement rhéologique, sous cisaillement permanent et après un démarrage en cisaillement suivi d'un temps de repos variable, de suspensions denses ( $\phi_v > 0,30$ ) d'alumine est étudié en fonction du pH. Les phénomènes mécaniques mis en évidence (seuil, minimum de contrainte et thixotropie) seront expliqués par une analyse des énergies d'interaction entre particules et brownienne.

## II- Matériaux et méthode

L'alumine que nous utilisons est fournie par Pechiney (P772SB) et a déjà été étudiée dans la littérature, voir [8] et [9]. Les diamètres des particules sont compris entre 0,12 et 3 $\mu\text{m}$ , avec un diamètre moyen en nombre de 0,43 $\mu\text{m}$ . Le point isoélectrique est obtenu pour un pH de 8,5.

Les suspensions sont préparées en mélangeant l'alumine dans de l'eau déminéralisée à laquelle on a déjà ajouté soit de l'acide chlorhydrique soit de la soude, pour faire varier le pH. Le pH est mesuré grâce à une électrode INGOLD 90450.

Les suspensions sont agitées sur tourne jarre pendant une semaine environ jusqu'à obtention d'un pH stable.

Pour observer la microstructure, une goutte de suspension est séchée grâce à une lampe de puissance 600W, cette opération prend quelques secondes puis on casse le morceau de suspension pour en observer le coeur au microscope électronique à balayage, [10].

Les propriétés d'écoulement sont mesurées avec une géométrie cône-plan, sur le Weissenberg Rheogoniometer Carrimed et sur le RMS 800 Rheometrics.

## III- Résultats

### III-1- Cisaillement permanent

Les courbes d'écoulement de suspensions d'alumine de concentration volumique  $\phi_v = 0,30$ , en fonction du pH, sont tracées Fig.1. Les niveaux de contrainte diminuent quand on augmente le pH, au delà de 8,7.

Quand la force électrostatique est négligeable (pH=8,7), la suspension est un fluide à seuil.

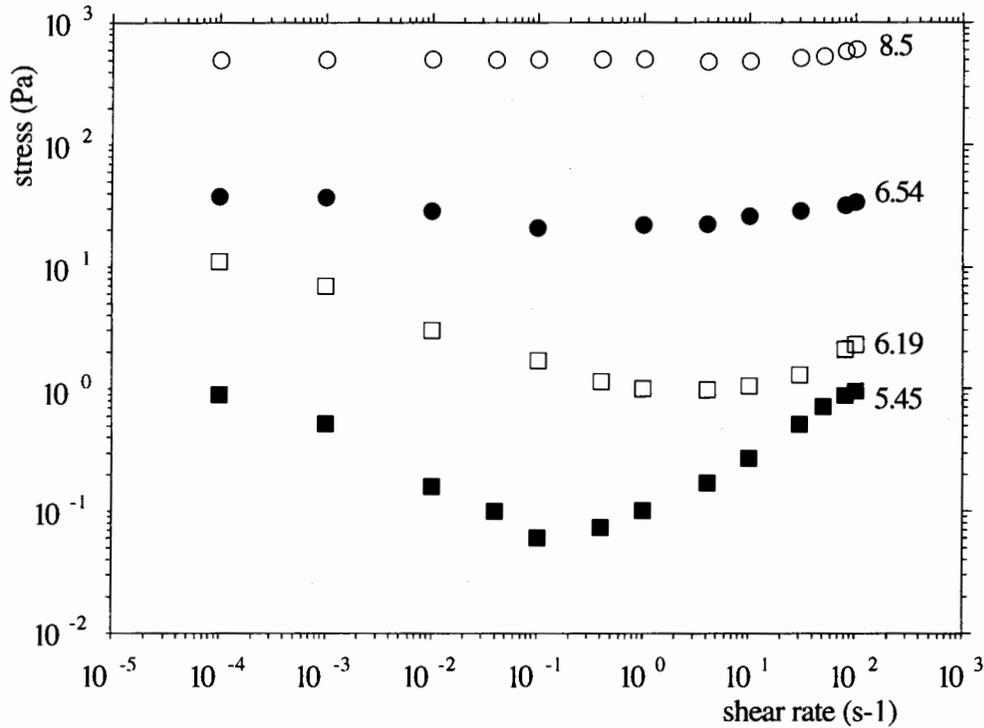


Fig.1

Quand le pH diminue, la force électrostatique augmente progressivement, le comportement rhéologique change, en plus du seuil, un minimum de contrainte apparaît.

Il est très difficile de calculer exactement le potentiel d'interaction électrostatique, car il nécessite la connaissance de nombreux paramètres et la théorie DLVO est un modèle qui est parfois partiellement contredit par des mesures directes de forces [11]. De plus, la distance pour laquelle la force d'hydratation annule la force totale (point d'équilibre de deux particules) n'est pas connue.

Cependant, on peut calculer un ordre de grandeur de cette énergie pour la comparer à l'énergie thermique. Cette énergie répulsive est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique ( $kT$ ), [9].

### III-2- Démarrage en cisaillement. Influence du temps de repos préalable.

Nous avons suivi la reprise de structure de deux suspensions, l'une étant un fluide à seuil, de valeur 150Pa (FS), avec  $\phi_v=0,30$  et  $\text{pH}=7,4$ , l'autre étant un fluide à minimum, de seuil 2300Pa et de minimum 200Pa (FM), avec  $\phi_v=0,50$  et  $\text{pH}=5,9$ . Les courbes d'écoulement sont tracées Fig.2.

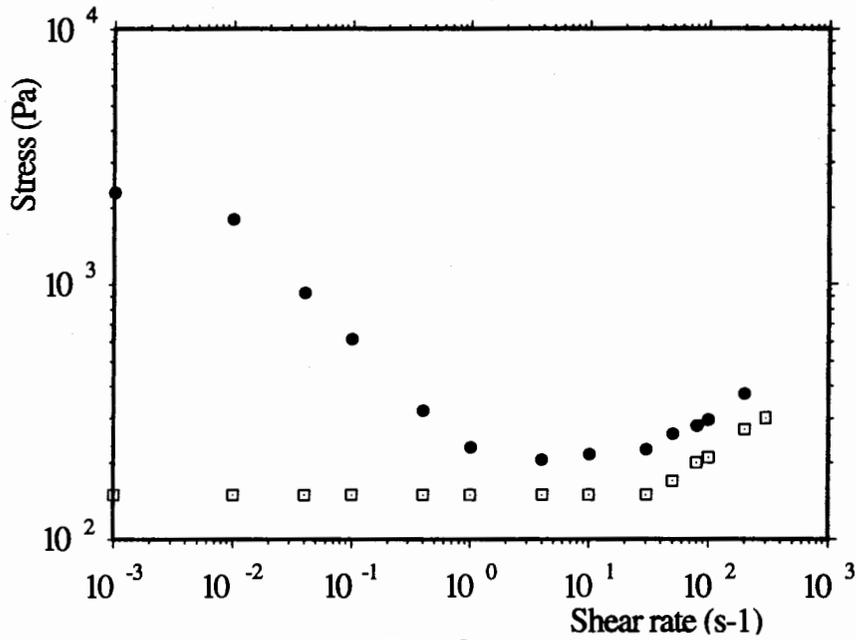


Fig. 2

Pour caractériser la thixotropie, la méthode utilisée est celle des doubles créneaux [12,13], en choisissant le premier à  $\dot{\gamma}=100\text{s}^{-1}$  pendant 1s et le second à  $\dot{\gamma}=10\text{s}^{-1}$ , ces deux paliers étant séparés par un temps de repos variable ( $10^0\text{-}3.10^4\text{ s}$ ). La microstructure est observée pour ces mêmes temps de repos.

L'évolution du dépassement de contrainte en fonction du temps de repos est tracée Fig.3. Le dépassement de contrainte est défini par le rapport entre la valeur du pic divisée par celle du régime permanent.

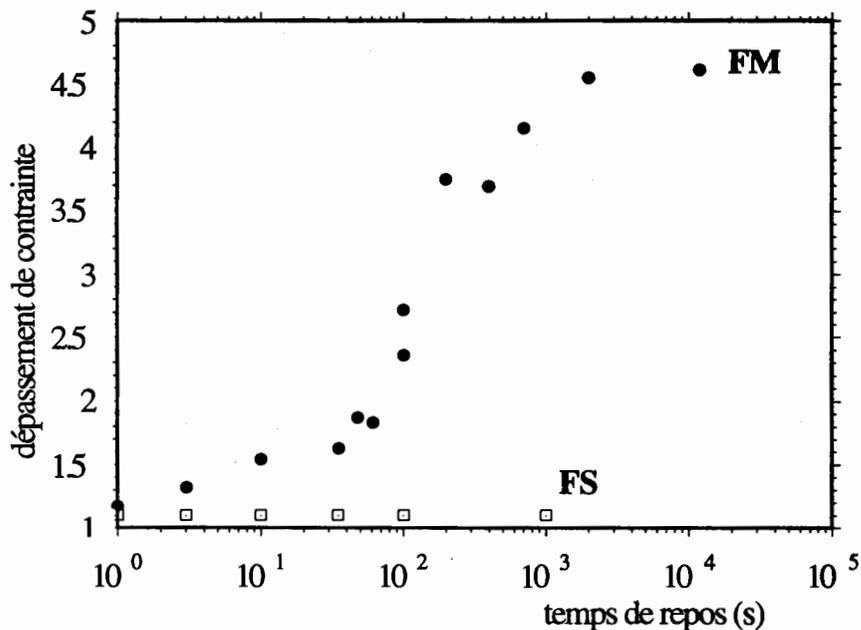


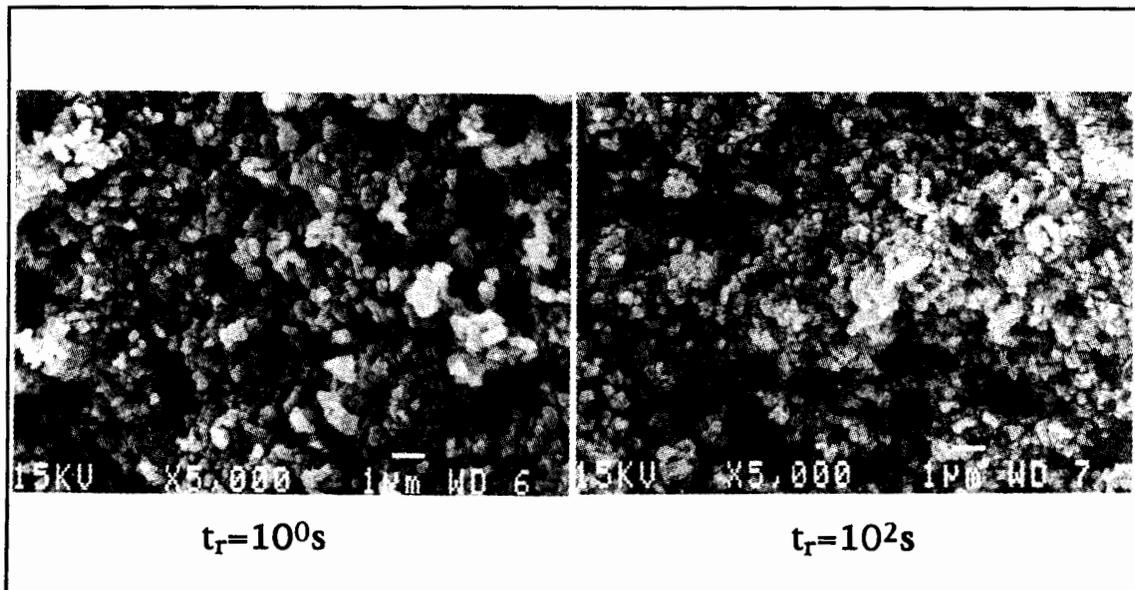
Fig.3

Il n'y a pratiquement pas de dépassement de contrainte pour le fluide à seuil (FS), ce qui confirme que la structure entre particules n'évolue pas. De même, quel que soit le gradient de cisaillement inférieur à  $100\text{s}^{-1}$ , la contrainte résultante varie peu (entre 150 et 300 Pa), Fig.2.

Les observations au microscope montrent des structures semblables quel que soit le temps de repos, Fig.4. Ceci prouve que le cisaillement ne casse pas les agrégats et que l'écoulement de cette suspension se fait par réarrangements permanents de floes les uns par rapport aux autres.

Par contre, les dépassements de contrainte, pour le fluide à minimum (FM), sont importants, traduisant une forte évolution de la microstructure. Ces mesures sont confirmées par les observations au microscope.

Pour  $t_r=10^0\text{s}$ , la suspension présente très peu d'agrégats, les agrégats sont donc divisés par le cisaillement. Pour les temps de repos supérieurs, les particules se regroupent en floes dont la taille croît régulièrement, elle est de 1, 3, 10 et  $15\mu\text{m}$ , environ pour les temps de repos de  $10^1$ ,  $10^2$ ,  $10^3$  et  $10^4\text{s}$ , Fig.5.



**Fig. 4** : Evolution de la microstructure du fluide FS, en fonction du temps de repos. Expérience des doubles créneaux.

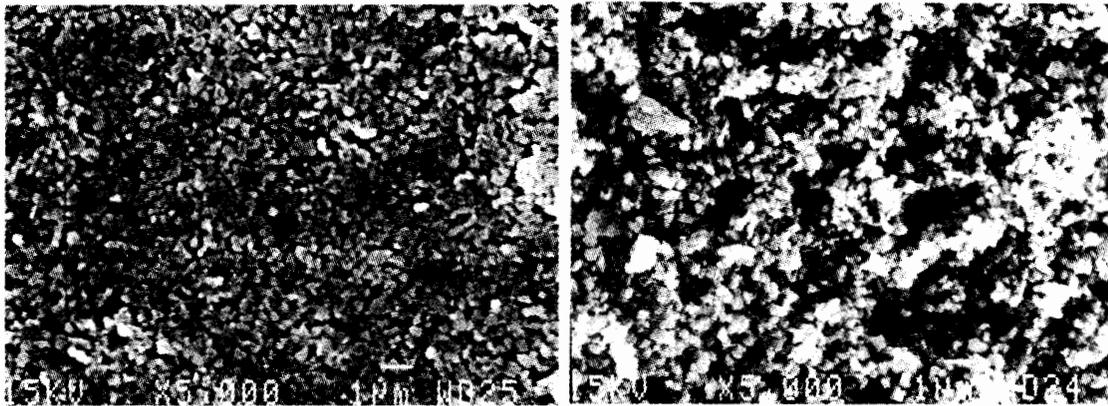
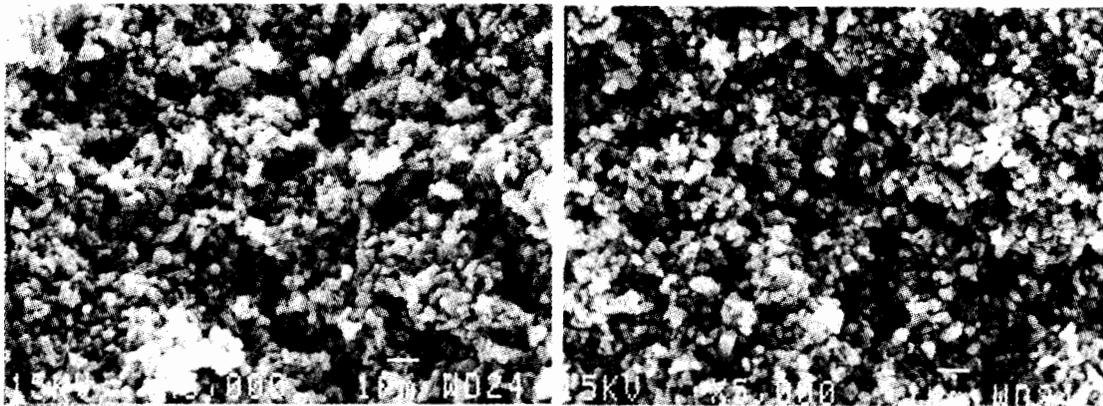
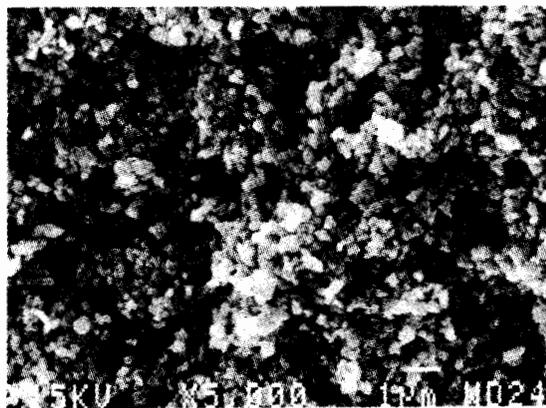
 $t_r=10^0\text{s}$  $t_r=10^1\text{s}$  $t_r=10^2\text{s}$  $t_r=10^3\text{s}$  $t_r=10^4\text{s}$ 

Fig. 5 : Evolution de la microstructure du fluide FM, en fonction du temps de repos. Expérience des doubles créneaux.

#### IV- Liens microstructure/rhéologie - Énergie d'interaction.

L'énergie d'interaction suivant la théorie DLVO résulte de 3 forces différentes :

- Force d'hydratation (portée < 5nm [14]).
- Force électrostatique répulsive ( courtes distances).
- Force de Van der Waals (longues distances).

Suivant la valeur de l'énergie électrostatique, deux cas se présentent, Fig.6.

Dans le cas I, la force électrostatique est supposée négligeable, quelle que soit la distance entre particules la force est attractive, la position stable de deux particules, dans une suspension au repos, est la distance pour laquelle la force totale (hydratation + Van der Waals) est nulle, position 1, Fig.6. Pour rompre cette liaison entre les particules, il faut exercer sur elles une force  $F_c$ , voir Fig.6.

Dans le cas II, la force électrostatique est importante, il existe donc deux positions stables pour les particules. Si l'énergie de la particule est suffisante pour lui faire passer la barrière répulsive, la position stable est identique au cas I, sinon, la position stable est la position 2, Fig.6.

Nous supposons par la suite que les particules possèdent cette énergie (mouvement brownien).

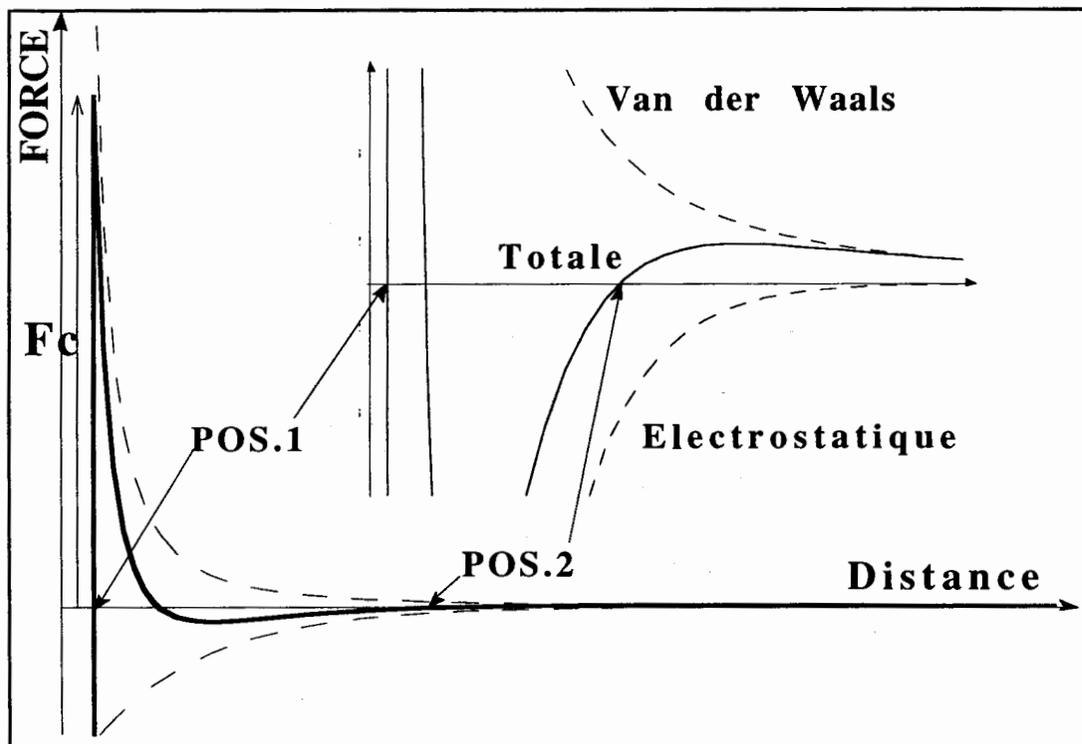


Fig. 6

Dans ces deux situations énergétiques (cas I et II), les particules, quand la suspension est au repos, vont se regrouper pour former un réseau ou chaque contact nécessite une certaine énergie pour être rompu.

Dans le cas I, quand on impose une vitesse de déformation faible ( $\dot{\gamma}_1$ ) à la suspension, initialement au repos, l'écoulement se fait par réorganisations successives entre les agrégats, cependant le nombre de contacts entre particules est conservé car les forces d'attraction entre particules sont très importantes et les forces hydrodynamiques très faibles. La contrainte résultant de ce mouvement est donc égale au seuil.

Par contre, quand le taux de cisaillement augmente ( $\dot{\gamma}_2$ ), le réseau est détruit et la dissipation visqueuse entre les agrégats augmente continûment, voir Fig.7.

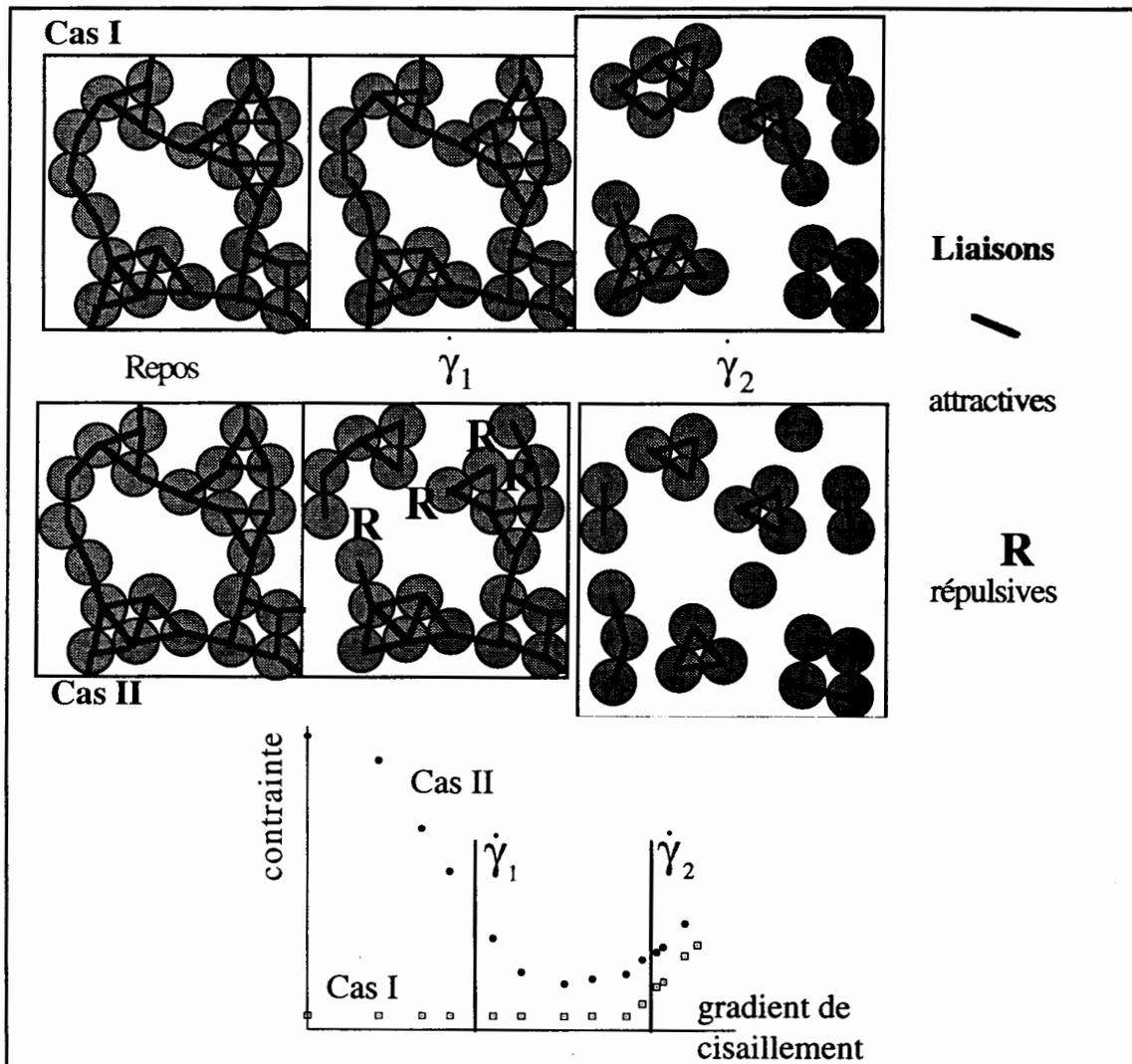


Fig.7

Dans le cas II, quand on impose un faible taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}_1$ ) à des particules initialement en contact attractif, l'augmentation de la distance interparticulaire peut le rendre répulsif. En effet, plus la force électrostatique est importante, plus la force de contact entre particules et la distance pour laquelle la force totale devient négative sont faibles.

L'énergie d'interaction diminue donc par la perte de certains contacts attractifs. La contrainte résultant de ce mouvement diminue quand on augmente le gradient de vitesse jusqu'à ce que la dissipation visqueuse soit prépondérante (minimum de contrainte). La rupture des agrégats est identique, qualitativement, à celle du cas I pour  $\dot{\gamma}_2$ .

### V- Conclusion

Un des deux mécanismes responsables de l'apparition d'un minimum de contrainte dans la courbe d'écoulement d'une suspension est donc expliqué par une analyse énergétique simple. Cette théorie est confirmée par les expériences menées sur des suspensions d'alumine et par des visualisations de la microstructure.

Par contre, il serait intéressant, pour compléter définitivement ce travail, de mesurer expérimentalement la force entre particules d'alumine, sur une machine de mesure de forces dans la gamme de 0 à 100nm, par exemple.

### Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un programme Sauts Technologiques du Ministère de la recherche, coordonné par la société Lafarge-Coppée. Nous remercions Sylvie Gynesse et Pierre Darmedru qui ont réalisé les photographies MEB.

### Bibliographie

- [1] M. R. KAMAL and A. MUTEL, "Rheological properties of suspensions in newtonian and non newtonian fluids", Journal of Polymer Engineering, Vol. 5, No.4, 1985.
- [2] B. A. FIRTH and R. J. HUNTER, "Flow properties of coagulated colloidal suspensions", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 57, No. 2, Nov. 1976.

- [3] Y. K. LEONG and D. V. BOGER, "Surface chemistry and rheological properties of zirconia suspensions", *J. Rheol.*, Vol. 35, No. 1, Jan. 1991.
- [4] R. ENGELUND and Z. WAN, "Instabilities of hyperconcentrated flow", *Journal of Hydraulic Engineering*, No. 110, 219-233, 1984.
- [5] P. COUSSOT, A. I. LEONOV and J. M. PIAU, "Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 46, 1993.
- [6] P. BAYLOCQ, "Rhéométrie et propriétés en écoulement à forte composante élongationnelle des fluides thixotropes à seuil. Application aux fluides de forage", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1993.
- [7] R. MAS and A. MAGNIN, "Rheology of colloidal suspensions : case of lubricating greases", *Journal of Rheology*, Vol.38, No.4, 1994.
- [8] A. JACQUET, "Corrélation entre les propriétés électrochimiques et rhéologiques de suspensions minérales modèles en milieu aqueux", thèse de doctorat, Université de Franche Comté, 1994.
- [9] S. DUCERF and J. M. PIAU, "Minimum Fluids", to be submitted.
- [10] J. CHAPPUIS, D. GUINOT and P. LETURE, "Rheological properties of dense silica suspensions", *Materials Research Society, Symposium proceedings*, Vol. 289, 87-94, 1993
- [11] J. N. ISRAELACHVILI and G. E. ADAMS, "Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100nm", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, Vol. 74, 975-1001, July 1977.
- [12] D. CHENG, "Thixotropy", *International Journal of Cosmetic Science*, Vol. 9, 151-191, 1987.
- [13] L. E. KOSINSKI, "An experimental and theoretical investigation of dispersions of colloidal particules in a polymeric fluid", thesis *Perdue Univ. USA*, 1985.
- [14] R. M. PASHLEY, "Hydration forces between mica surfaces in aqueous electrolyte solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 80, No. 1, Mars 1981.

## **DIAGRAMME DE PHASE DE SUSPENSIONS DE COLLOIDES ANISOTROPES: PROPRIETES A L'EQUILIBRE, STRUCTURE ET DYNAMIQUE.**

**A. Mourchid, A. Delville, E. Lécolier, P. Levitz**

**Centre de Recherche sur la Matière Divisée-CNRS, 1b rue de la ferollerie  
45071 Orléans Cedex2.**

### **Résumé**

Nous présentons l'étude du diagramme de phase d'une suspension de particules anisotropes de type "disque plat", appartenant à la famille des argiles. La fraction solide et la force ionique sont les deux paramètres contrôlant le système. A une force ionique donnée, la suspension subit une transition sol/gel lorsque la fraction solide augmente au-delà d'une certaine valeur. Les mesures rhéologiques sont utilisées pour localiser la ligne de transition mécanique. Afin de vérifier la réversibilité et les propriétés thermodynamiques de cette transition, l'équation d'état du système a été déterminée par la méthode du stress osmotique. Une seconde ligne de transition est alors obtenue coïncidant avec une bonne approximation avec la ligne de transition mécanique. L'étude de l'organisation des gels par cryofracture, MET et diffusion de rayonnement X aux petits angles montre l'existence de particules corrélées et bien individualisées ainsi que de fluctuations de densité sur des distances de corrélation très supérieures à la taille moyenne des particules discoïques. L'ensemble de ces résultats permet de débiter une discussion sur le rôle respectif de l'anisotropie des particules, des répulsions de double couches ioniques et des interactions électrostatiques à longue portée dans l'apparition de la transition sol/gel et dans l'agencement de la phase gel. Très clairement, l'existence possible de plusieurs échelles d'organisation et/ou d'hétérogénéité devrait avoir une influence directe dans l'évolution temporelle des mécanismes de relaxation de la structure après déformation.

### **I/ Introduction**

Les suspensions colloïdales sont des milieux qui sont le siège, à l'échelle mésoscopique, de fluctuations de position, d'orientation et éventuellement de forme. Exemples de milieux divisés, ces systèmes sont susceptibles d'adopter des états d'organisation dynamique très diversifiés tant en ce qui concerne leur structure à "l'équilibre" que leur organisation sous cisaillement. La plupart des études actuelles sont effectuées sur des colloïdes simples généralement sphériques et relativement indéformables (1). Même dans ces cas bien définis, la diversité des états structuraux et rhéologiques accessibles au système justifie une activité de recherche importante. Les particules solides anisotropes telles que les phyllosilicates, les phases lamellaires, les structures tubulaires, en s'écartant de ces standards morphologiques et mécaniques, introduisent une richesse supplémentaire.

Parmi les suspensions de particules colloïdales anisotropes, les argiles(2-4) sont des exemples de choix tant en ce qui concerne les problèmes fondamentaux que pose leur organisation en phase

aqueuse que pour l'étendue du champ des applications industrielles potentielles. Dans certaines conditions relativement simples à réaliser, ces systèmes argileux adoptent, en l'absence de sollicitations mécaniques, une organisation de type gel. Sous l'action d'une contrainte ou d'une déformation, ces structures peuvent devenir progressivement fluide et atteindre avec le temps un autre niveau d'organisation que l'on pourrait qualifier de stationnaire. Cette "fluidification" est réversible au sens où l'état d'organisation à " l'équilibre " (le gel) peut être progressivement restauré après arrêt des sollicitations mécaniques. Manifestement, les colloïdes argileux sont des exemples intéressants de matériaux à comportement thixotrope.

L'étude de la thixotropie met en jeu trois états du système colloïdal:

- 1/ L'état dit "d'équilibre" qui représente le point fixe de départ et d'arrivée du "cycle temporel" de la thixotropie;
- 2/ L'état stationnaire dépendant du type de sollicitation mécanique;
- 3/ Le ou les états transitoires permettant de passer dans le temps, d'une structure à l'équilibre au système stationnaire sous sollicitation mécanique (ou inversement) ou d'un état stationnaire à un autre.

L'objet de ce travail concerne le premier point. De façon plus précise, nous nous intéresserons au cas des suspensions de laponite. Cette argile de synthèse présente des particules élémentaires relativement petites (300 Å par 10Å). Cette taille permet d'assurer une thermalisation correcte du système en évitant le délicat problème de l'enchevêtrement des feuillets. Une transition sol/gel bien marquée a déjà été observée<sup>(5,6)</sup>. Deux paramètres importants contrôlent cette transition, la force ionique et la fraction solide, permettant d'introduire la notion de diagramme de phase. Une étude rhéologique nous permettra de caractériser la ligne de transition entre la phase sol et la phase gel sur la base des propriétés mécaniques du système. La réversibilité et l'équation d'état de la dispersion seront alors étudiées par la méthode dite du "stress osmotique" <sup>(8)</sup>. Enfin l'organisation interparticulaire sera discutée à la lumière des résultats de cryofracture et de diffusion X aux très petits angles.

## II/ Matériels et méthodes expérimentales

La laponite RD utilisée pour cette étude est une argile de synthèse phyllosilicates 2:1 trioctaédrique fabriquée par Laporte de formule chimique  $\text{Si}_8 \text{Mg}_{5.4} \text{Li}_{0.4} \text{H}_4 \text{O}_{24} \text{Na}_{0.8}$ . En présence d'eau, le gonflement de l'argile est pratiquement complet permettant d'obtenir une dispersion de particules élémentaires de 10 Å d'épaisseur. Dans une gamme de pH allant de 8 à 10, la capacité d'échange cationique est constante et correspond à 0.8 charge par maille élémentaire du cristal. Le pH est fixé à 10 afin d'éviter toute dissolution congruente du matériau <sup>(7)</sup>. Les échantillons sont conservés sous atmosphère contrôlée d'azote. Les suspensions diluées sont préparées par agitation mécanique après avoir fixé la force ionique (NaCl). Les dispersions plus concentrées sont préparées par un stress osmotique<sup>(8)</sup> imposé via une solution de Dextran ayant une

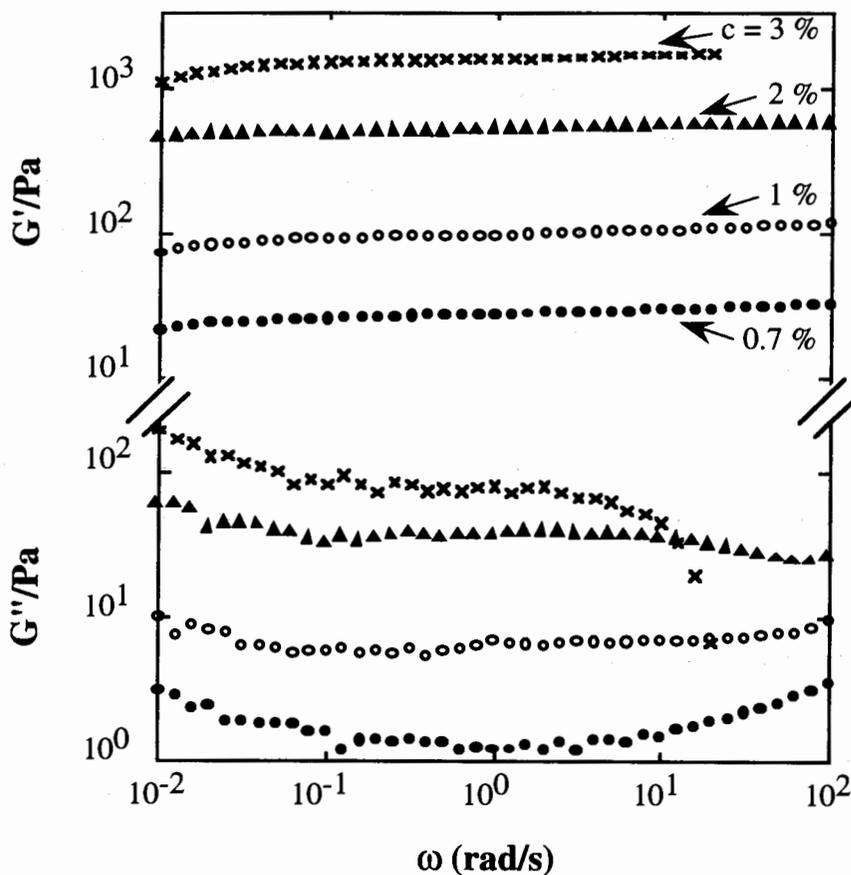
force ionique (NaCl) et un pH bien définis. Les temps de mise à l'équilibre avant toute mesure sont de l'ordre du mois pour les échantillons concentrés et d'une semaine pour les dilués.

Les mesures de rhéométrie ont été effectuées soit en mode "contrainte imposée" à l'aide un rhéomètre Carri-Med 50 soit en mode "déformation imposée" grâce à l'utilisation d'un cissomètre Haake. Dans le cas des essais à contrainte imposée, la température a été fixée à 20 °C, la géométrie est celle du cône tronqué/plan et un dispositif de protection permet de limiter les problèmes d'évaporation.

L'observation de l'organisation du système a été réalisée par MET après cryofracture puis répliques de platine de différents gels de laponite auxquels a été ajouté 30% de glycérol.

La diffusion X aux petits angles a été mesurée soit sur un dispositif de type Bons et Hart <sup>(9)</sup>(en échelle absolue) soit sur un montage basse résolution traditionnel. Ces deux montages permettent de couvrir une fenêtre de vecteur d'onde  $q$  allant de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  à  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$ .

### III/ Comportement rhéologique



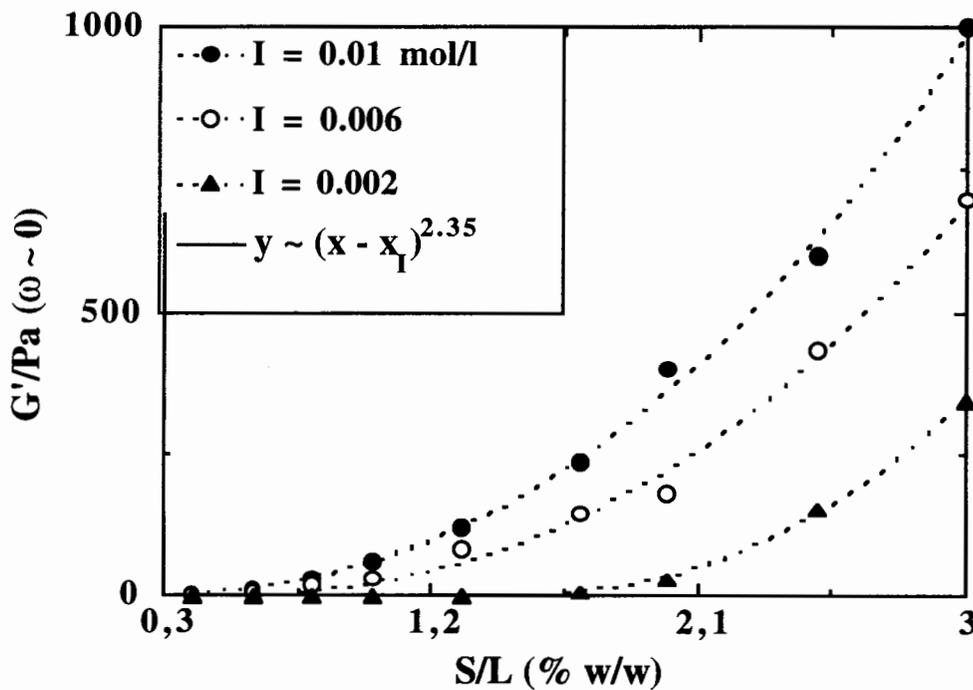
**Fig 1:** Variation de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence  $\omega$  pour différentes fractions solides  $S/L = c = 0.7, 1, 2$  et  $3\%$ . La force ionique est fixée à  $10^{-2} \text{ mol/l}$ .

Une étude en cisaillement oscillatoire a été menée dans le domaine de réponse linéaire du matériau et pour des fréquences allant de  $10^{-2}$  à  $10^{+2}$  rad/s. Comme l'ont montré différents

auteurs<sup>(5,6)</sup>, les dispersions de laponite possèdent une transition sol/gel . Pour une force ionique bien définie et en dessous d'une fraction solide  $S/L_0$ , le système apparait sous la forme d'une suspension légèrement visqueuse. Au delà de  $S/L_0$ , on observe l'apparition d'un seuil d'écoulement bien corrélé avec un fort accroissement de la partie réelle du module de cisaillement complexe. Comme le montre la figure 1 pour la phase gel ,  $G'(\omega)$  est à peu près constant dans le domaine de basses fréquences exploré ici et sa valeur est très supérieure au module de perte. Le module de conservation diverge de façon algébrique comme:

$$G'(0) = (S/L - S/L_0)^\alpha \quad (\text{eq 1})$$

Un tel comportement peut être observé en figure 2. L'exposant  $\alpha$  ne dépend pas de la force ionique et l'application de la relation 1 permet d'estimer une concentration  $S/L_0$  de transition sol/gel. Cette détermination coïncide bien avec l'apparition d'un seuil d'écoulement. En figure 3, la ligne de transition de phase "mécanique" sol/gel est montrée. Très clairement, l'accroissement de la force ionique déplace la transition vers les faibles valeurs de fraction solide. De plus à fraction solide constante, la "rigidité" du système augmente avec la force ionique. Au delà d'une force ionique de  $2 \cdot 10^{-2}$  M/l, on observe une floculation macroscopique du solide.

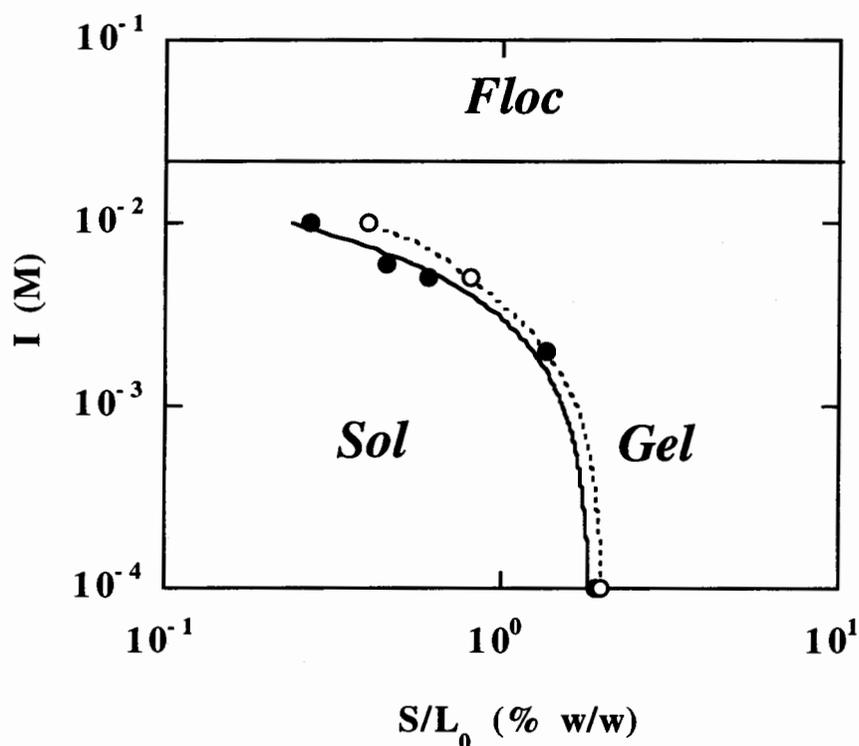


**Fig 2 :** Evolution du module de rigidité interpolé à fréquence nulle en fonction de la fraction solide et pour différentes forces ioniques.

Ces premiers résultats sont assez typiques des systèmes argileux. Ils posent le problème de la nature de la transition sol/gel et du rôle de la force ionique. Deux types d'explications s'affrontent dans la littérature:

- d'une part le modèle en "château de cartes" de Van Olphen (3) où la formation d'une structure de particules solides connectées dans l'espace est proposé. Une telle situation n'est pas sans rappeler la transition de percolation mais nécessite de préciser l'interaction attractive étant à l'origine d'une microfloculation stable. A titre de commentaire, il nous semble difficile d'envisager, au pH de travail (autour de 10), l'existence sur les bords de feuillets d'acides amphotères positivement chargés pouvant interagir avec les charges négatives de substitution du réseau d'une particule voisine.

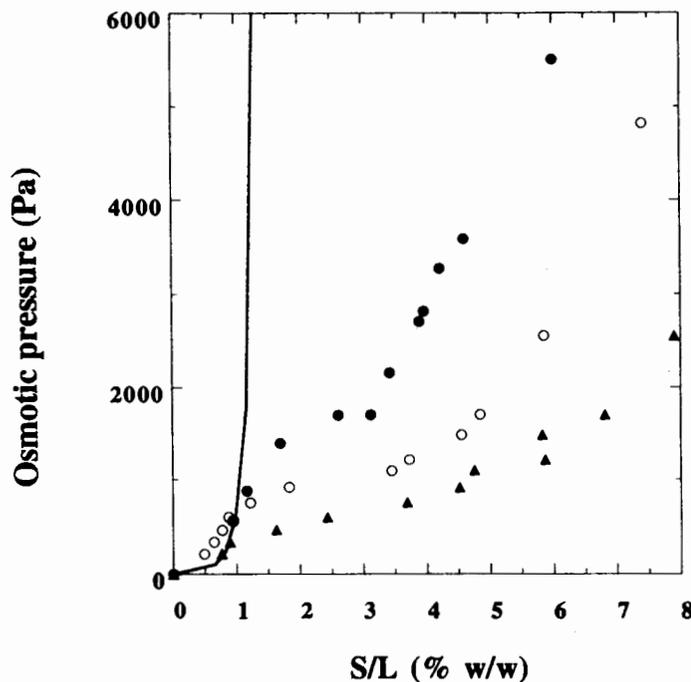
- d'autre part un mécanisme de gélification (2,4,5,6) impliquant les répulsions à longue portée entre double couches ioniques habillant chaque particule. Dans ce cadre la stabilité du système devrait pouvoir se discuter dans le cadre de la théorie DLVO. On peut cependant dès maintenant soupçonner que l'anisotropie de la forme discotique jouera très certainement un rôle important au sens où dans le cas d'objets sphériques, la ligne de transition entre le liquide visqueux et le solide mou présente une pente positive dans la représentation de la figure 3 (1,10).



**Fig 3:** Diagramme de phase des suspensions de laponite. En abscisse la fraction solide, en ordonnée la force ionique. La transition "mécanique" est en trait plein. La ligne déterminée par stress osmotique est en trait discontinu.

#### IV/ L'équation d'état du système

Le paragraphe précédent décrivait une transition mécanique. Il est cependant important de préciser le statut thermodynamique de cette transition tant en ce qui concerne sa réversibilité que la nature attractive ou répulsive des interactions (énergétiques et entropiques) interparticulaires. Pour ce faire nous avons déterminé l'équation d'état du système ouvert (conditions dites "grand canoniques") en fonction de la fraction solide et de la force ionique. L'évolution de la pression osmotique, déterminée par la méthode de stress osmotique de Parsegian (8), est montrée en figure 4. En premier lieu, nous avons pu vérifier que le passage du liquide visqueux au gel est réversible en ce qui concerne la détermination de la pression osmotique. En second lieu, la pression osmotique est toujours positive et augmente de façon non linéaire avec la fraction solide. Sa valeur est toujours très nettement supérieure à ce que donnerait la loi des gaz parfaits appliquée au gaz de particules solides. Ceci prouve l'existence d'une répulsion nette entre les particules de laponite. La nature entropique et/ou énergétique de cette répulsion reste à discuter. L'augmentation de la force ionique induit une réduction de la pression osmotique en bon accord avec les prédictions de la théorie DLVO. Enfin on observe le long de chacune des branches, l'apparition d'une cassure suivie d'un pseudo plateau plus ou moins marqué. La position de la cassure permet de définir une ligne de transition sol/gel thermodynamique. Cette ligne, montrée en figure 3, coïncide avec une approximation correcte avec la ligne de transition mécanique. En d'autres termes, la transition sol/gel peut être traitée comme une transition thermodynamique d'un liquide visqueux vers un solide mou dont il reste à préciser l'organisation.



**Fig 4:** Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction solide. En cercles pleins:  $I=10^{-4}$  mol/l. En cercles ouverts  $I=5 \cdot 10^{-3}$  mol/l. En triangles pleins  $I=10^{-2}$  mol/l. La courbe continue représente l'évolution de la pression osmotique calculée par l'équation de Carnahan et Starling (voir texte)

## V/ Organisation interparticulaire

La figure 5 montre l'image, après ajout de glycerol, cryofracture, réplique et observation par MET d'une suspension de laponite dont la fraction solide est de 3% et la force ionique de  $10^{-4}$  mol/l. Ce gel se situe très près de la transition sol/gel (cf Fig3). L'inspection de l'image digitalisée ne montre pas de signe d'agrégation interparticulaire. Les particules sont bien individualisées, relativement distantes les unes des autres. La taille maximum des traces de particules solides est de l'ordre de 400 Å.

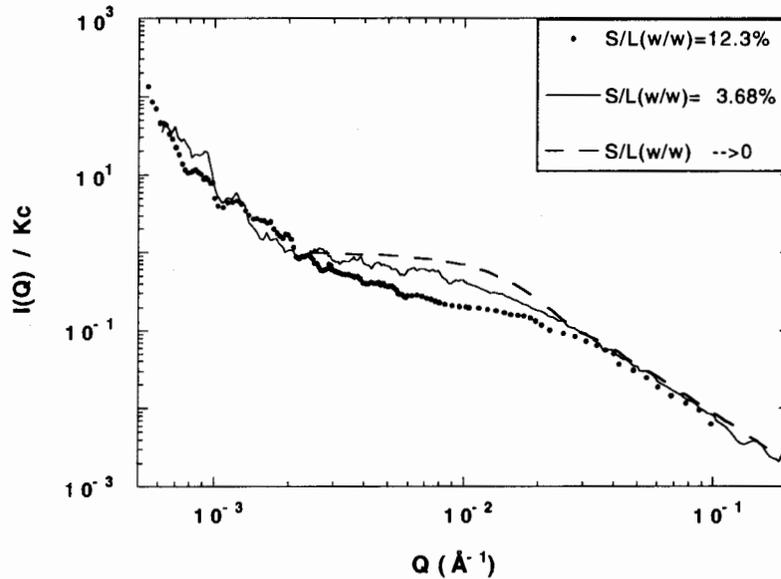
Une étude par diffusion aux petits angles de rayons X a été effectuée en parallèle sur différentes suspensions pour une force ionique de  $10^{-2}$  mol/l soit des conditions où la transition sol/gel apparaît à faible fraction volumique. Les courbes normalisées en échelle absolue par le facteur de contraste  $Kc$  sont montrées en figure 6. On distingue trois régions. Aux grands  $q$ , les courbes se superposent et donnent une information sur la forme individuelle des particules. Dans le cadre d'une hypothèse de disques minces monodispersés, les particules se présentent sous la forme de feuillets élémentaires de 10 Å d'épaisseur et de 300 Å de diamètre. Ces dimensions sont en bon accord avec les observations par MET et les résultats de la littérature. Entre  $2 \cdot 10^{-3}$  et  $3 \cdot 10^{-2}$  Å<sup>-1</sup>, l'intensité diffusée par les gels à 3.6% et 12.3% présente un creux de corrélation par rapport à la diffusion de particules isolées. Un tel comportement est reproduit lorsque l'on prend en compte des interactions de volume exclu entre particules proches voisines. L'anisotropie et les interactions de premiers voisins empêchent d'obtenir une répartition angulaire isotrope pour des particules séparées par une distance inférieure à leur diamètre (~600 Å).



**Fig 5:** Observation de l'organisation du gel de laponite de fraction solide égale à 3% et de force ionique fixée à  $10^{-2}$  mol/l. Cette image binaire a été réalisée à partir d'une observation par MET après cryofracture et répliques de platine.

Aux très faibles  $q$ , on observe, pour les gels obtenus à force ionique élevée ( $10^{-2}$  mol/l), une divergence variant approximativement en  $q^{-3}$ . Cette partie du spectre de diffusion marque l'existence

de fluctuations de concentration sur de grandes échelles de longueur. Une telle observation a déjà été faite par Morvan et al<sup>(11)</sup> pour des gels concentrés préparés à des forces ioniques plus faibles ( $10^{-4}$  mol/l). Cependant une comparaison plus poussée montre une différence intéressante entre le résultat obtenu ici pour le gel à 3.8% et celui étudié par Morvan et al dans le cas de forces ioniques plus faibles. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.



**Fig 6:** Evolution des spectres de diffusion de rayons X aux petits angles (normalisés en échelle absolue) de deux gels de laponite préparés par stress osmotique pour une force ionique de  $10^{-2}$  mol/l

## VI/ Discussion

Les résultats précédents ne donnent aucun argument en faveur d'un processus d'agrégation interparticulaire. L'observation par cryofracture et SAXS tendent à montrer une individualisation des particules dans la phase gel. La pression osmotique est positive, augmentant avec la fraction solide et diminuant avec la force ionique. Ces résultats sont compatibles avec l'existence d'interactions interparticulaires répulsives. La pression osmotique est le résultat de trois contributions principales:

- i) les forces électrostatiques à grandes distances entre les particules chargées, leurs contre-ions et les ions du sel dont le potentiel chimique est imposé par le bain extérieur;
- ii) les transferts de quantités de mouvements ions/particules et l'entropie associée aux différentes configurations des ions formant les doubles couches;
- iii) les interactions de volume exclu entre particules.

Alors que les deux dernières contributions sont toujours positives, la première est négative (rappelons nous, comme Langmuir<sup>(12)</sup>, les constantes de Madelung). Dans le cas des suspensions de laponite, les trois effets peuvent être comparables et sont donc tous à prendre en compte. A titre

d'exemple, il est intéressant de remarquer que pour une force ionique de  $10^{-4}$  mol/l, le diamètre de la particule (300 Å) qui contrôle en partie les interactions de volume exclu, est égale à la longueur de Debye qui caractérise grossièrement la portée des interactions électrostatiques. Afin de quantifier cette situation particulière, on peut, comme dans le cas des particules sphériques, habiller les particules par un nuage ionique dont l'extension est déterminé par la longueur de Debye. En première approximation le système peut être considéré comme une population de sphères dures de rayon égale à 300 Å. L'utilisation de l'équation de Carnahan et Starling permet de calculer l'évolution de la pression osmotique que l'on montre en trait continu sur la figure 4. L'équation d'état de ce système diverge pour une fraction solide équivalente de laponite de 1.66%, c'est dire dans la région où l'on observe, à faible force ionique, l'apparition du gel. Ce simple calcul montre que dans la région de la transition sol/gel les particules de laponite interagissent et ne sont pas libres de se mouvoir indépendamment les unes des autres.

Une possibilité de minimiser l'énergie libre de cette population d'objets anisotropes est d'aligner les particules voisines en vue de minimiser leur interaction de volume exclu au détriment de l'entropie rotationnelle. C'est la situation que l'on rencontre lors de la transition nématique de particules discotiques. L'application des calculs d'Onsager (13) et de Forsyth (14) à notre cas, mettent en évidence une transition du premier ordre pour des concentrations solides et des pressions osmotiques d'autant plus faibles que la force ionique est élevée. Ce résultat est en bon accord qualitatif avec l'évolution de la ligne de transition montrée en figure 3. Cependant les concentrations de démixion calculées sont un ordre de grandeur trop grand, les pressions osmotiques cinq fois supérieures à celles mesurées et enfin on ne met pas en évidence un régime biphasique macroscopique lors de la transition sol/gel. La piste de la transition d'Onsager est à notre avis riche de conséquence, mais tout comme dans le cas des suspensions de Boehmite récemment étudiées par l'équipe de Lekkerkerker(15), l'anisotropie de nos particules n'est peut être pas assez élevée pour induire une vraie transition de phase du premier ordre. Il en résulterait une transition "ratée" produisant un gel ou un verre dont la structure à l'échelle interparticulaire reste à préciser.

L'existence d'un ordre orientationnel partiel n'est pas observable directement sur les suspensions à l'équilibre. Cependant une expérience simple d'écoulement, telle celle décrite par Langmuir(12), met en évidence, pour des vitesses de déformation très faibles (faible nombre de Peclet), une biréfringence du système sous écoulement. Près de la transition sol/gel, le temps nécessaire pour la disparition totale de cette biréfringence, après cessation de l'écoulement, est en général supérieur à la seconde. De part la taille des particules élémentaires, il semble raisonnable de considérer que cette biréfringence sous faible écoulement trouve son origine dans l'existence d'associations supra particulaires se formant et/ou s'orientant dans le flux hydrodynamique.

Une analyse plus spécifique du rôle de la force ionique à fraction solide constante permet de discuter certains aspects de l'organisation de la phase gel. Considérons comme point de départ un sol ou un gel localisé près de la ligne de transition à de faibles forces ioniques (typiquement  $10^{-4}$  mol/l).

Les répulsions d'origine électrostatique sont importantes et les résultats obtenus par Morvan et al (11) par diffusion aux très petits angles tendent à montrer que le système est homogène sur de grandes distances (pas de divergence du spectre de diffusion aux faibles  $q$  pour l'échantillon à 3.5% w/w, voir leur figure 2). L'augmentation de la force ionique, à fraction solide constante, induit l'abaissement des répulsions de double couches ioniques et l'augmentation relative des interactions de volume exclu induite par le caractère anisotrope des particules. Si l'on fait l'hypothèse de la formation dynamique de microdomaines formés par le rapprochement et l'alignement local d'un nombre limité de particules<sup>(16)</sup>, il est clair, qu'à fraction solide constante, il y aura création de régions ayant une densité particulaire plus faible. Cet type de fluctuations de concentration sur des échelles de longueur supérieures à la taille des particules peut expliquer la divergence du spectre de diffusion de rayonnement X observé pour le gel à 3.7% w/w obtenu à force ionique élevée (voir figure 6). Dans le cadre d'un tel scénario, la rigidité de la phase gel, au moins pour des forces ioniques supérieures à  $10^{-4}$  mol/l, devrait trouver son origine dans la connexion dynamique de ces différents microdomaines.

## VII/ Conclusion

Nous avons discuté du diagramme de phase d'une suspension de particules anisotropes appartenant à la famille des argiles. Nous avons montré que la ligne de transition mécanique sol/gel est aussi associée à une transition thermodynamique réversible. La caractérisation de l'équation d'état du système associée à une étude structurale par microscopie et diffusion de rayonnement permet de débiter une discussion sur le rôle respectif de l'anisotropie des particules, des répulsions de double couches ioniques et des interactions électrostatiques à longue portée dans l'apparition d'une transition sol/gel et dans l'agencement de la phase gel. L'existence possible de plusieurs échelles d'organisation et/ou d'hétérogénéité devrait avoir une influence directe dans l'évolution temporelle des mécanismes de relaxation de la structure après déformation (17).

## Remerciements:

Nous tenons à remercier vivement T.Zemb et J. Lambart (CEA saclay) pour l'aide apportée dans l'obtention des spectres de diffusion X sur leur montage Bons et Hart ainsi que J.F. Tranchant de la société Dior pour la réalisation des cryofractures. Les discussions avec M. Dubois, B. Cabane et son équipe nous ont été très utiles dans la réalisation de ce travail. Nous les en remercions.

**Références**

1. Buscall R., Goodwin JW, Hawkins MW, Ottewill RH (1982) *J Chem Soc Faraday Trans* 78:2889-2899
2. Norrish K (1954) *Discuss Faraday Soc* 18:120-134
3. van Olphen H (1977) *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley, New York
4. Rand B, Pekenc E, Goodwin JW, Smith RW (1980) *J Chem Soc Faraday I* 76:225-235.
5. Ramsay JDF (1986) *J Coll Interface Sci* 109:441-447
6. Avery RG, Ramsay JDF (1986) *J Coll Interface Sci* 109:448-454
7. Thompson DW, Butterworth JT (1992) *J Coll Inter Sci* 151:236-243
8. Parsegian VA, Rand RP, Rau DC (1986) *Methods Enzymol* 127:400
9. Lambard J, Zemb Th (1991) *J Appl Cryst* 24:555-561
10. Ottewill RH (1985) *Ber Bunsenges Phys Chem* 89:517-525
11. Morvan M, Espinat D, Lambard J, Zemb Th (1994) *Coll Surf A: Physiochem Engin Aspects* 82:193-203
12. Langmuir I (1938) *J Chem Phys* 6:873-896
13. Onsager L. (1949) *Ann NY Acad Sci* 51:627-659
14. Forsyth PA, Marcelja JrS, Mitchell DJ, Ninham BW (1978) *Adv Colloid Interface Sci* 9:37-60
15. Buining PA, Philipse AP, Lekkerkerker HNW (1994) *Langmuir* 10:2106-2114
16. Ramsay JDF, Lindner P. (1993) *J Chem Soc Faraday Trans* 89:4207-4214
17. Mourchid A., Levitz.P., Delville A., Van Damme H.(1992) *les Cahiers de rhéologie X*, 89-97

## COMPORTEMENT THIXOTROPE DES SUSPENSIONS INORGANQUES AQUEUSES

Ekaterina Dimitrova Krusteva

*Laboratoire Centrale de Mécanique Physico-Chimique, Académie  
Bulgare des Sciences, Rue "Acad.G.Bontchev", Bl.1, 1113 Sofia, Bulgarie*

### Résumé

La thixotropie est une propriété unique et très importante pour les procédés de fabrication et de transport hydraulique. Suspensions à phase disperse diverse: deux exemples extrêmes - un colloïd hydrophobe du modèle dilué (palygorskite - Na) et un pâte de ciment concentrée (70 %  $Al_2O_3$ ), ainsi que des suspensions industrielles (boue curative, mélanges durcissant obtenus des résidus pour la stabilisation et le comblement des espaces souterrains) sont éprouvés au moyen de régistrement automatique des courbes d'écoulement. La surface des mailles obtenues est la mesure quantitative de destruction thixotrope et le commun chez les manifestations de la thixotropie des systemes disperses différents est illustré .

### 1. Introduction

La thixotropie est l'une des plus intéressantes propriétés des matériaux fluides et semi-solides, définie d'abord comme un effet isothermique du sol-gel transition qui dépend du temps, due à l'action mécanique [1], suivie par un rétablissement graduel, lorsque la contrainte est éliminée. Reiner [2] la classifie comme une propriété technologique (qui est peut-être la plus importante, d'après la pratique) et la compare avec la viscosité structurale et la antithixotropie; il distingue ces trois dernières par les autres propriétés technologiques qui sont difficiles d'être déterminées et mesurées quantitativement. On a fait une recherche intensive de la thixotropie du point de vue théorique et pratique [3-5]. Le terme "thixotropie partielle" [6,7] est introduit pour la description du

comportement thixotrope d'un grand nombre de substances réelles, dont la structure ne peut pas être rétablie jusqu' à un état initial pour une période permettant d'exclure d'effets secondaires (par exemple, séchage d'échantillon à cause de l'évaporation ou l'endurcissement, dû aux processus chimiques). Le terme "hystérésis structural" [3] a été choisi avec succès pour la description du comportement rhéologique de ce type de matériaux. On a proposé des méthodes expérimentales différentes pour l'enregistrement de la thixotropie et de sa dépendance du temps. Une augmentation et diminution par gradation de la vitesse de cisaillement avec les temps de repos est un procédé de préférence pour le mesurement de la thixotropie [4,5]. Une autre méthode est l'enregistrement automatique des courbes d'écoulement ascendantes et descendantes et de la surface des mailles d'hystérésis. Les courbes d'écoulement initiales et d'équilibre sont utilisées pour le mesurement de la thixotropie [4,8-10]. La méthode susdite est utilisée dans la présente étude. L'hystérésis initial est toujours lié avec la manifestation du seuil de cisaillement  $\tau_0$  réel et le dernier est considéré comme une source d'une riche information concernant l'espèce d'écoulement et la structure du matériau.

## **2. Résultats et discussion**

Les résultats d'un viscosimètre à rotation "Rheotron Brabender" (Allemagne) suivant les régimes: écoulement établi, courbes de cisaillement et oscillations. La géométrie du dispositif de mesurage (cylindres coaxiaux) est décrite ci-dessous pour chacun des matériaux étudiés.

### **2.1. Suspensions de modèle**

#### **2.1.1. Colloïd hydrophobe dilué**

Une suspension stable du colloïd hydrophobe de modèle (paligorskite - Na) est étudiée pour un nombre de concentrations (de 5 à 55 g/l). La forme aciculaire des particules du minéral contribue à une interaction entre les dernières, ayant des concentrations en volume basses en général. La procédure de stabilisation est décrite ailleurs [10]. Les paramètres du système de mesurage sont: interstice 1 mm,  $R_0=2.8$  cm,  $R_i=2.7$  cm. Les courbes d'écoulement ascendantes et descendantes (Fig.1) sont

enregistrées pour  $t_c=240$  s (pour chacune des branches) jusqu' à un gradient de vitesse maximum  $1300 \text{ s}^{-1}$  ( $T=25^\circ\text{C}$ ).

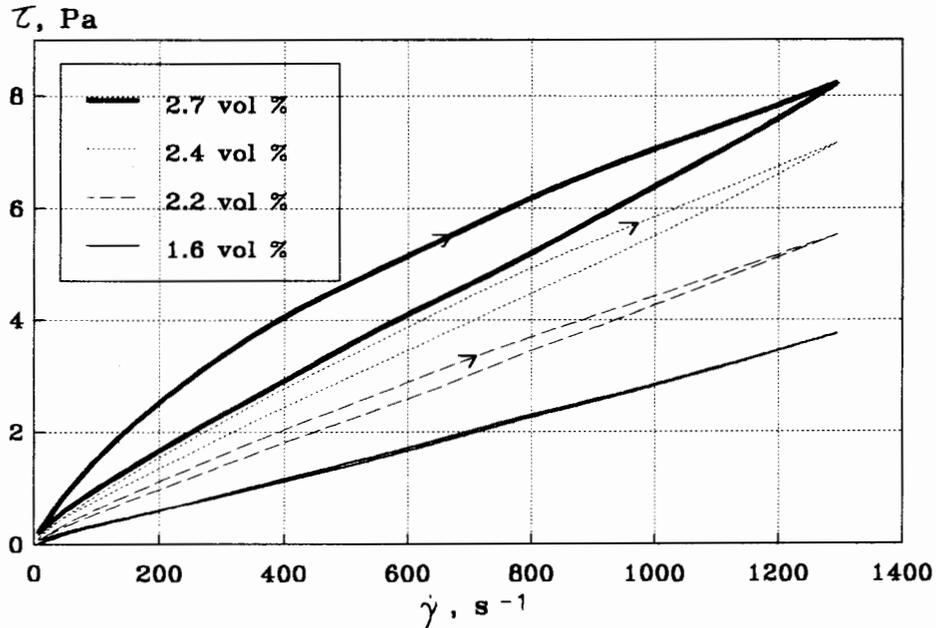


Fig.1. Rhéogrammes de suspensions stables à paligorskite-Na. Une surface de mailles d'hystérésis, Pa/s: 16.3, 10.3, 7.7 et 2.6 pour  $\phi$ , vol %: 2.7, 2.4, 2.2 et 1.6.

Les résultats concernant la viscosité spécifique et caractéristique [10] montrent la présence d'une certaine structure stable dans ces suspensions diluées et qu'existe encore un effet électroviscose considérable, dans l'ordre de 2-ème degré du polynôme  $\eta_{sp} = f(\phi)$  d'une magnitude de  $5 \times 10^3$ . On observe un recouvrement des couches doubles électriques dans l'intervalle de concentration de 5 à 11 g/l, tandis que la thixotropie se manifeste pour la 1-ère fois pour la courbe d'écoulement de suspension de 33.5 g/l ( $\phi = 1.6$  vol %), ayant un gradient de vitesse de  $1300 \text{ s}^{-1}$ . La suspension paligorskite étudiée se déclare comme un liquide Newtonien ayant des gradients plus bas de  $600 \text{ s}^{-1}$ . Cela est une illustration de l'obstacle le plus grand au cours des essais qu'on effectue à donner une détermination quantitative de la thixotropie. Dans l'intervalle de changement de la concentration de volume de 1.6 à 2.7 vol %  $\eta_{sp}$  s'augmente à partir de 2.6 jusqu' à 16.3 (6.5 fois) tandis que la surface de la maille hystérésis - à partir de 26.7 jusqu' à 1053 Pa/s (presque 40 fois).

### 2.1.2. Suspensions concentrées à ciment haut alumineux

Le ciment CA-14 (70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) examiné, représente le liant à basse température des LCC (low cement content) coposés réfractaires, dont l'influence sur le comportement thixotrope général est considérable, indépendamment de la composition minimale (quelques pourcentages par masse) [11]. Les paramètres du système de mesure sont: interstice 1.35 mm,  $R_o=1.085$  cm,  $R_i=0.95$  cm. Les échantillons ont été traités quelques fois à 2 régimes de charge - courbes d'écoulement et oscillations (Fig.2). Les rhéogrammes sont enregistrés pour  $t_c=40$  s (pour chaque branche) et  $\dot{\gamma}_{\max} = 269 \text{ s}^{-1}$ ; les paramètres des oscillations sont: amplitude

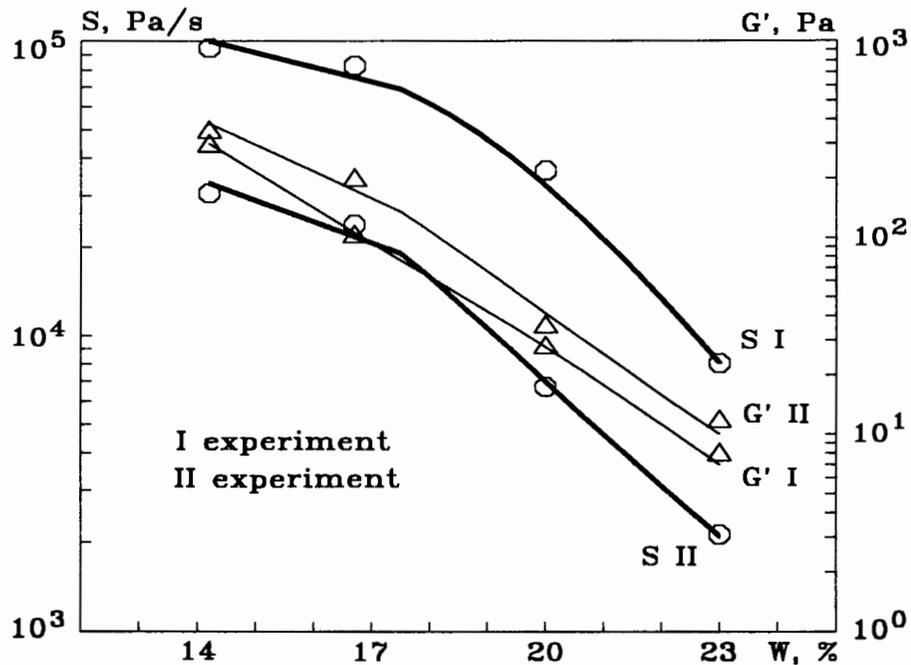


Fig.2. Dépendance de surface des mailles thixotropes S et module d'accumulation G' du contenu de l'eau et la déformation précédente pour les compositions CA-14

$A = 0.05$  rad et fréquence  $f = 3.2$  Hz. La concentration volumétrique de la phase solide est dans l'intervalle de 50 - 55 vol %. Les expériences répétées avec des courbes d'écoulement et oscillations (Fig.2) montrent que la destruction thixotrope (représentée par S) est considérable et rétablie très leuement tandis que les valeurs du module d'accumulation G' ne se distinguent pas considérablement. Les résultats de l'expérience d'oscillation non-destructif confirment la conclusion [12] qu' en présence

de gradients de vitesse moins élevés (pour contrainte de cisaillement plus basse de  $\tau_0$ ), les pâtes concentrées possèdent le comportement des corps solides).

Les caractéristiques de l'expérience d'oscillation (A et f) n'influencent pas d'une manière identique la viscosité et les modules viscoélastiques - l'amplitude possède un effet plus manifesté par comparaison à la fréquence. Il y a quelques autres paramètres, renferment comme l'amplitude, ainsi la fréquence du mouvement d'oscillation: vitesse ( $V_{\max}=kAf$ ) et accélération ( $W_{\max}=k^2Af^2$ ); énergie ( $E=KA^2f^2$ ) et intensité ( $I=k_1A^2f^3$ ) [10], lesquels sont convenables pour la comparaison des résultats obtenues des essais rhéologiques et de vibration.

## **2.2. Suspensions industrielles pour le transport hydraulique**

### **2.2.1. Suspensions de boue curative**

L'investigation des suspensions de boue curative est faite en vue les besoins de leur transport hydraulique jusqu' à centre balnéothérapeutique près de Varna - le littoral de la mer Noire [9]. La phase solide possède une structure fine silicate-carbonate, dont le complexe colloïd renferme surtout  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{Fe}(\text{HS})_2$ . Le matériau est stable dans son état naturel (contenu de l'eau - 65.4 % par masse) - la sédimentation se manifeste durant quelques jours. Les rhéogrammes sont enregistrées d'un gradient de vitesse de l'ordre de  $140 \text{ s}^{-1}$  (suffisant à détruire complètement la structure) et  $t_c=40 \text{ s}$ . Les paramètres du système de mesure sont: interstice 0.85 mm,  $R_0= 1.085 \text{ cm}$ ,  $R_i= 1.0 \text{ cm}$ . Les caractéristiques rhéologiques de base sont présentées dans la Table 1.

Les systèmes examinés manifestent un comportement non-Newtonien, d'un écoulement pseudoplastique du seuil de cisaillement et thixotropie. Il est évident que le paramètre le plus susceptible par rapport à la concentration volumétrique (de 19.8 à 15.8 vol %) est la surface des mailles d'hystérésis S - elle diminue environ 30 fois, tandis que le changement des autres caractéristiques est d'env. 5-6 fois. Bien que les suspensions concentrées soient assez différentes des celles qui sont diluées et décrites au point 2.1.1, les dernières montrent des pareilles rapports entre les paramètres rhéologiques.

Table 1. Paramètres de base des suspensions de la boue curative du dépôt de Varna

Solide/eau coefficient	1.89	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Concentration de volume, %	19.8	18.2	17.6	16.9	16.4	15.8
Densité $\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	1225	1206	1199	1192	1185	1179
Seuil de cisaillement $\tau_0$ , Pa	76	40	27	20	13	13
Viscosité Newtonienne maximale $\eta_0$ , Pa.s	33	13.3	11.6	9.7	6.8	4.8
Viscosité Newtonienne minimale $\eta_m$ , Pa.s	0.2	0.19	0.12	0.1	0.09	0.08
Viscosité structurale $\eta$ pour $\dot{\gamma}=140 \text{ s}^{-1}$ , Pa.s	1.39	0.76	0.54	0.38	0.28	0.25
Viscosité plastique $\eta_{pl}$ , Pa.s	0.122	0.106	0.1	0.085	0.06	0.04
Surface de mailles d'hystérésis $S$ , Pa/s	24.9	7.12	4.06	1.7	0.83	0.83

### 2.2.2. Mélanges durcissant obtenus des résidus pour la stabilisation et le comblement des espaces souterraines

L'étude est effectuée en liaison avec la résolution de certains problèmes écologiques - l'élimination d'une grande quantité des résidus (les scories et cendres en général) en utilisant les derniers comme des composants des matériaux hydrauliques de transport, dans le but de stabiliser et de combler des espaces souterraines. On a expérimenté des recettes différentes dont l'une est montrée sur la Fig.3. Les courbes d'écoulement sont enregistrées jusqu'au maximum  $\dot{\gamma}=400 \text{ s}^{-1}$  et  $t_c=60 \text{ s}$ . Les paramètres du système de mesurage sont: interstice 0.85 mm,  $R_0=1.085 \text{ cm}$ ,  $R_1=1.0 \text{ cm}$ . Les courbes d'équilibre d'écoulement ne sont pas obtenues - au lieu de cela on observe une antithixotropie. Ce fait est dû le plus probablement à la sédimentation rapide des conditions dynamiques au cours du premier expériment. On voit aussi que nous pourrions se faire une idée de la valeur de  $\tau_0$ , dans les conditions déterminées seulement d'après la courbe initiale. Le changement est présenté sur la Fig.4.

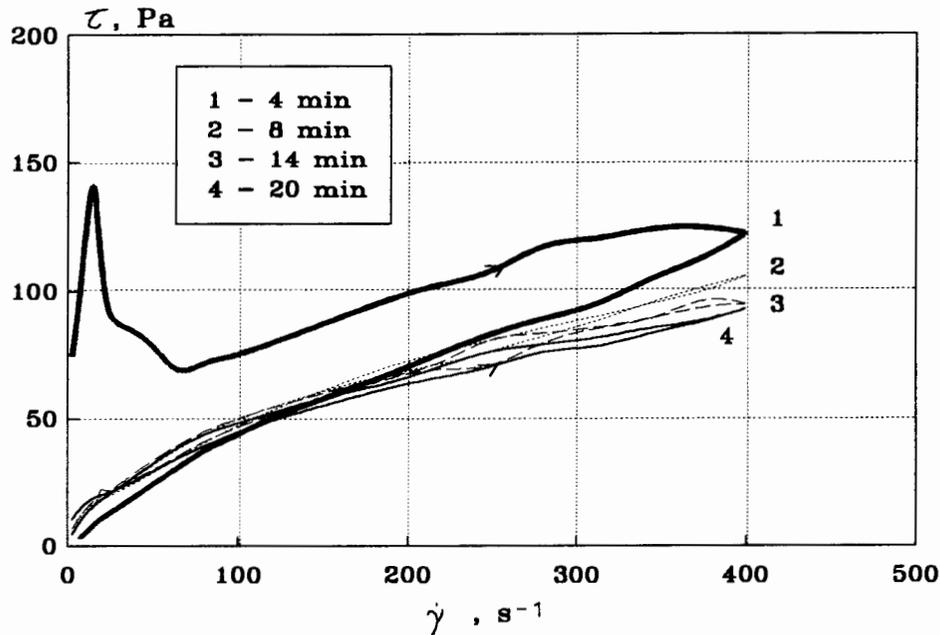


Fig.3. Changement de forme des rhéogrammes et de surface d'hystérésis S au cours de temps pour une pâte à 30 % ciment, 60 % cendre (FA) et 10 % microsilice poudre (SF)

On a fait un essai de d'interpréter le processus de destruction présenté par S au cours du temps, en utilisant la méthode convenable, décrite dans [13], en examinant les processus de destruction et rétablissement (à la base d'un mesurage de la contrainte de cisaillement) comme une réaction chimique non-réversible du 2-ème ordre ayant l'équation de vitesse respective. Donc, la diminution de la surface des mailles d'hystérésis s'effectue d'une manière extrêmement rapide pour une période de temps très courte et ne correspond pas à l'équation de vitesse.

Le seuil de cisaillement et la surface des mailles d'hystérésis manifestés durant le premier expériment, sont évidemment liés réciproquement. L'existence d'une valeur réelle pour  $\tau_0$  est un problème et pour S. On observe des déviations considérables, en dépendance de la géométrie du dispositif de mesurage et le gradient de vitesse appliqué. Dans des conditions expérimentales donc (lequel est pratiqué en essayant la résistance mécanique), le seuil de cisaillement et le surface des mailles d'hystérésis peuvent être déterminés quantitativement et les derniers représentent les paramètres les plus significatifs pour la structure formée du matériau en question.

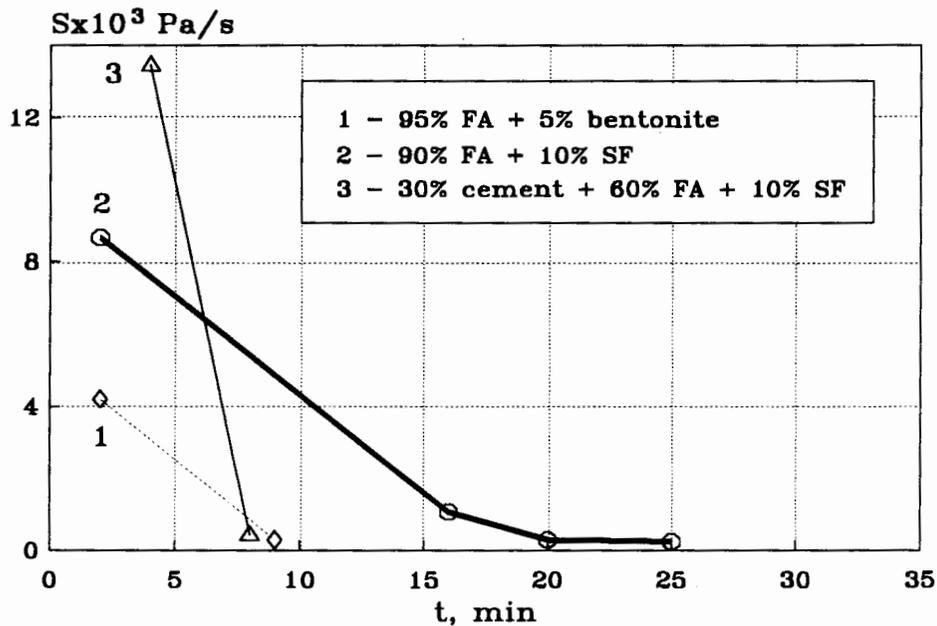


Fig.4. Altération de surface de mailles d'hystérésis  $S$  obtenues des expériences successifs comme selon Fig.3. FA - cendre (fly ash), SF - microsiline poudre (silica fume)

### 3. Conclusions

L'étude des suspensions aqueuses différentes, possédant une structure du type coagulant montrent, que la thixotropie représente l'une de leurs propriétés caractéristiques, observée au cours de l'intervalle entier de la concentration - à partir des suspensions les plus diluées, jusqu' aux suspensions les plus concentrées. La surface de la maille d'hystérésis obtenue la suite du premier expérience, ayant une courbe d'écoulement, représente le paramètre le plus susceptible par rapport - au changement de la concentration volumétrique de la phase stable et la même est étroitement lié à la manifestation du seuil de cisaillement. La surface  $S$  se modifie pour un intervalle de concentration fixé 30 et plusieurs fois tandis que les autres caractéristiques rhéologiques changent d'environ 5 fois.

La destructions des contacts physiques entre les particules de la phase stable, formant une structure tridimensionnelle de coagulation, s'effectue d'une plus grande vitesse et la restitution, on ne s'exerce complètement en pratique. Le terme "thixotropie partielle" peut être considéré comme valable pour un grand nombre de substances réelles.

### **Acknowledgement**

L'étude présente est financée par le Fonds national scientifique du ministère bulgare de l'instruction et de la science (projet H3-417). Quelques-uns des résultats sont obtenus au cours des investigations faites d'après le projet X-50 et TH-116.

### **Références**

1. Freundlich, H. Thixotropie, Paris, 1935.
2. Reiner, M. Deformation, Strain and Flow. An elementary introduction to rheology. H.K.Lewis & Co. Ltd, London, 1960.
3. Mewis, J. Thixotropy: A General Review. *J. non-N. Fluid Mech.*, **6**, 1-20, 1979.
4. Cheng, D.C.-H. Thixotropy. *Int. J. of Cosmetic Sci.*, **9**, 151-191, 1987.
5. Lapasin, R. Clay/kaolin aqueous suspensions. *J. de Mécanique et Appliquée*, Nombre special, 239-251, 1985.
6. Nessim, A.A., R.L.Wajda. - *Magazine of Concrete Research*, **17**, No 51, 1965.
7. Legrand, C. Détermination des caractéristiques rhéologiques des corps viscoplastiques à thixotropie partielle, application aux mortiers frais. *Industrie Minière*, Avril, 82-90, 1973.
8. Ivanov, Y., A.Popov, E.Dimitrova. Rheological Properties of Iron-Free Kaolin/Water Suspensions. In: *Third European Rheology Conf. and Golden Jub. Meeting of the Brit. Soc. of Rheology*. Ed. D.Oliver, Elsevier Applied Science, Edinburgh, 238-240, 1990.
9. Dimitrova, E., V.Bochev. Rheological Behaviour of Medicinal Mud Suspensions. In: *Abstracts - VI Congress of World Hydrothermal Organization*. Istanbul, 7, 1992.
10. Dimitrova, E. Flow Behaviour of Stabilized Clay Suspensions. In: *Abstracts - Int. Symp. Advances in Structured and Heterogeneous Continua*. Moscow, 1993.
11. Dimitrova, E., R.Serbezova. Rheological Properties of Thixotropic Castables. (submitted to the Fourth European Rheology Conference, Sevilla, 1994).
12. Powers, T.C. Rheology of Fresh Concrete. John Wiley & Sons, N.Y., 1968.
13. Nguyen, Q.D., D.V.Boger. Thixotropic behaviour of concentrated bauxite residue suspensions. *Rheol. Acta*, **24**, 427-437, 1985.

## ETUDE DES CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DE SUSPENSIONS DE BENTONITE

**Guzik J.M.**, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, U.R.A. 721 du C.N.R.S.

**Pantet A.**, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, U.R.A. 721 du C.N.R.S.

**Monnet Ph.**, Laboratoire de Mécanique des Fluides, U.R.A. 191 du C.N.R.S.

Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex - France

### Résumé:

Les bentonites sont des argiles naturelles ou artificielles largement utilisées dans le monde industriel et notamment dans les activités du génie civil. Mises en suspension, elles présentent un caractère fortement thixotrope, déjà abondamment commenté par de nombreux auteurs.

Cette étude, menée en fonction de la concentration et du vieillissement, a mis en évidence l'existence de quatre zones facilement identifiables sur les courbes d'écoulement. Une interprétation physique de ces modifications est proposée à partir des propriétés physico-chimiques de ces bentonites. L'évolution des surfaces de thixotropie et du temps de reconstitution des liaisons avec le temps de repos est étudiée en fonction du vieillissement des suspensions.

### I. Introduction

Le terme industriel de bentonite désigne une argile naturelle ou artificielle constituée essentiellement de smectites de type montmorillonite, elle est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (chimie, construction, travaux publics, pharmacie, cosmétiques...).

Les particules argileuses des bentonites sont formées de l'empilement de feuillets de type 2/1 gonflants; c'est à dire composés d'un squelette silicaté rigide et d'interfeuillets dont la composition chimique change avec celle du milieu. Ces interactions complexes (hydratation, gonflement, thixotropie) confèrent aux mélanges boueux des propriétés, des aptitudes particulièrement intéressantes pour le génie-civil.

Mise en suspension, avec éventuellement des additifs, la bentonite est employée comme soutènement provisoire pour assurer la stabilité:

- des fronts de taille de galerie en cours d'exécution au tunnelier à pression de boue;
- des tranchées excavées pour la mise en place de parois moulées, préfabriquées ou d'écrans
- des parois de forage;

mais également comme fluide support permettant l'évacuation des débris d'excavation ou de forage (marinage hydraulique). Seule ou associée à d'autres produits (ciment, polymères), elle sert aussi à la réalisation d'écrans étanches; noyaux de barrage, caissons de stockage de résidus, injection des sols.

Par ailleurs, sa présence in situ dans les sols de fondation doit être détectée car elle est à l'origine de nombreuses pathologies dans les constructions.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à déterminer les caractéristiques rhéologiques d'un mélange eau-bentonite et à relier ces propriétés aux différentes interactions qui peuvent exister, d'une part entre les particules et l'eau, d'autre part entre les particules elles-mêmes. Un intérêt tout particulier a été porté aux changements de comportement des suspensions au cours de leur vieillissement à différents dosages en bentonite.

## II. Présentation de l'échantillon et du protocole expérimental.

Les suspensions ont été préparées en mélangeant une bentonite industrielle en poudre de type CLARSOL FB 2 de la société CECA S.A. à de l'eau déminéralisée. Les concentrations massiques sont respectivement à 3%, 5%, 8% et 10 %. Le mélange a été effectué, grâce à un mélangeur à hélice CONTROLAB d'une puissance de 60W, pendant des durées variant de 30 min. pour les suspensions de 3 % à 1 h pour les suspensions à 10 %. Après l'homogénéisation, les suspensions ont été remuées pendant 15 h avec un agitateur rotatif à la vitesse de 69 tours/mn. En fin de préparation, le pH des suspensions se stabilise à 10,3. A l'issue de la préparation et avant toute sédimentation, les suspensions les plus concentrées ont l'aspect d'un gel.

Pour préciser la nature de notre échantillon, une *étude minéralogique* détaillée a été réalisée à partir des essais suivants:

La diffraction des rayons X :

Le dispositif de diffraction utilisé est un diffractomètre Philips PW 1730 comprenant une source au Co et un filtre au Fe pour sélectionner la radiation  $K\alpha$ . Le goniomètre est équipé d'un moteur pas à pas et d'un détecteur proportionnel contrôlé par un système numérique DACO MP. Les pics observés sur les diffractogrammes de la figure 1 mettent en évidence une smectite dioctaédrique gonflante à deux couches d'eau, caractéristiques des montmorillonites. La nature dioctaédrique des feuillets de montmorillonite est vérifié par DRX sur poudre; la position de la raie (060) est à 1,5 Å. Quelques pics sont attribués à des traces de feldspaths.

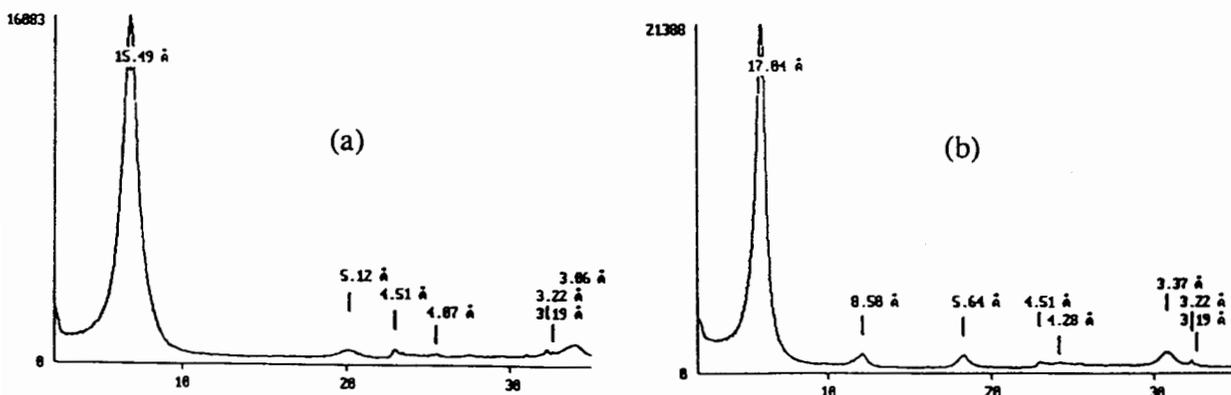


Figure 1: Diffractogramme de la bentonite CLARSOL FB2 sur préparation orientée, séchée à l'air (a) et traitée à l'éthylène-glycol (b).

Les analyses de spectrométrie infrarouge et de microscopie électronique à balayage ont confirmé que notre échantillon est une montmorillonite sodique.

Concernant l'étude des caractéristiques rhéologiques, les échantillons ont été analysés avec un rhéomètre à contrainte imposée CARRI-MED CS 100. Les essais ont été réalisés essentiellement en géométrie à cylindres coaxiaux (type DIN 53019 ) et occasionnellement en géométrie cône-plateau assimilée à des plans parallèles (cône 4 cm et 1° d'angle associé à un gap de 550  $\mu\text{m}$ ).

Pour tous les essais, la température a été maintenue à 20 °C.

Les échantillons ont subi un précisaillement durant 3 mn au gradient de vitesse de 240  $\text{s}^{-1}$ , suivi d'un temps de repos de 15 minutes.

Nous n'analyserons que les courbes d'écoulement et principalement les courbes en montée. Les essais de fluage étant peu interprétables, ils n'ont été utilisés que pour préciser les valeurs des seuils d'écoulement. Nous appellerons "seuil d'écoulement apparent" la valeur obtenue en prolongeant la courbe d'écoulement par un segment de droite.

### III. Résultats.

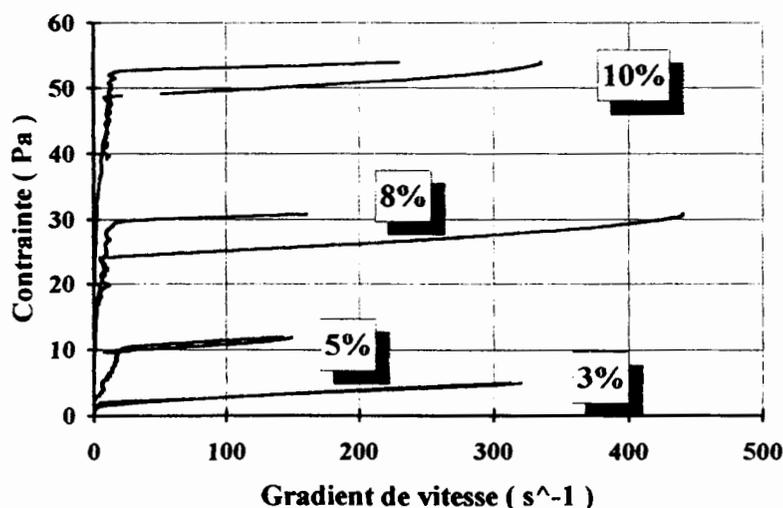
Nous présenterons les résultats obtenus en distinguant d'une part l'étude des suspensions jeunes et d'autre part celle de leur vieillissement.

#### Comportement des suspensions jeunes (maximum un jour après fabrication):

Les courbes d'écoulement ont été établies selon le protocole suivant:

- précisaillement pendant 3 minutes à un gradient de vitesse de 240 $\text{s}^{-1}$
- une phase de repos de 15 minutes
- un temps de montée en contrainte de 10 minutes
- un temps de palier en contrainte d'une minute
- un temps de descente en contrainte de 5 minutes

La [figure 2](#) présente les courbes d'écoulement obtenues pour les quatre suspensions. A faibles concentrations, les courbes de montée et de descente en contrainte sont voisines alors qu'à fortes concentrations elles diffèrent nettement, faisant apparaître une hystérésis.



**Figure 2:** Courbes d'écoulement en fonction de la concentration en bentonite.

L'examen plus fin des courbes de montée en contrainte obtenues pour des suspensions à 3%, permet de mettre en évidence, sur la figure 3, quatre phases caractéristiques:

- Au début du cisaillement, le mélange boueux a un comportement de type solide. La contrainte n'est pas suffisante pour créer un écoulement (état 1).
- A très faibles gradients de vitesse (inférieur à une dizaine de  $s^{-1}$ ), quand le seuil d'écoulement est passé, les suspensions deviennent liquides mais conservent une viscosité apparente très élevée. La courbe d'écoulement présente une phase transitoire marquée par des oscillations (état 2).
- Au-delà, l'échantillon se fluidifie brutalement (état 3). Le gradient de vitesse augmente régulièrement de manière quasi linéaire avec la contrainte. Cette portion de droite a une pente de  $0.00637 Pa.s$ . La viscosité apparente chute très rapidement.
- Brutalement, la pente de la courbe d'écoulement augmente pour se stabiliser à une valeur de  $0.0095 Pa.s$  jusqu'au palier. Cette dernière phase débute pour un gradient de vitesse de  $100 s^{-1}$  et caractérise l'état 4.

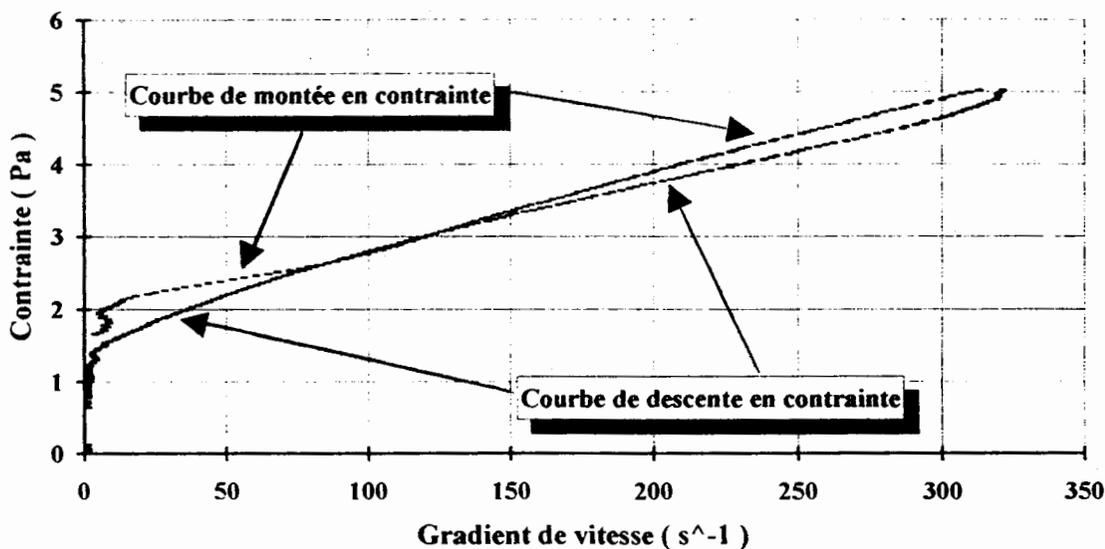


Figure 3: Suspension à 3% de bentonite. Courbe d'écoulement complète.

Les mêmes phénomènes ont été observés pour les suspensions à 10%; le passage entre l'état 2 et l'état 3 s'effectuant pour un gradient de vitesse de  $100 s^{-1}$  et celui entre les états 3 et 4 pour un gradient de vitesse de  $500 s^{-1}$ . Les pentes des portions de droites sont respectivement de  $0.00759$  et  $0.00965 Pa.s$ . L'observation de cette dernière phase a été possible grâce aux essais réalisés en géométrie cône-plan.

Pendant le palier en contrainte, la fluidification se poursuit. L'équilibre est atteint au bout de 30s environ. Durant la phase de descente en contrainte, les courbes d'écoulement sont plus régulières. Des oscillations sont à noter au début et à la fin de la descente.

La figure 4 montre que le "seuil d'écoulement apparent", augmente avec la concentration en bentonite. Cette évolution est bien modélisée par la fonction puissance suivante:

$$\tau_s = 0,062(C\%)^{2,47}$$

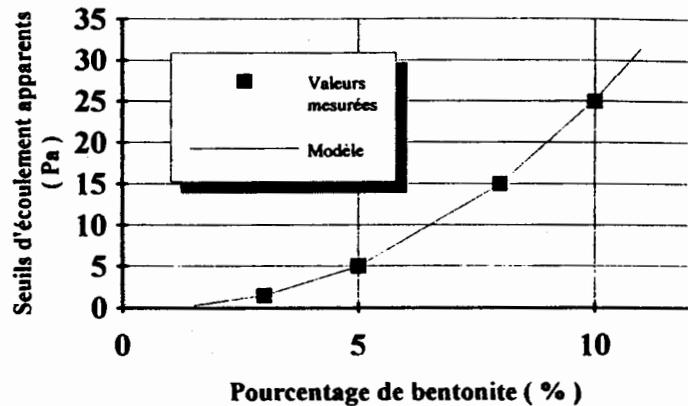


Figure 4: Relation entre le seuil et la concentration.

Les essais de fluage réalisés par contraintes croissantes ont néanmoins permis de préciser les valeurs de seuil et ont montré qu'elles étaient légèrement supérieures à nos valeurs de "seuil apparent". Les essais de fluage sont caractérisés par des instabilités et une fluidification très rapide au-delà de la valeur de seuil, comme l'a déjà observé Coussot et al ( 1992 ).

Le caractère thixotrope du mélange boueux est mis en évidence par:

- l'hystérésis entre les courbes de montée et de descente, qui se développe avec la concentration

- la reproductibilité de l'essai d'écoulement après repos de l'échantillon illustrée sur la figure 5.

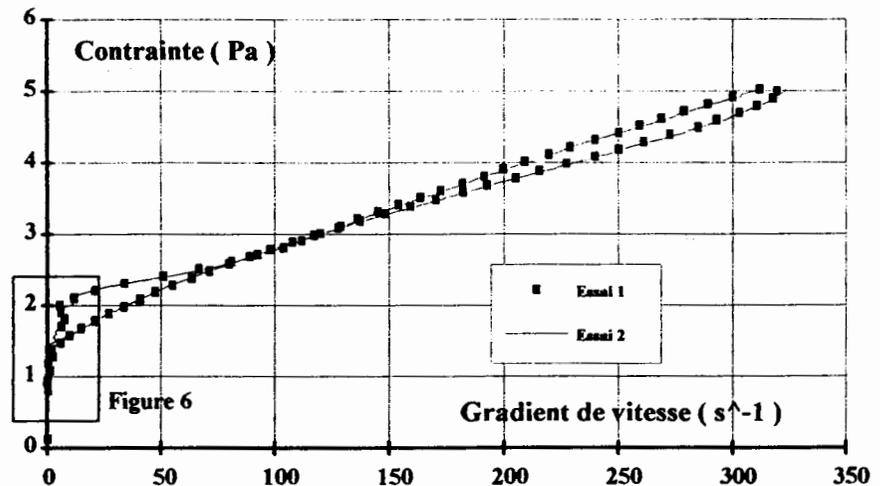
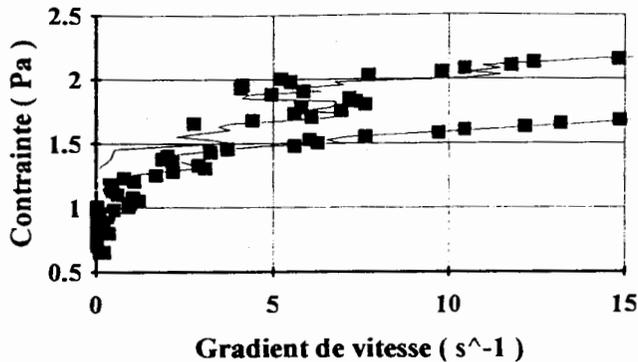


Figure 5: Essai de reproductibilité sur des suspensions ( 3% ).



Il est remarquable de noter sur la figure 6 que même dans l'état 2 particulièrement instable, les oscillations sont également bien reproductibles.

Figure 6: Essai de reproductibilité à faibles gradients.

- la rapide reconstitution des liaisons au repos et peut-être même sous faible cisaillement est également corroborée par le fait que les courbes d'écoulement obtenues sont similaires avec des temps de repos de 2 mn et de 15 mn après le pré-cisaillement. Signalons dès à présent que l'indépendance du temps de repos après pré-cisaillement ne se vérifiera plus pour des suspensions vieilles.

#### Etude du vieillissement des suspensions:

Au cours du temps, les courbes d'écoulement des suspensions subissent des modifications notables. Les résultats exposés par la suite, ont été obtenus essentiellement sur des suspensions à 3 % de bentonite, les mêmes observations sur l'évolution des courbes d'écoulement pourraient être faites pour les suspensions plus concentrées.

Il apparaît sur la figure 7 qu'au cours du vieillissement, la surface de thixotropie augmente progressivement et que "le seuil apparent d'écoulement" décroît. Par ailleurs, l'état 3 observé juste après fabrication diminue pour complètement disparaître au bout de 2 mois. Après un temps très long (2 mois), le passage entre les différents états définis précédemment est de moins en moins net, la courbe d'écoulement tend à se lisser, et peut être approchée par un modèle de Herschel-Bulkley.

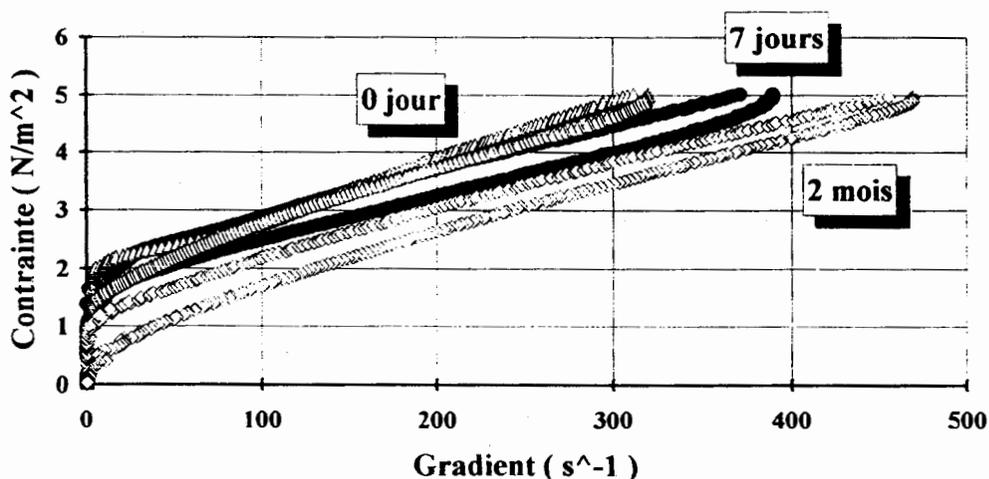


Figure 7: Courbes d'écoulement en fonction du vieillissement.

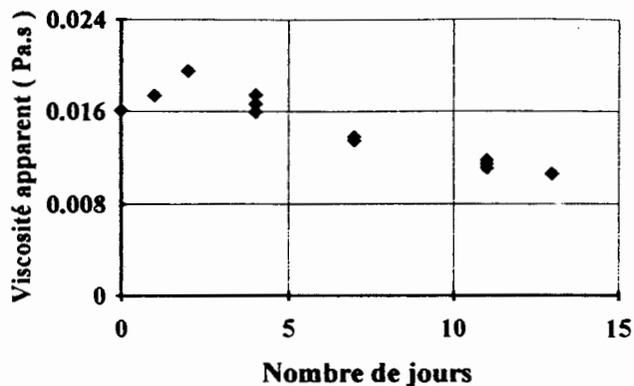


Figure 8: Viscosité apparente en fonction du vieillissement.

La viscosité apparente, calculée pour une contrainte de cisaillement donnée, ( $5\text{N/m}^2$ ) évolue suivant l'âge de la suspension (figure 8). Entre 0 et 2 jours, elle augmente rapidement pour atteindre un maximum d'environ  $0.021\text{ Pa.s}$ . Ensuite elle décroît rapidement jusqu'à 7 jours, puis s'amortit peu à peu. Au bout d'une quinzaine de jours, elle n'est plus que d'environ  $0,009\text{ Pa.s}$ .

#### IV. Discussion.

Ce chapitre sera organisé comme précédemment en distinguant l'étude des suspensions jeunes et l'analyse de leur vieillissement.

##### Comportement des jeunes suspensions:

L'étude rhéologique menée sur les jeunes suspensions différemment dosées a permis de mettre en évidence plusieurs traits caractéristiques des écoulements. Durant la phase de montée en contrainte, l'écoulement peut être décomposé en 4 états (figure 9).

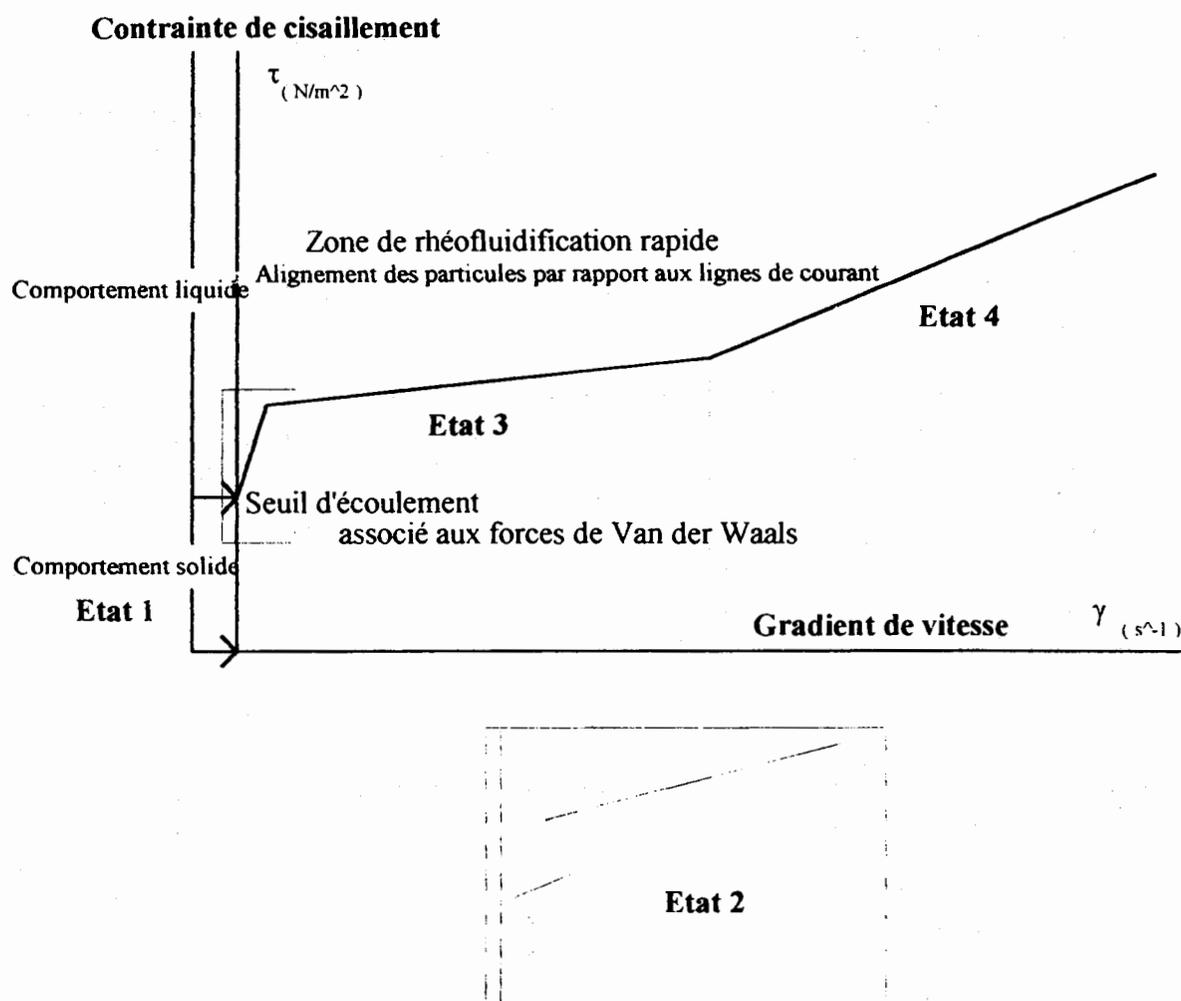
##### *Etat 1:*

Quand la contrainte de cisaillement est inférieure au "seuil d'écoulement apparent", les suspensions de bentonite ont un comportement de type solide. Il n'y a pas d'écoulement. Le seuil d'écoulement dépend de la concentration massique en bentonite. L'existence du seuil d'écoulement est associée à l'existence de forces de Van der Waals qui favorisent la formation de floques ou d'agrégats de particules et qui provoquent une résistance à l'écoulement.

##### *Etat 2:*

Pendant cette phase, les liaisons ioniques et électrostatiques entre les particules et les agrégats de particules se brisent progressivement. Les oscillations observées en début de courbe traduisent le passage de positions d'équilibre successives. Güven (1992) décrit ce phénomène par une succession de ruptures et de reformations de liaisons sous l'effet de la contrainte de cisaillement. Les particules et les agrégats de particules doivent posséder assez d'énergie pour passer une barrière d'énergie qui leur permet de passer d'une position à une autre par des sauts successifs. Des transferts d'énergie peuvent s'effectuer durant la rupture et la reconstitution des liaisons. Lorsqu'elles se brisent, le gradient de vitesse augmente et la viscosité diminue. Inversement, lorsqu'elles se reforment, le gradient de vitesse diminue et la viscosité, de surcroît augmente.

De plus, à faible gradient, l'arrangement des particules est favorisé par le mouvement brownien (Güven, 1992), c'est-à-dire une diffusion des éléments en suspensions d'une zone de forte concentration vers une zone de faible concentration. La distribution spatiale et dynamique des particules peut être hétérogène en certains endroits à cause de l'équilibre ionique et électrostatique à l'intérieur de l'échantillon. L'homogénéisation des suspensions n'a donc pas été parfaite même après pré-cisaillement.



Oscillations dues aux ruptures de liaisons entre les particules et les agrégats

**Figure 9:** Décomposition schématique de l'écoulement en montée en contrainte.

*Etat 3:*

Quand la contrainte de cisaillement est suffisante pour maintenir un écoulement, le gradient de vitesse augmente brusquement. Le matériau se fluidifie rapidement. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la concentration est élevée. Les agrégats, pendant la première phase, ont été pratiquement tous détruits et les particules s'orientent individuellement selon les lignes de courant. Pendant cette phase, les forces hydrauliques deviennent prédominantes par rapport aux forces browniennes.

*Etat 4:*

Quand la contrainte de cisaillement est grande, la viscosité se stabilise. Les particules sont presque toutes orientées selon les lignes de courant (Güven, 1992). Dans cet état et comme pour les suspensions âgées, développées ultérieurement, la viscosité peut être approchée par un modèle phénoménologique faisant intervenir la concentration massique. Ce résultat est en accord avec ceux de Berthier et Flaud (1992) qui pour modéliser des suspensions de bentonite ont utilisé le modèle de Quémada.

### L'évolution du comportement des suspensions au cours du vieillissement

L'évolution du comportement du mélange au cours du temps est particulièrement bien illustrée en examinant la variation de la viscosité apparente et celle du temps de reconstitution.

#### *La viscosité apparente:*

Elle évolue au cours du vieillissement; elle passe par un maximum au bout de deux à trois jours puis décroît vers une valeur limite ( Grossiord et al, 1992 ).

L'augmentation de la viscosité apparente pendant les deux à trois premiers jours est due à un gonflement des agrégats de particules. Lorsque les montmorillonites sodiques sont en contact avec l'eau, elles passent d'une à deux couches d'eau entre les feuillets. Les gonflements interfeuillets et intercristaux causent un doublement du volume des argiles. Ce gonflement est dû à une addition ultérieure d'eau dans les doubles couches diffuses formées entre les particules qui ont tendance à se repousser. L'eau vient équilibrer la grande concentration d'ions présents entre les particules et crée une pression osmotique dite pression de gonflement qui vient séparer les particules ( van Olphen, 1977 , Low, 1979, 1980, 1992 ).

Au bout de trois jours, les agrégats sont complètement hydratés, cette pression osmotique créée par l'eau pendant le gonflement est telle qu'elle provoque soit l'éclatement des agrégats, soit elle se stabilise ( van Olphen, 1977 ). La taille des agrégats diminue progressivement. Au bout d'une quinzaine de jours, les agrégats ont pratiquement tous disparu et il ne reste pratiquement plus que des particules en suspensions. La viscosité apparente devient celle d'une suspension monodispersée alors qu'auparavant elle dépendait également de la taille des agrégats et de leur rupture.

#### *Le temps de reconstitution:*

Les essais effectués ont simplement permis de mettre en évidence un ralentissement de la restructuration avec l'âge des suspensions .

Au début, les forces ioniques et électrostatiques entre les particules de montmorillonite sont suffisantes pour reformer les agrégats intacts entre les mesures. Plus l'âge des suspensions devient important, plus la cohésion des floques est faible.

### **V. Conclusion:**

Cette étude sur des suspensions de bentonite permet de dégager les conclusions suivantes:

- la viscosité apparente et le seuil d'écoulement apparent sont des fonctions croissantes de la concentration modélisables par des fonctions puissance;
- ces deux caractéristiques évoluent continûment au cours du temps en suivant une loi croissante de 0 à 2 jours, puis décroissante (pour une concentration de 3% et suivant nos conditions de préparation);
- les modifications du comportement mécanique des mélanges boueux sont essentiellement fonctions des propriétés physico-chimiques des particules argileuses.

Une bentonite du commerce aussi pure soit-elle n'est pas un matériau homogène en ce sens qu'elle est nécessairement composée de particules argileuses ayant des tailles et des propriétés cristalochimiques différentes. Il est clair que l'approfondissement des connaissances sur le comportement du matériau doit s'appuyer sur une caractérisation aussi précise que possible de ses différents composants.

**Références bibliographiques:**

**Berthier P., Flaud P.** (1992) - Caractérisation rhéologique en régime stationnaire et instationnaire d'un Fluide de Forage - Les cahiers de la Rhéologie, Volume X, Numéro 3-4, page 263-270.

**Coussot P., Leonov A.I., Piau J.M.** (1992) - Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix - Journal of Non-Newtonian Fluid Mech., Volume 46, page 179-217.

**Grossiord J.L., Terrisse I., Seiller M., Magnet A., Le Hen-Ferrenbach C.** (1992) - Apport des analyses rhéologiques à l'étude des émulsions multiples: Caractérisation, stabilité, libération - Les cahiers de la Rhéologie, Volume X, Numéro 3-4, page 299-305.

**Güven N.** (1992) - Molecular aspects of clay-water interactions - C.M.S. Workshop Lectures, Volume 4 clay-water interface and its rheological implication, page 2-79.

**Güven N.** (1992) - Rheological aspects of aqueous smectite suspensions - C.M.S. Workshop Lectures, Volume 4 clay-water interface and its rheological implication, page 81-125.

**Low P.F.** (1979) - Nature and properties of water in montmorillonite-water systems - Soil Sci. Soc. AM. J., Volume 43, page 651-658.

**Low P.F.** (1979) - The swelling clay: II Montmorillonites - Soil Sci. Soc. AM. J., Volume 44, page 667-676.

**Low P.F.** (1980) - The swelling clay: III Dissociation of exchangeable cations - Soil Sci. Soc. AM. J., Volume 45, page 1074-1078.

**Low P.F.** (1992) - Interparticle forces in clay suspensions: Flocculation, viscous flow and swelling - C.M.S. Workshop Lectures, Volume 4 clay-water interface and its rheological implication, page 158-190.

**Van Olphen H.** (1977) - An introduction to clay colloid chemistry for clay technologists, geologists and soil scientists.

**Van Olphen H.** (1992) - Particules associations in clay suspensions and their rheological implications - C.M.S. Workshop Lectures, Volume 4 clay-water interface and its rheological implication, page 192-210.

## ÉCOULEMENTS DE SUSPENSIONS THIXOTROPES D'ARGILE.

**Frédéric Pignon, Albert Magnin, et Jean Michel Piau.**

Laboratoire de Rhéologie, Université de Grenoble (U.J.F et I.N.P.G.),  
associé au CNRS (URA 1510), BP53, Grenoble Cedex 9 - France.

### RÉSUMÉ

Une argile de synthèse, constituée de particules de taille nanométrique, a été choisie pour relier les propriétés macroscopiques à la microstructure des dispersions colloïdales d'argile sous écoulement. Dans un domaine de pH et de force ionique donné, ce matériau forme en milieu aqueux un gel thixotrope transparent. La caractérisation simultanée des propriétés rhéologiques et du champ de déformation de ces suspensions sous cisaillement ont mis en évidence deux régimes d'écoulement. Le matériau se déforme continûment jusqu'à une contrainte critique, au delà de laquelle le cisaillement se localise dans une partie fracturée de l'échantillon.

### INTRODUCTION

Les propriétés rhéologiques des suspensions colloïdales d'argile, abondamment utilisées dans les procédés industriels, dépendent fortement des interactions qui peuvent s'établir à l'échelle microscopique entre les particules anisotropes, dispersées en milieu aqueux.

Au sein de ces suspensions, les particules peuvent se lier pour former un réseau continu, que l'on peut rompre à partir d'un certain seuil de contrainte. On obtient des systèmes ayant une viscosité élevée qui diminue lorsqu'on cisaille le matériau, ce dernier pouvant se restructurer lorsqu'on relâche les contraintes, ce qui est caractéristique d'un matériau thixotrope.

Pour identifier les liens entre ce comportement macroscopique et les interactions à l'échelle mésoscopique, une argile synthétique du type hectorite, la Laponite, a été sélectionnée, car elle présente l'avantage de former en milieu aqueux, un gel thixotrope. Le comportement rhéologique de ces solutions d'argile a été étudié en petites et grandes déformations. La transparence des suspensions a permis simultanément, de visualiser le champ de déformation dans le volume de l'échantillon, et de mesurer les propriétés rhéologiques du matériau.

Deux régimes d'écoulement ont pu être défini. Un premier régime où le matériau se déforme continûment et de manière élastique. Et un deuxième régime, qui s'établit au delà d'une déformation critique, où une localisation du cisaillement dans une couche particulière de l'échantillon a été observée.

Le champ de déformation n'est alors plus homogène et les propriétés de volume du matériau ne sont plus accessibles.

## I - STRUCTURE ET SUSPENSIONS DE LAPONITE.

La Laponite XLG est une argile gonflante qui se disperse facilement dans l'eau. Les particules en suspension ont approximativement la forme de disques circulaires de 25 à 30 nm de diamètre et de 1 à 2 nm d'épaisseur, (Avery et Ramsay, 1985).

Les particules chargées négativement en surface du fait de substitutions cationiques s'entourent en milieu aqueux d'un nuage de cations compensateurs qui constituent une double couche. Les particules en suspension, sont alors soumises à des répulsions électrostatiques, en compétition avec l'attraction de Van der Waals, les répulsions polaires entre les molécules d'eau adsorbées sur leur surface et l'agitation thermique. L'ensemble de ces interactions amène les particules en suspension à un niveau d'énergie qui peut conduire à différents états. En fonction de la concentration en particules, du contenu ionique de l'eau, et du pH, ces états peuvent conduire à une solution colloïdale stable, un gel élastique, une pâte plastique, ou encore à une séparation des phases solide et liquide.

A faible force ionique ( $[NaCl] < 5.10^{-3}$  mol/l), le domaine de concentration en argile pour lequel un gel élastique thixotrope est obtenu est de  $(1,5.10^{-2}$  à  $6.10^{-2})$  g.ml<sup>-1</sup>, correspondant à une fraction volumique de 0,6 à 2 %. La masse volumique des particules est de 2,53 g.cm<sup>-3</sup>, (Rosta et Von Gunten, 1989).

Dans ce domaine de concentration, le type d'agencement des particules, la nature et la portée des forces qui s'exercent au sein d'un tel système sont des caractéristiques déterminantes dans la compréhension des mécanismes de la thixotropie. C'est pourquoi de nombreux auteurs se sont attachés à décrire le système en terme d'associations et d'interactions des particules entre elles.

Lockhart (1980), sur la base de mesures de permittivité et conductivité a conclu que la structure la plus probable serait une association des doubles couches des plaquettes d'argile du type bord à bord et bord à face, conduisant à une structure en forme de château de carte. Fripiat et al. (1982), par des techniques de résonance magnétique et nucléaire, ont conclu que les particules s'associaient en tactoïdes, c'est à dire en doublets ou quadruplés de plaquettes individuelles séparées par quelques couches d'eau, avec de fortes interactions à longue portée.

Enfin, Ramsay et Lindner (1993), par des mesures de diffusion de lumière et de neutrons ont défini une structure continue où les répulsions électrostatiques entre les particules conduiraient à une orientation des plaquettes à courte portée qui progressivement s'établirait sur de plus longues distances.

En suspension diluée une particule d'argile est soumise au mouvement brownien auquel s'opposent les efforts hydrodynamiques engendrés par le cisaillement. Le nombre de Péclet permet d'évaluer le rapport des énergies dissipées correspondantes.

$$Pe = \frac{8\pi\eta_s b^3 \dot{\gamma}}{KT}$$

K est la constante de Boltzman, T la température absolue,  $\eta_s$  la viscosité de l'eau. Pour des disques d'un rayon b d'environ 15 nm, à un gradient de vitesse de  $1 \text{ s}^{-1}$  le Péclet est de l'ordre de  $10^{-5}$ . Ce qui met en évidence la prépondérance des efforts dus au mouvement brownien sur les efforts hydrodynamiques.

### I - 2 - Matière et préparation.

La Laponite XLG est mélangée dans une solution d'eau distillée et de NaCl à 1500 tours/min pendant 30 minutes à  $20^\circ\text{C}$ . A la fin de la préparation une solution opaque est obtenue, qui s'éclaircit au cours du gonflement de l'argile, pour donner un gel transparent au bout d'un à deux jours. Le pH est de 9,5 à  $20^\circ\text{C}$ .

Une évolution des propriétés viscoélastiques de notre système sur des durées de plusieurs semaines a été observée. Cette instabilité temporelle est probablement due, d'une part, au gonflement osmotique qui provient des répulsions entre les doubles couches (Van Olphen, 1963) et d'autre part, à l'orientation progressive des particules sur des distances de plus en plus longues, (Ramsay et Lindner, 1993). Dans la suite, le temps de repos (noté  $t_p$ ) qui s'est écoulé entre la fin de la préparation et l'exécution de l'essai, sera systématiquement indiqué.

Les essais ont été effectués à une température de  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ , en rhéométrie rotative à contrainte ou vitesse imposée, dans une géométrie cône-plan, avec un cône de rayon  $r = 24.5 \text{ mm}$ , et d'angle  $\alpha = 4^\circ 21'$ .

### I - 3 - Techniques de visualisation

Une préparation d'argile identique à celle utilisée comme échantillon est colorée à l'aide d'une poudre blanche ( $\text{TiO}_2$ ). Les outils cône et plan sont percés à 3mm du bord et permettent, une fois l'échantillon écrasé entre les géométries, d'injecter à l'aide d'une seringue, une petite quantité d'argile colorée dans le volume de l'échantillon.

Lorsque le plan est mis en rotation la déformation de cette ligne peut être observée à l'aide d'une caméra vidéo (fig 1).

Cette technique développée au laboratoire a été mise en oeuvre dans l'étude des suspensions de silice colloïdales, (Persello et al., 1994).

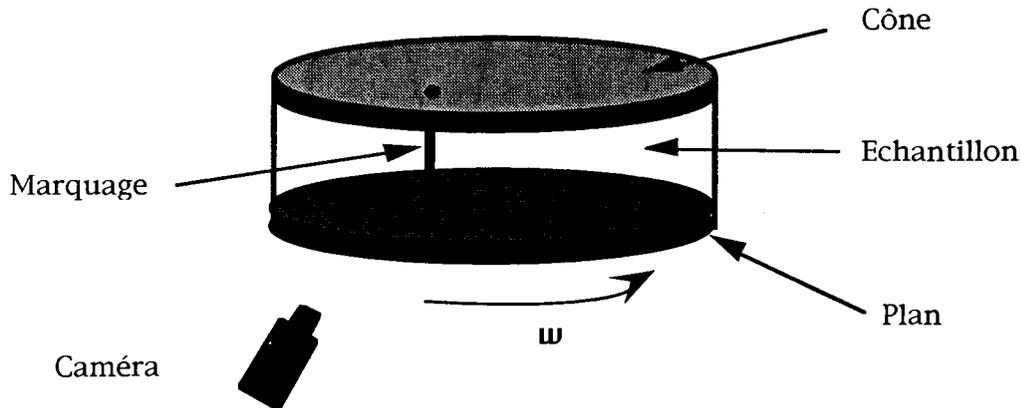


Fig 1 : Marquage dans le volume de l'échantillon, à 3 mm du bord des outils.

## II - RÉGIMES D'ÉCOULEMENT ET VISUALISATION DU CHAMP DE DÉFORMATION.

Dans le domaine de concentration où un état de gel est atteint, lorsque les suspensions de Laponite sont soumises à un cisaillement, le comportement suivant a été observé : le matériau se déforme continûment jusqu'à une déformation critique, au delà de laquelle, le champ de déformation n'est plus homogène. Le cisaillement se localise alors dans une fine couche de l'échantillon. Deux régimes d'écoulements peuvent être définis de part et d'autre de la déformation critique :

- Aux petites déformations, le matériau se déforme de manière élastique. Le champ de déformation est alors homogène.
- Aux grandes déformations, le matériau cède dans une partie "fragilisée" de son volume, dans laquelle se localise le cisaillement. Suivant les conditions d'adhérence aux parois, et le gradient de cisaillement appliqué, cette localisation peut revêtir différentes manifestations : glissement, broutement, fracturation.

### II - 1 - Aux faibles amplitudes de déformation, comportement élastique.

La réponse en déformation d'un démarrage, obtenue dans un essai de fluage, dans les premières secondes qui ont suivies l'application de la contrainte, est une réponse en forme d'oscillation libre amortie, (fig 2). Elle nous donne accès directement aux modules élastiques et visqueux du matériau, (Zölzer, 1993).

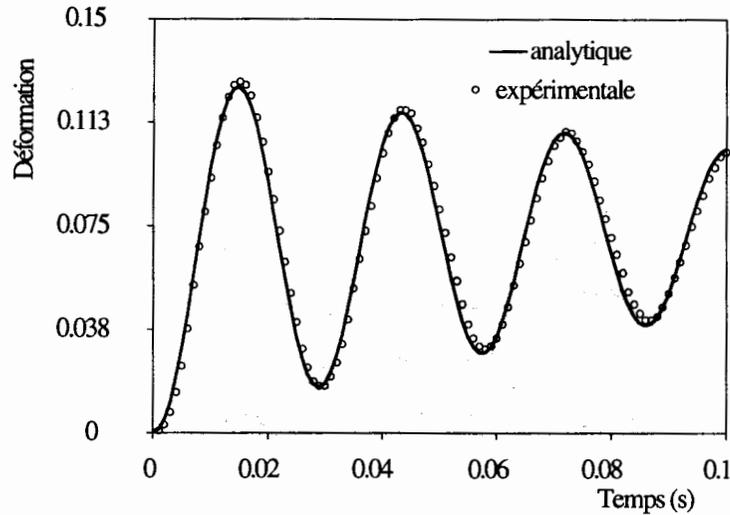


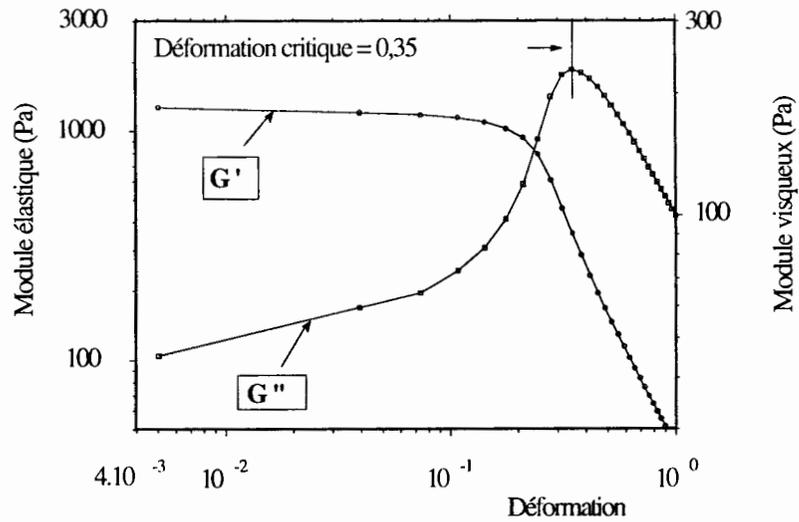
Fig 2 : Démarrage dans un essai de fluage.  $f = 15$  Hz  
 $C = 0,03$  g/ml,  $t_p = 45$  jours,  $[NaCl] = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  $\sigma_0 = 50$  Pa.

Un cisaillement harmonique à amplitude de déformation croissante, a permis d'observer une localisation du cisaillement au dessus d'une amplitude de déformation critique. Cette localisation se traduit par un changement de comportement dans les propriétés viscoélastiques du matériau : les modules élastiques  $G'$ , s'effondrent et la réponse en déformation devient non linéaire. En dessous de la déformation critique le champ de déformation est homogène, tandis qu'au dessus le cisaillement se localise dans une fine couche à mi hauteur dans l'échantillon (fig 3 et Photos).

Pour une amplitude de déformation inférieure à la déformation critique, les propriétés viscoélastiques du matériau ont pu être déterminées en fonction de la concentration en argile (tableau 1). Ces mesures ont été confirmées par les calculs déduits des oscillations libres de la figure 2. Les modules élastiques sont 20 à 30 fois plus grands que les modules visqueux, le matériau a un comportement essentiellement élastique aux faibles amplitudes de déformation.

C g/ml	$\omega$ rad/s	$\delta$	oscillations libres		oscillations forcées	
			$G'$ Pa	$G''$ Pa	$G'$ Pa	$G''$ Pa
0,015	37,3	0,13	157	7	180	10
0,020	47	0,12	250	9	270	11
0,025	61,6	0,12	430	16	500	20
0,030	95	0,10	1020	31	1080	33
0,045	----	---	-----	---	2250	60

Tableau 1 : Comparaison des modules élastiques et visqueux obtenus en oscillations libres et forcées ( $f = 1$  Hz, amplitude de déformation = 0,05).  
 $t_p = 45$  jours,  $[NaCl] = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/l.



Marquage initial

Déformation correcte :  $\gamma < 0,35$ Localisation du cisaillement :  $\gamma > 0,35$ 

Fig 3 : Cisaillement harmonique à amplitude de déformation croissante, et visualisation du champ de déformation dans le volume de l'échantillon. Changement de comportement au voisinage d'une contrainte critique.  $C = 0,03$  g/ml,  $t_p = 13$  jours,  $[NaCl] = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

## II - 2 - Aux grandes déformations, localisation du cisaillement.

### II - 2.1 - Effets de surface, glissement aux parois.

Dans le cas de surfaces lisses (rugosité =  $0,8 \mu\text{m}$ ), à des gradients de vitesse au moins égaux à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , un glissement continu de l'échantillon à la paroi est observé. A des gradients inférieurs, du broutement (c'est à dire une succession de glissement et adhérence), du matériau sur les surfaces est la manifestation de cette localisation (fig4). Une succession de chutes et de montées en contraintes entre deux valeurs bien définies est observée. La montée en contrainte correspond à la déformation élastique de l'échantillon, tandis que la chute de contrainte correspond au glissement du matériau à la paroi.

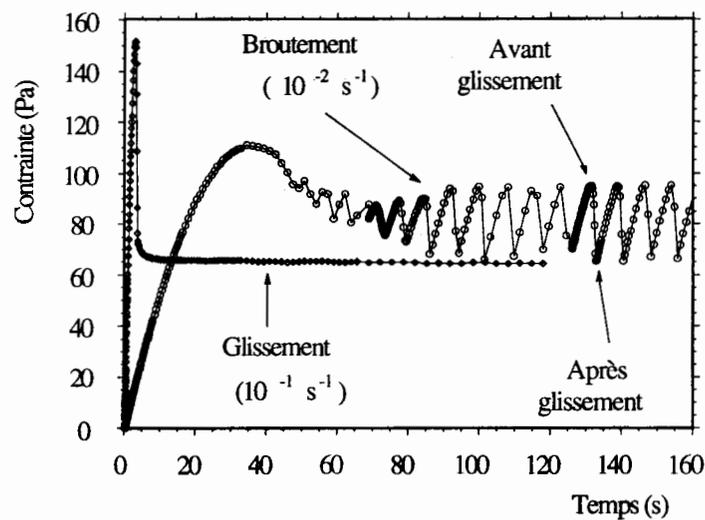


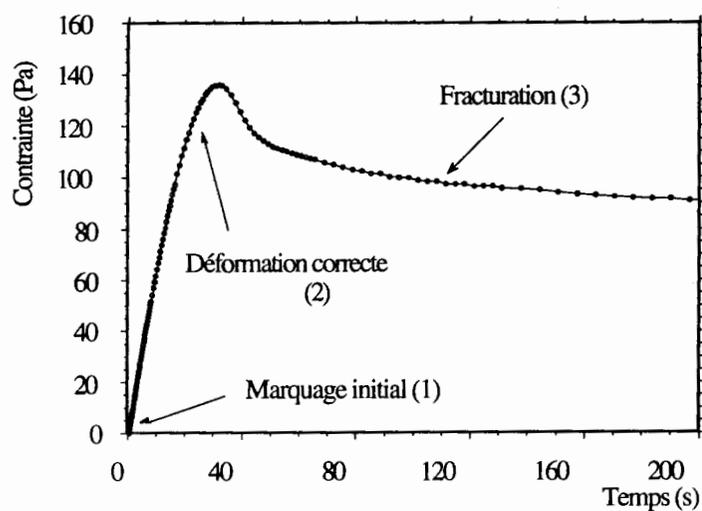
Fig 4 : Réponses transitoires dues à un changement brusque de la vitesse de cisaillement. Glissement et Broutement du matériau à la paroi en surfaces lisses.

$$C = 0,03 \text{ g/ml}, t_p = 13 \text{ jours}, [\text{NaCl}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

### II - 2.2 - Fracturation en volume.

En surfaces rugueuses (rugosité =  $200 \mu\text{m}$ ), le matériau est correctement entraîné aux parois et se déforme de façon homogène, jusqu'à la déformation critique, où une ligne de discontinuité apparaît dans le volume. Le cisaillement se localise alors dans cette partie de l'échantillon et les contraintes chutent régulièrement jusqu'à ce que tout l'échantillon soit séparé par un plan de fracturation en deux blocs distincts, (fig 5 et Photos) La partie entraînée par le plan inférieur glisse sur la partie fixe supérieure. Quel que soit le gradient de vitesse appliqué, la contrainte tend vers le même niveau de contrainte en régime permanent. Ce niveau correspond aux efforts qui s'exercent entre les deux parties rigides et non pas dans le volume du matériau, (fig 6). Il est intéressant de remarquer que ce niveau de contrainte correspond à l'amplitude de contrainte mesurée en cisaillement

harmonique, à amplitude de déformation supérieure à la déformation critique.



(1)



(2)



(3)

Fig 5 : Réponse transitoire due à un changement brusque de vitesse de cisaillement, et visualisation du champ de déformation dans le volume de l'échantillon. Fracturation a mi hauteur dans l'échantillon, au gradient de cisaillement  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

$C = 0,03 \text{ g/ml}$ ,  $t_p = 13 \text{ jours}$ ,  $[\text{NaCl}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

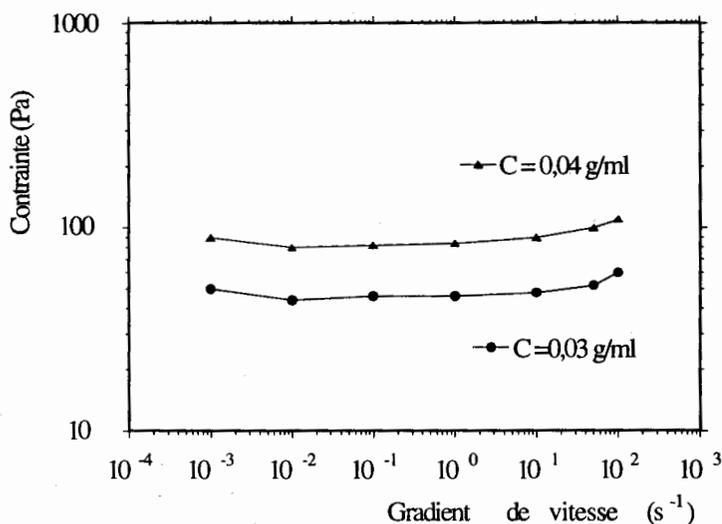


Fig 6 : Courbe d'écoulement : le niveau de contrainte atteint correspond aux efforts exercés au sein du plan de fracturation.

$t_p = 13 \text{ jours}$ ,  $[\text{NaCl}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

Enfin lorsque l'échantillon fracturé est laissé au repos, le plan de fracture se cicatrise. Deux essais identiques de cisaillement harmonique avec balayage en contrainte, séparés par un temps de repos, mettent en évidence cette cicatrisation (fig 7).

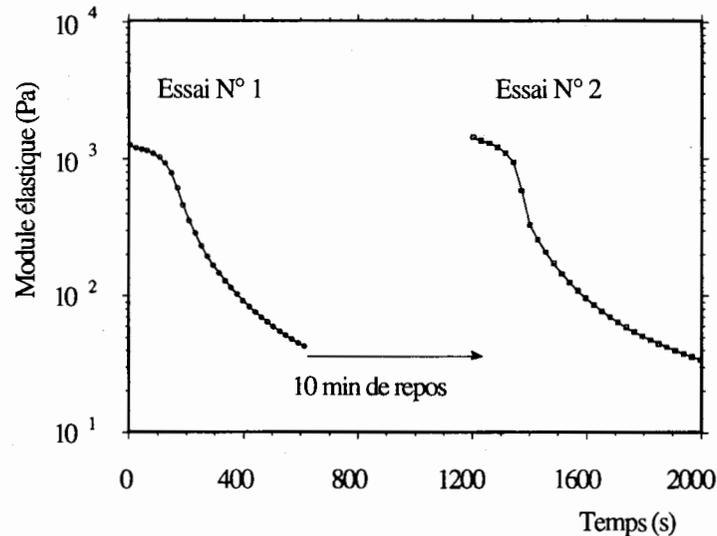


Fig 7 : Essais identiques de cisaillement harmonique avec balayage en contrainte, séparés par une période de repos. Cicatrisation du plan de fracturation.  $C = 0,03 \text{ g/ml}$ ,  $[\text{NaCl}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $t_p = 13 \text{ jours}$ ,  $f = 1 \text{ Hz}$ .

### CONCLUSION

Les observations du champ de déformation combinées aux mesures mécaniques permettent d'établir que les suspensions concentrées de l'argile étudiée ont un comportement qui se rapproche d'un solide élastique. Elles posent la problématique de la localisation du cisaillement dans les suspensions d'argile, mais aussi de manière plus générale dans les suspensions concentrées de taille nanométrique.

Ce phénomène a été observé sur des dispersions aqueuses concentrées de sphères de silice, mettant en jeu des interactions purement répulsives (Persello et al., 1994). Les suspensions étudiées ici, se distinguent par les interactions entre les particules, qui peuvent être répulsives et attractives, et par l'anisotropie des particules.

La nature du phénomène physique qui engendre la localisation du cisaillement sur ces dispersions d'argile n'est pas encore clairement définie : s'agit-il d'une orientation des particules dans la direction de l'écoulement, ou d'une libération d'eau dans la fine couche cisailée ?

Pour tenter de répondre à ces questions, une combinaison de techniques physiques associée à la mesure simultanée des propriétés mécaniques sous écoulement de cisaillement est envisagée.

## BIBLIOGRAPHIE

Avery, R.G., et Ramsay, J.D.F., 1985, Colloidal Properties of Synthetic Clay Dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 109, N° 2, P 448.

Fripiat, J., Cases, J., Francois, M., et Letellier, M., 1982, Thermodynamic and Microdynamic Behavior of Water in Clay Suspensions and Gels, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 89, N° 2 , p 378.

Lockhart, N.C., 1980, Electrical Properties and Surface Characteristics and Structure of Clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 74, N° 2, p 509.

Persello, J., Magnin, A., Chang, J., Piau, J.M., Cabane, B., Flow of colloidal aqueous silica dispersions, *Journal of Rheology*, 1994, (à paraître).

Ramsay, J.D.F, et Lindner, P., 1993, Small-angle Neutron Scattering Investigations of the Structure of Thixotropic Dispersions of Smectite Clay Colloids, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, Vol 89, N° 23, p 4207.

Rosta, L., et Von Gunten, H.R., 1990, Light Scattering Characterization of Laponite Sols, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 134, p 397.

Van Olphen, H., 1973, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Wiley, New York.

Zölzer, u., et Eicke, H.F., 1993, Free oscillatory shear measurements - an interesting application of constant stress rheometers in the creep mode, *Rheologica Acta*, Vol 32, P 104.

## RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS D'ARGILES FIBREUSES

A. Gouami, A. Mouchid, P. Levitz and F. Bergaya  
C.R.M.D - C.N.R.S. 1b, Rue de la Férollerie 45071 Orléans Cedex 2

### RÉSUMÉ

Une argile minérale de morphologie fibreuse est utilisée dans le but d'étudier son comportement rhéologique en milieu aqueux par traitement aux ultrasons. Après traitement, ce matériau forme un gel thixotrope.

Pour caractériser les propriétés rhéologiques du minéral on a fait appel à deux types de rhéomètres, l'un à contrainte imposée du type Carri-med CSL50 et l'autre à vitesse de déformation imposée du type Haake RV20.

Les mesures des seuils d'écoulement sous oscillation, menées dans l'intervalle de concentration compris entre 0.5% et 5%, nous ont permis de déterminer les modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$ . Les mesures des seuils d'écoulement, effectuées sur les deux rhéomètres, donnent des résultats similaires. La caractérisation rhéologique de ces gels a mis en évidence **une transition sol-gel**.

### INTRODUCTION

Les propriétés rhéologiques des suspensions colloïdales d'une argile fibreuse, dépendent fortement des interactions qui peuvent s'établir au niveau microscopique entre les particules anisotropes, dispersées en milieu aqueux. Les suspensions de particules peuvent interagir et / ou se lier pour former un réseau continu que l'on peut rompre à partir d'un certain seuil de contrainte. Si on lève cette contrainte, le système peut se restructurer rapidement dans le temps d'une manière réversible. Ce phénomène est une propriété caractéristique d'un gel thixotrope.

La transition d'un état sol vers un état gel (et inversement) dépend de la concentration en solide, de l'addition en électrolytes et de la température. Ces différents facteurs induisent une diversité dans le comportement macroscopique des suspensions colloïdales. L'étude des propriétés rhéologiques de suspensions de particules a fait l'objet de nombreux travaux et tout particulièrement dans le cas de particules colloïdales sphériques.

Le présent travail s'intéresse aux comportements de particules fibreuses fortement anisotropes. Plus précisément des gels de sépiolite obtenus par ultrasons, dans une gamme de concentrations comprise entre 0.5% et 5%, seront étudiés. L'emploi des ultrasons permet l'obtention de gels de sépiolite très stables dans le temps.

## **I- MATÉRIAUX ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES**

### **I-1-Matériaux**

Le matériau est une sépiolite de Vallécas (Espagne). C'est une argile silico-magnésienne de morphologie fibreuse, dont les fibres ont une longueur moyenne de 3 à 4  $\mu\text{m}$  et dont la largeur moyenne est d'environ  $10^{-2}\mu\text{m}$ . La surface BET mesurée à l'azote de cette argile, après un dégazage préliminaire à  $170^{\circ}\text{C}$  sous vide, est de  $156 \text{ m}^2/\text{g}$ . La capacité d'échange mesurée à l'éthylènediamine de cuivre est de 15 méq / 100g. Le pH, mesuré avant ou après utilisation des ultrasons, est compris entre 7 et 8.

Après 5 minutes d'agitation aux ultrasons, les échantillons sont laissés au repos pendant 24 heures, préalablement à toutes les mesures. Ce protocole de préparation des suspensions permet d'obtenir des gels stables dans le temps quelque soit la concentration en solide. L'effet dispersant et non destructeur des ultrasons a été vérifié par M.E.T et par M.E.B (1)

### **I-2- Rhéologie**

Les mesures ont été effectuées sur deux types de rhéomètres

-sur le Carri-med CSL50 pour les mesures à contrainte imposée en géométrie cône / plan,

-et sur le cissomètre Haake RV20 pour les mesures à vitesse de déformation imposée.

Les mesures de rhéologie sont réalisées 24h après la mise en place des suspensions, à une température constante de  $20^{\circ}\text{C}$ . La restauration de la structure du gel est suivie sur le Carri-med, par la mesure de l'évolution temporelle du  $G'$  et du  $G''$  jusqu'à obtention d'un plateau. Les mesures du module de cisaillement complexe en fonction de la fréquence ont été étudiées dans le régime linéaire du système. Une enceinte de confinement permet de limiter l'évaporation des suspensions (2).

Sur le Haake RV20 ont été réalisées les mesures à vitesse de déformation imposée. La méthode consiste à plonger une tige formée de six palettes croisées et tournant à très faible vitesse ( $10^{-2}$  tours / mn). Son avantage est d'être non destructive et on mesure ainsi la variation temporelle de la contrainte jusqu'au seuil de plasticité. Ceci nous permet d'obtenir une information sur le seuil d'écoulement des gels.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DES ESSAIS DE RHÉOLOGIE:

Comme le montrent les Figures 1 à 4, le temps de restructuration des gels de sépiolite après mise en place de l'échantillon dans le cône / plan est de quelques heures. Le  $G'$  est supérieur et croît en moyenne 10 fois plus vite que le  $G''$  quand la concentration du solide s'accroît.

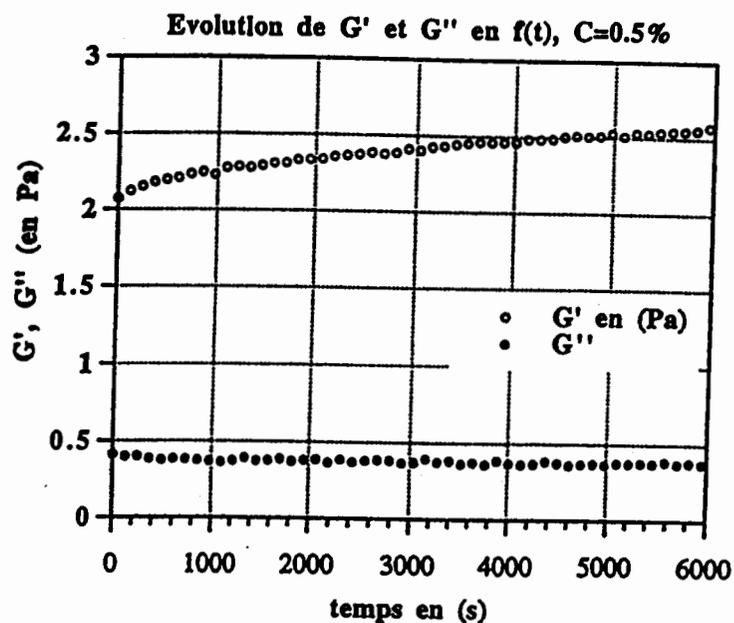


Figure 1

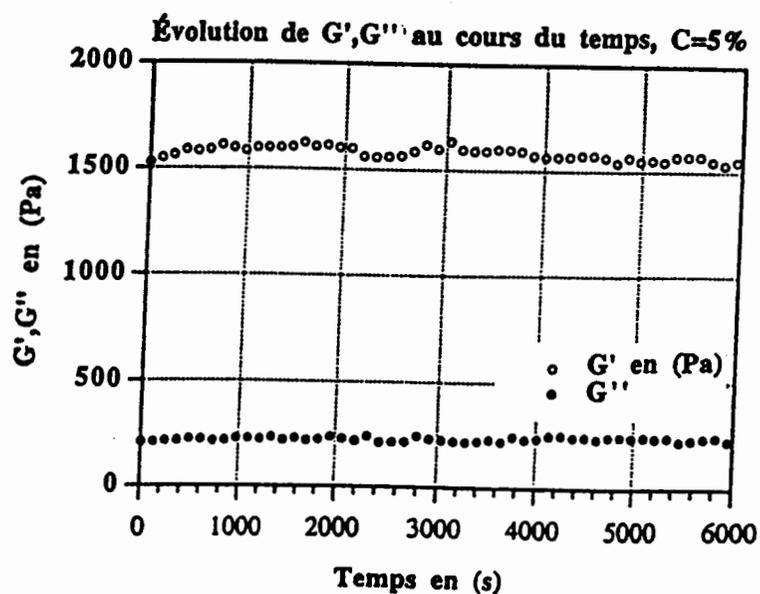


Figure 2

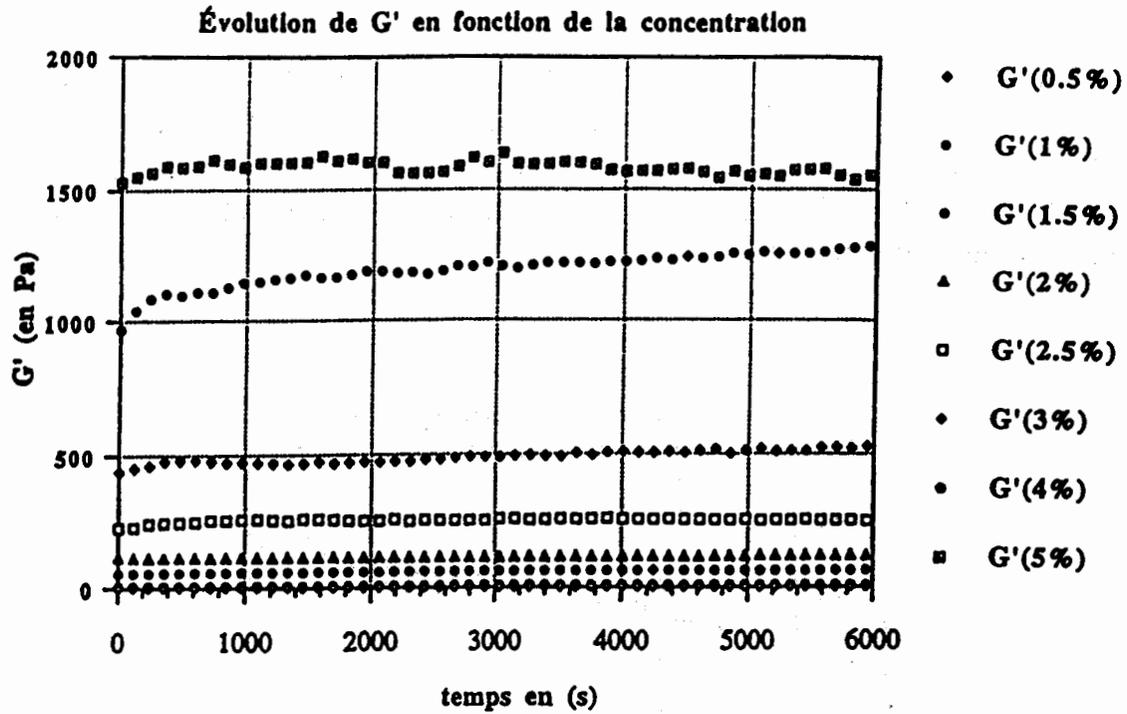


Figure 3

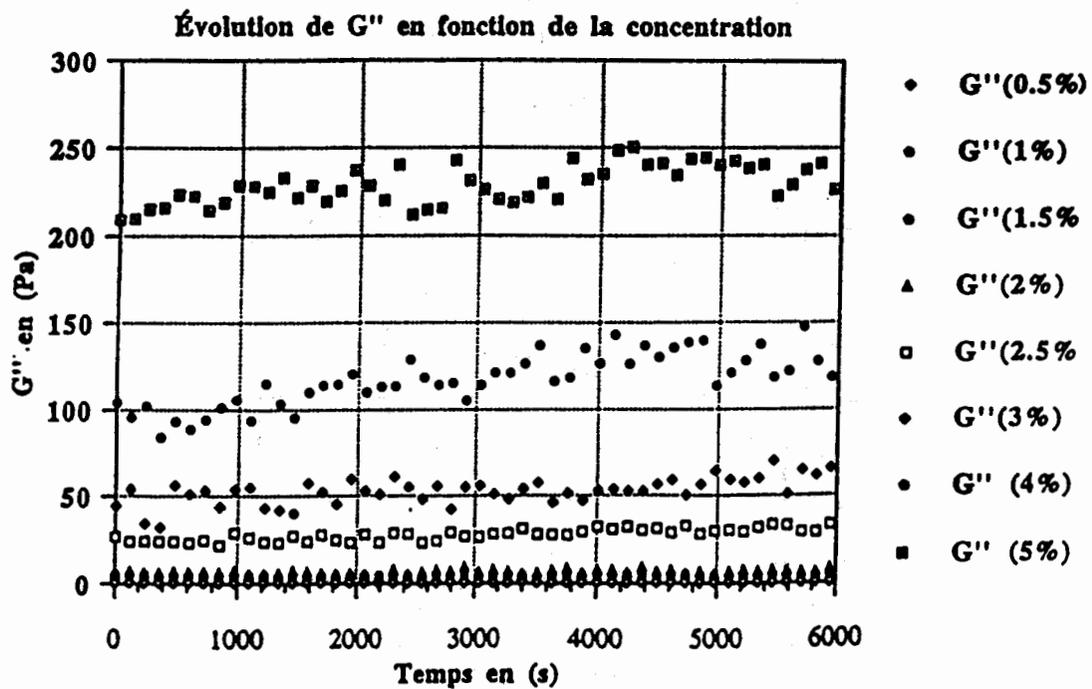


Figure 4

L'étude en fréquence de  $G'(\omega)$  et de  $G''(\omega)$  est montrée sur les Figures 5, 6, 7, et 8. Comme nous l'avons déjà mentionné, les deux modules augmentent continûment avec la concentration, le module de perte  $G''(\omega)$  présente un minimum apparent entre 1 et 10 rad / s et le module de conservation est une fonction croissante de la fréquence.

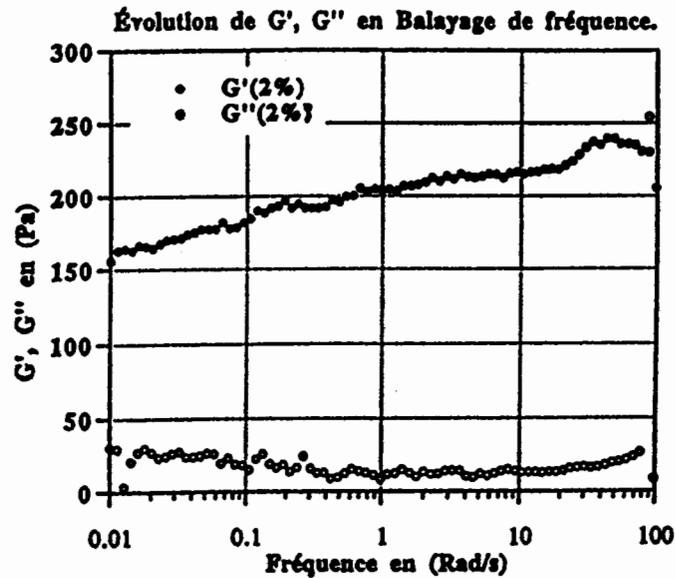


Figure 5

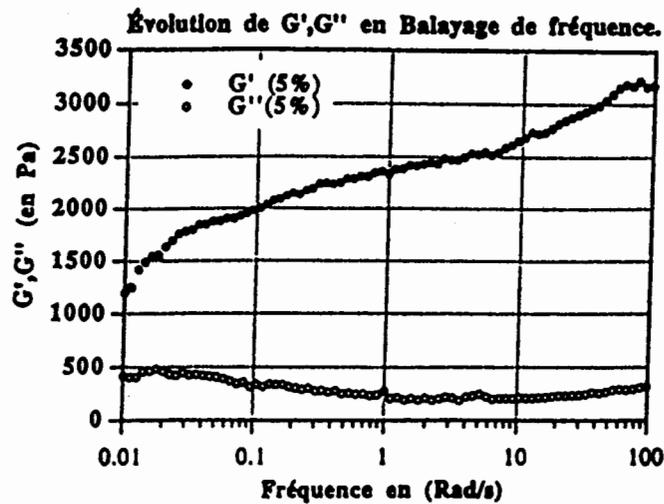


Figure 6

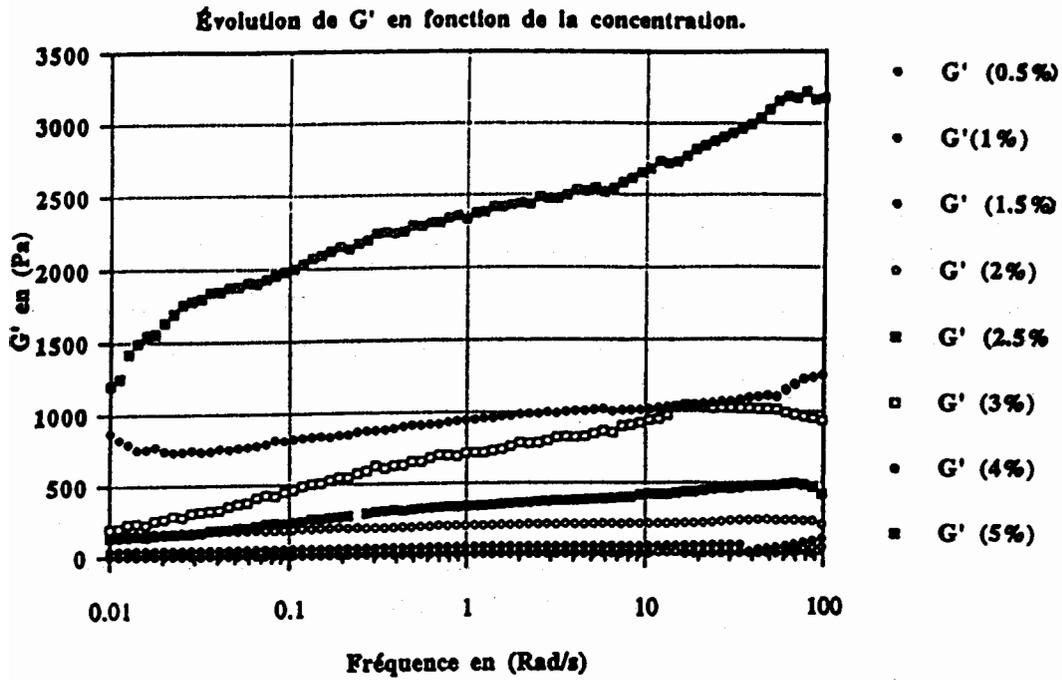


Figure 7

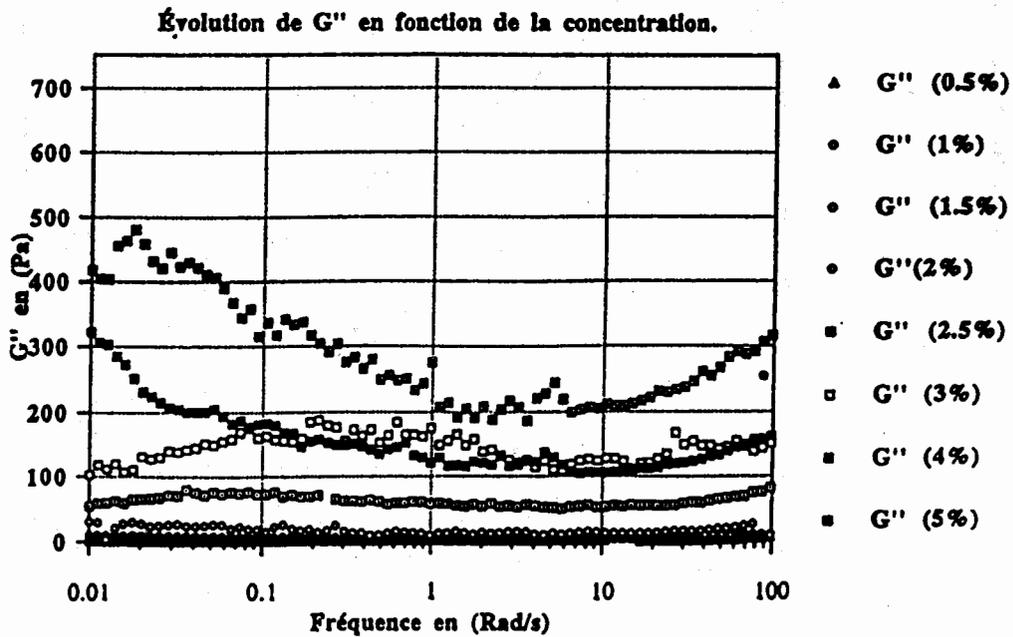


Figure 8

On peut observer en Figure 9 qu'au delà du maximum de contrainte (seuil d'écoulement) la structure des gels est profondément altérée. En parallèle, dans la même région, les mesures d'écoulement sur le Carri-med montrent l'apparition d'un plateau horizontal associé soit à un processus de glissement soit à une destruction très rapide du système.

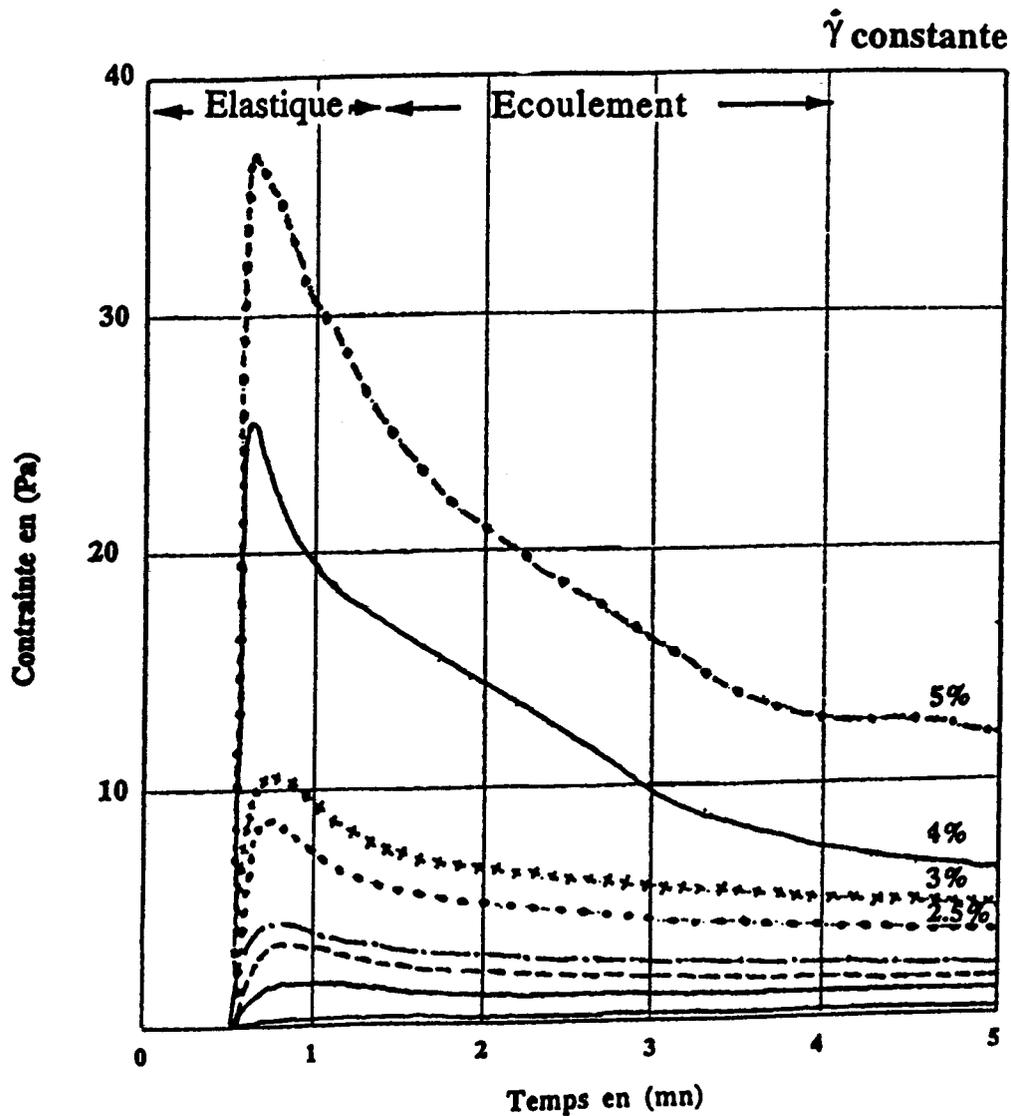


Figure 9

Les dispersions présentent un seuil d'écoulement, dans toute la gamme de concentration étudiée, et les deux protocoles de mesures montrent des résultats de seuil d'écoulement assez comparables comme le montre la Figure 10.

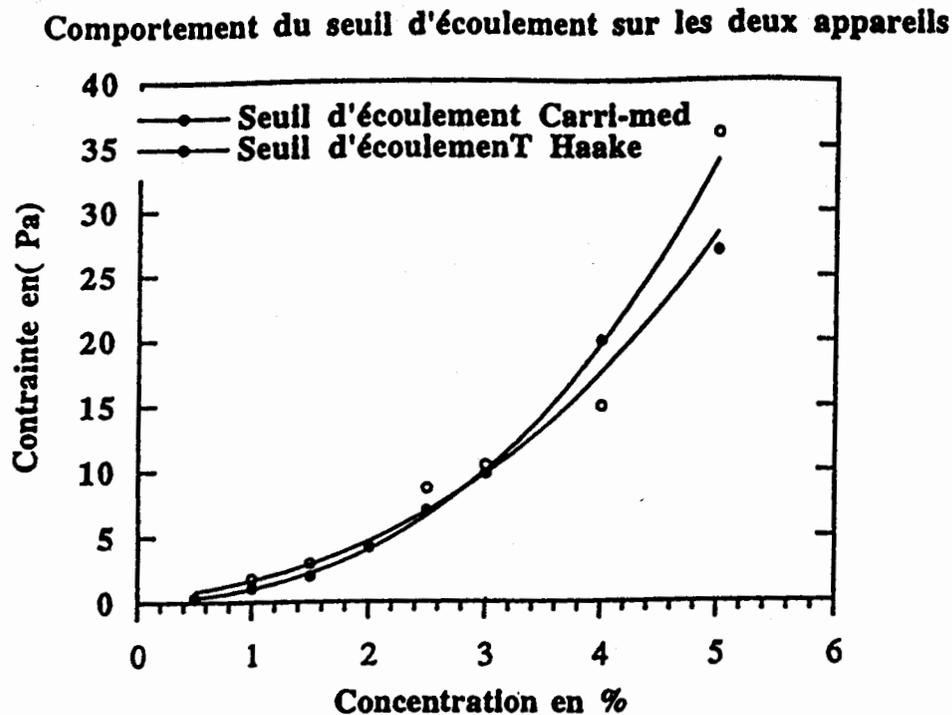


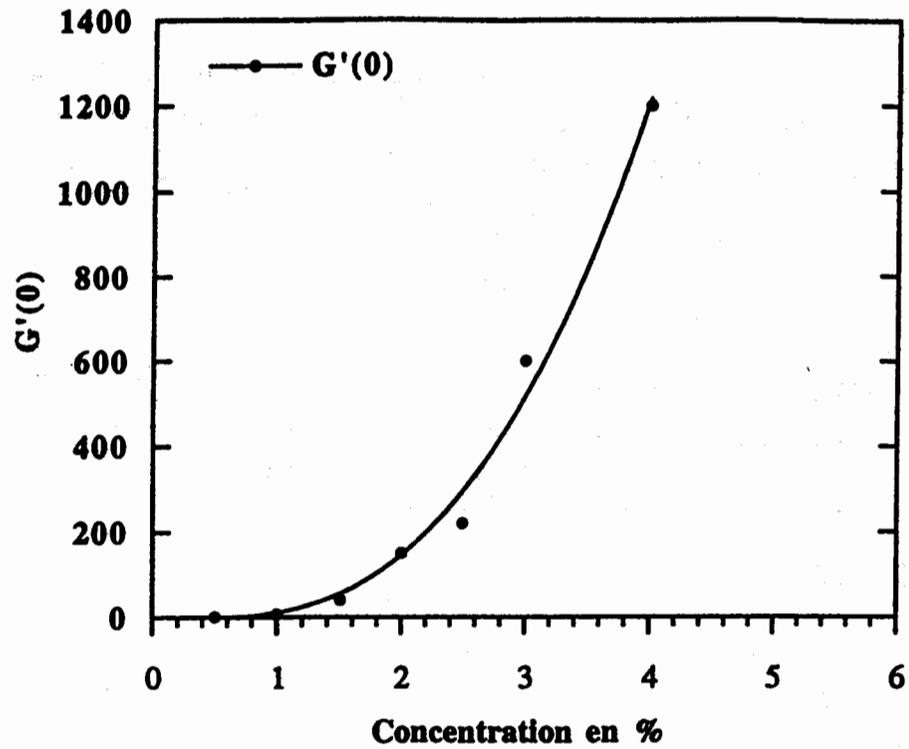
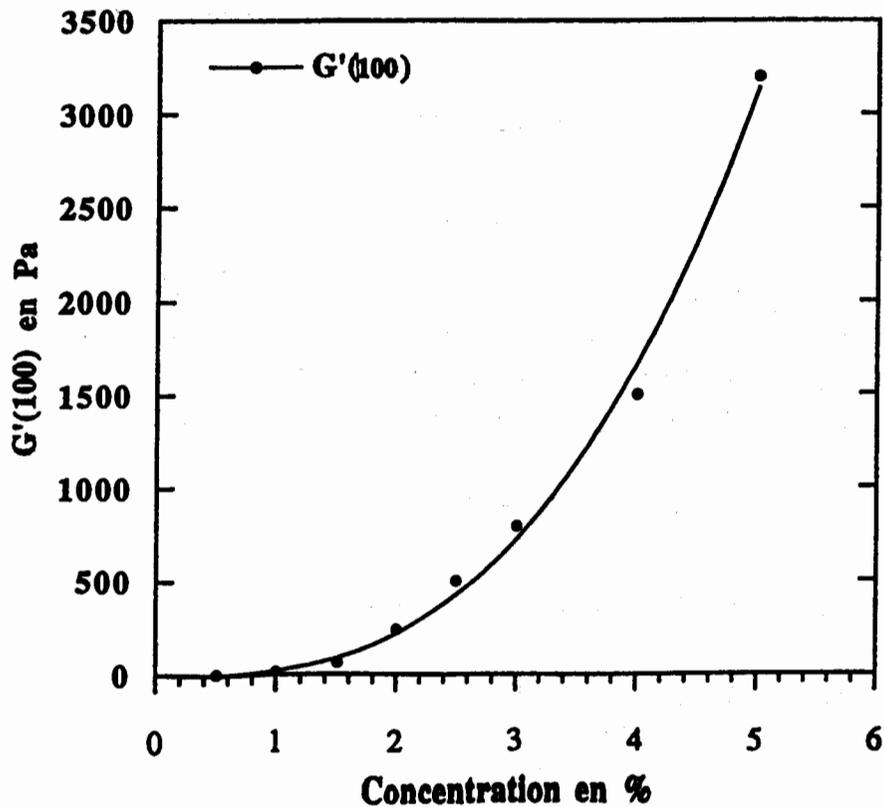
Figure 10

Nous avons représenté sur les Figures 11 et 12, la variation de  $G'(0)$  (interpolation à fréquence nulle des résultats des Figures 5 à 8), de  $G'(100)$  et du seuil d'écoulement en fonction de la concentration en sépiolite. Ces trois grandeurs divergent suivant une loi algébrique similaire dont l'expression est:

$$M \propto (C - C_0)^\beta$$

où  $C_0$  représente le seuil de la transition sol-gel.

L'exposant  $\beta$  trouvé est égal à 2.7 pour les trois grandeurs mesurées le seuil de transition est de l'ordre de 0,33%

**Évolution de  $G'(0)$  en fonction de la concentration****Figure 11****Évolution de  $G'(100)$  en fonction de la concentration****Figure 12**

## CONCLUSION

Ce travail préliminaire montre l'existence d'une transition sol-gel pour des suspensions très anisotropes de sépiolite ultrasonnées. Thomas et al (3) ont montré que l'étape de dispersion est déterminante quant à la possibilité d'obtenir un gel. Nous avons présenté une caractérisation rhéologique de cette transition qui montre l'apparition simultanée d'un seuil d'écoulement et d'une rigidité du système divergeant suivant une loi algébrique identique. L'étude de l'origine de cette transition sol-gel est en cours.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A. Gouami, M. Rautureau, F. Bergaya  
Actes de colloque du 13<sup>th</sup> International Congress on Electron Microscopy.  
17-22 July. Paris 1994.
- 2 - J. M. Piau et P. Coussot  
Cahiers du Groupe Français de Rhéologie, Vol. 12, N°1, Novembre 1993.
- 3 - T. C. Simonton, S. Komarneni and R. Roy.  
Applied Clay Science, 3, 165 - 176 1988.

**PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES PATES DE DIOXYDE DE TITANE :  
EVOLUTIONS TEMPORELLES**

**S. Jabbès and H. Van Damme**

*Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS et Université d'Orléans, F-45071  
Orléans cedex 2*

**Introduction**

Les pâtes céramiques sont des milieux intermédiaires entre les suspensions concentrées et les milieux granulaires. Lorsque la fraction volumique approche la valeur de l'empilement désordonné compact, les pâtes sont en fait des milieux granulaires lubrifiés par des interactions répulsives à courte portée. Après une mise en forme adaptée, elles constituent un "produit crû" qui intervient notamment dans la fabrication des catalyseurs, destinés à jouer un rôle prépondérant dans le domaine industriel des procédés chimiques.

La rhéologie constitue une approche intéressante pour décrire les interactions interparticulaires dans une pâte et aborder les problèmes posés par sa formabilité.

Elle se caractérise par une viscosité très élevée (Strengé 1991), des propriétés élastiques (module de conservation) importantes (Ramsay 1978, Drouin 1988) et peut également présenter un comportement plastique dépendant de la contrainte normale appliquée (Briscoe et Adams 1987).

Ces comportements sont une conséquence de son mode particulier de fabrication appelé "peptisation". La plupart du temps, les poudres utilisées pour préparer les pâtes sont des agglomérats de grains colloïdaux. Le problème est alors de désagglomérer la poudre dans le liquide, ce qui se fait habituellement par une combinaison d'action mécanique (malaxage) et chimique (changement de PH, adsorption de polymères ou d'agents complexants).

Nous avons étudié les pâtes de dioxyde de titane obtenues en concentrant par filtration sous pression diverses suspensions qui se différencient par leurs valeurs de pH et par leur degré de dispersion.

*Notre but est de mettre en évidence, d'un point de vue rhéologique :*

- *l'évolution temporelle de leurs propriétés en fonction du temps de repos qui succède au retrait du dispositif de filtration sous pression,*
- *les évolutions temporelles de leurs structures sous cisaillement.*

### Echantillons

La fabrication de la pâte est réalisée par consolidation d'une suspension dans le dispositif schématisé par la figure 1 (commercialisé par Millipore Corp.). Elle s'effectue par filtration sous une pression gazeuse fixée, comprise entre 0 et 7 bars. Une arrivée d'azote pousse la suspension se trouvant dans l'enceinte à travers un filtre placé sur une grille. Lorsque le filtrat ne s'écoule plus à travers le drain, l'équilibre est atteint et on recueille la pâte qui s'est déposée sur le filtre. Avant la filtration, la suspension est éventuellement dispersée par ultrasons ou par des moyens mécaniques.

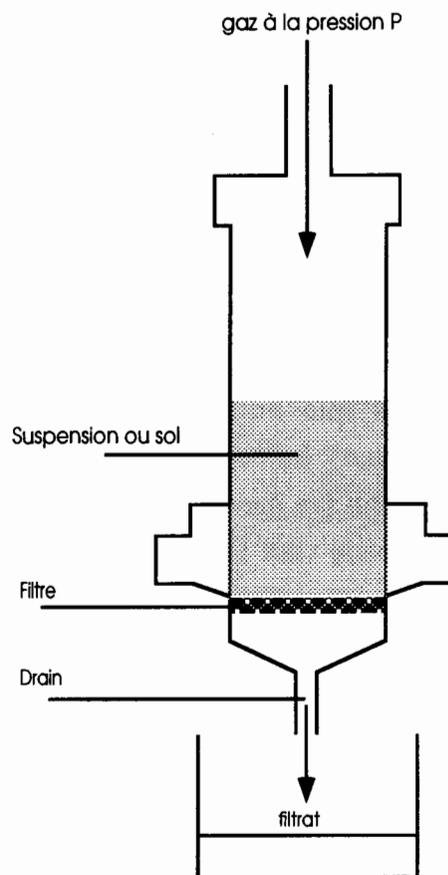


Figure 1. Schéma du dispositif de filtration sous pression.

Cette méthode permet de préparer des pâtes dont les microtextures sont contrôlées par la distribution en taille des particules, le pH de la suspension et la pression appliquée qui détermine le potentiel chimique et la teneur en eau.

Nous avons préparé trois types d'échantillons dont la fraction volumique en solide avoisine 30% :

- une pâte a été préparée par filtration directe d'un sol de  $\text{TiO}_2$  (gel),
- deux autres pâtes ont été préparées par dispersion de poudres de  $\text{TiO}_2$ . Les poudres, obtenues par séchage du sol, sont formées d'agrégats polycristallins dont le diamètre avoisine 40nm, eux mêmes agglomérés en entités beaucoup plus grosses d'environ

4 $\mu$ m. Ces poudres sont ensuite dispersées par ultrasons à pH = 1 (pâte P1) ou pH = 3 (pâte P3).

### Rhéomètre

Les essais sont réalisés sur un rhéomètre à contrainte imposée, le modèle "CSL 50" de Carri-med. Il renferme un encodeur optique qui permet de discerner des déformations très faibles : jusqu'à  $3 \cdot 10^{-4}$ . Afin d'appliquer un champ de contrainte le plus homogène possible, l'appareil est équipé d'une configuration cône-plan avec un diamètre du cône de 2cm, un angle au sommet de  $3.5 \cdot 10^{-2}$  rad et un espacement entre les deux parois de 53 $\mu$ m. Cette géométrie permet d'imposer une contrainte comprise entre 2 et 2380Pa. En régime dynamique, la plage de fréquence des oscillations s'étend de  $10^{-3}$  à 40Hz. L'utilisation d'une enceinte humide permet d'éviter le séchage de la surface libre de l'échantillon.

### Mesures

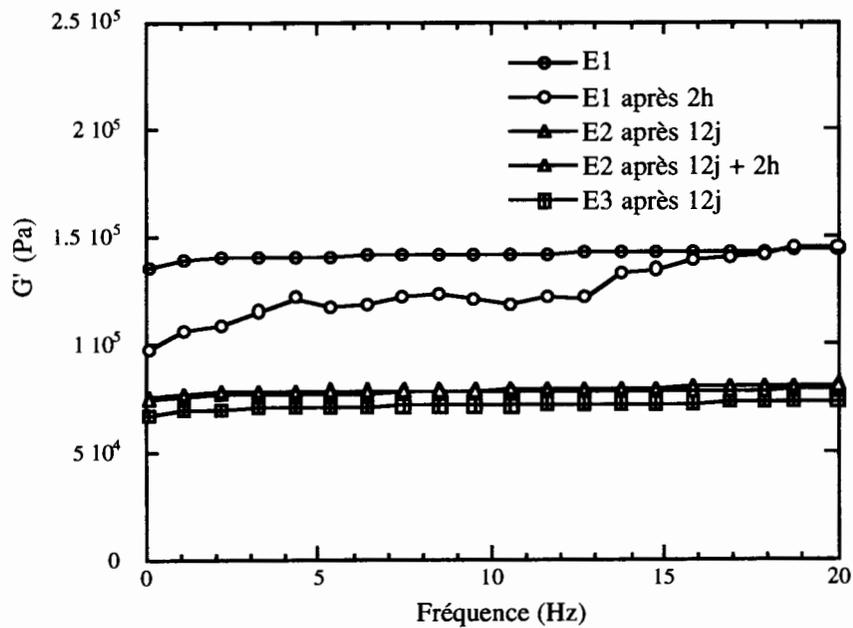
Les pâtes préparées présentent un seuil d'écoulement très élevé, hors de portée des expériences préliminaires que nous avons effectué en régime permanent (écoulement) ou transitoire (fluage). Le comportement viscoélastique des échantillons est alors exploré en régime dynamique par une mesure des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$ . La contrainte choisie vaut 1000Pa, elle correspond à un couple de  $2 \cdot 10^{-3}$ N.m.

#### *1. Influence du temps de repos qui succède au retrait de l'échantillon du dispositif de filtration sous pression*

On mesure le  $G'$  et la  $\tan\delta$  ( $= G''/G'$ ) lors de balayages en fréquence sur une plage réduite, comprise entre 0.1 et 20Hz, de manière à éviter des temps d'expérience trop longs pendant lesquels peut se produire une évolution significative des propriétés viscoélastiques des spécimens.

Les variations du  $G'$  et de la  $\tan\delta$  observées sur plusieurs échantillons du gel, prélevés sur une durée croissante après retrait de la presse, sont reportés dans la figure 2. Après deux heures, le  $G'$  d'un premier échantillon (E1) diminue mais réaugmente au cours de la mesure. Douze jours plus tard, avec un autre échantillon (E2), on repart d'un niveau inférieur et cette fois le  $G'$  se conserve deux heures plus tard. Il se reproduit lors d'un essai réalisé sur un troisième échantillon (E3). L'évolution de la  $\tan\delta$  montre que la diminution du  $G'$  s'accompagne d'une contribution visqueuse relativement importante.

a.



b.

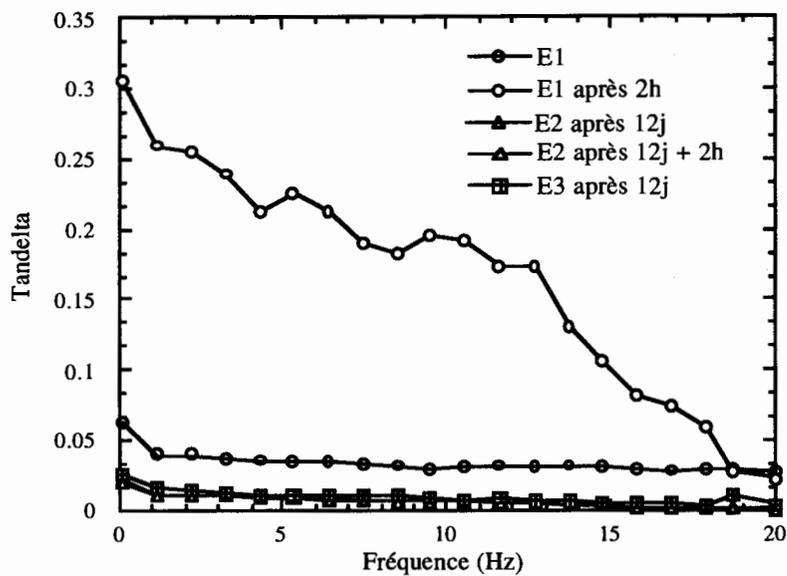
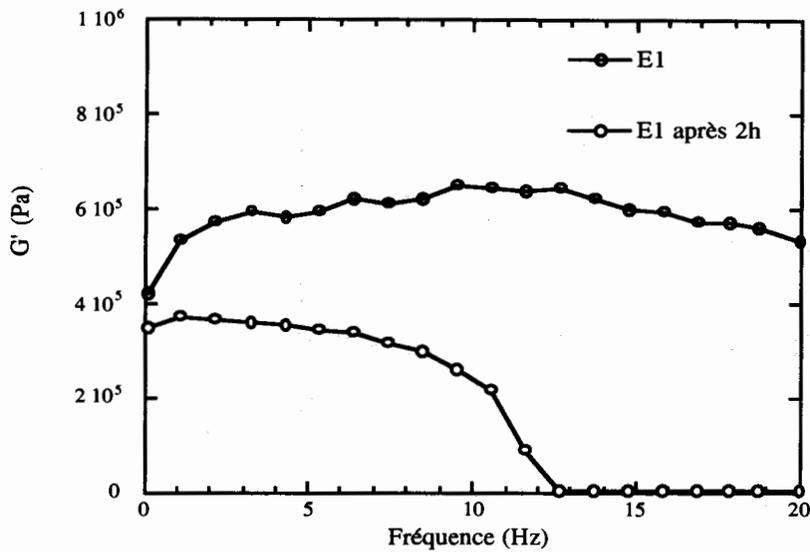


Figure 2. Variations du  $G'$  (a) et de la  $\tan\delta$  (b) de trois échantillons E1, E2 et E3 du gel après divers temps de repos qui succèdent au retrait du dispositif de la figure 1.

Les comportements des modules de la pâte P1 (figure 3) suivent des allures différentes et plus radicales que celles du gel : le  $G'$  s'affaisse et le comportement devient liquide ( $\tan\delta > 1$ ). On peut attribuer ce phénomène à l'apparition d'un film liquide sur la paroi supérieure de la géométrie de mesure (paroi du cône) due à une séparation de phase par sédimentation dans l'échantillon. On assiste d'ailleurs à une

nette "liquéfaction" de la totalité de la pâte produite, placée dans un récipient, quelques heures après avoir été retirée de la presse.

a.



b.

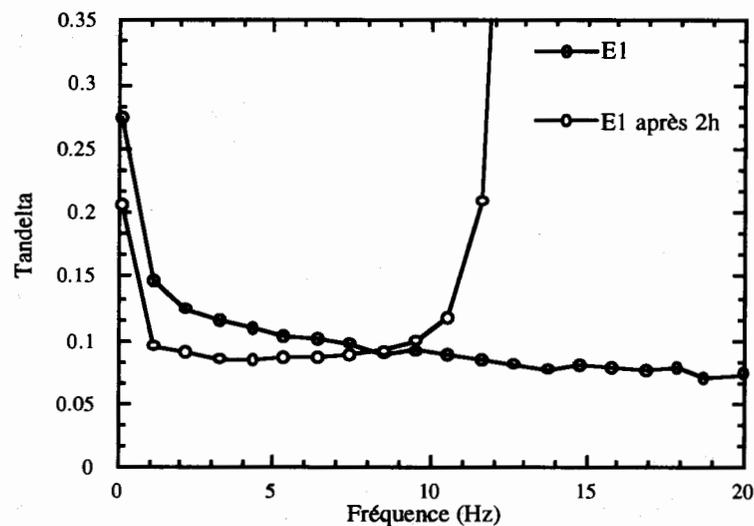
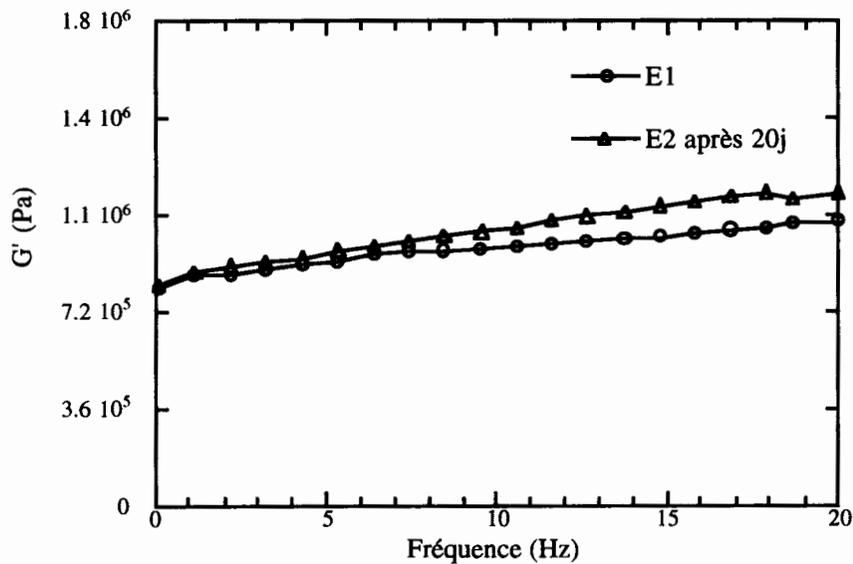


Figure 3. Variations du  $G'$  (a) et de la  $\tan\delta$  (b) d'un échantillon E1 de la pâte P1 après un temps de repos qui succède au retrait du dispositif de la figure 1.

Une augmentation du pH va conduire à une pâte qui évolue peu ou pas du tout au cours du temps. La floculation, induite par ce changement de pH, empêche un changement notable des niveaux de  $G'$  et de  $\tan\delta$  mesurés sur deux prélèvements de la pâte P3, à vingt jours d'intervalle (figure 4).

a.



b.

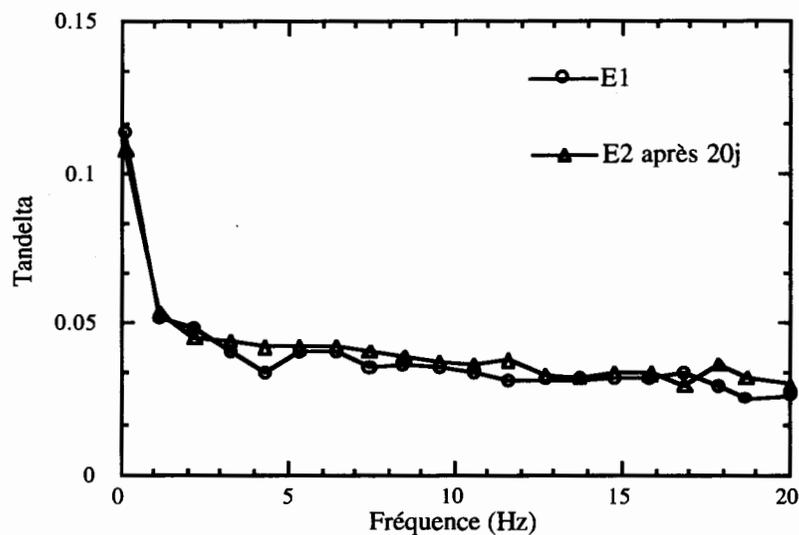


Figure 4. Variations du  $G'$  (a) et de la  $\tan\delta$  (b) de deux échantillons E1 et E2 de la pâte P3 après un temps de repos qui succède au retrait du dispositif de la figure 1.

## 2. Influence du temps de cisaillement

Une manière d'appréhender l'effet du cisaillement dynamique sur la structure de la pâte consiste à comparer deux essais de balayage en fréquence commencés à des valeurs de fréquence différentes. Les variations de  $G'$  et  $G''$  précédents, acquis à partir de 0.1Hz, sont confrontés dans les figures 5, 6 et 7 à celles qui résultent d'un balayage en log(fréquence) débuté à  $10^{-2}\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $1.6 \cdot 10^{-3}\text{Hz}$ ).

Pour le gel et la pâte P3 (figure 5 et 7), les courbes de  $G'$  enregistrées sur la plage réduite, 0.1 - 20Hz, restent en dessous mais varient de manière identique à celles issues du balayage étendu à  $1.6 \cdot 10^{-3}$  Hz. Celles associées au  $G''$  se superposent.

Les allures du  $G'$  obtenues avec la pâte P1 (figure 6) finissent par se croiser car dans le cas du balayage qui a commencé à  $1.6 \cdot 10^{-3}$  Hz, un temps suffisant s'est écoulé pour que se déroule l'effet lié à la sédimentation que nous avons mis en évidence dans le § 1. Aux basses fréquences de la plage étendue de balayage, on remarque une brusque augmentation du  $G''$  suivie d'une décroissance. Cette évolution est détectée avec la pâte P3 où on note également la présence d'un "pic de dissipation" mais moins prononcé.

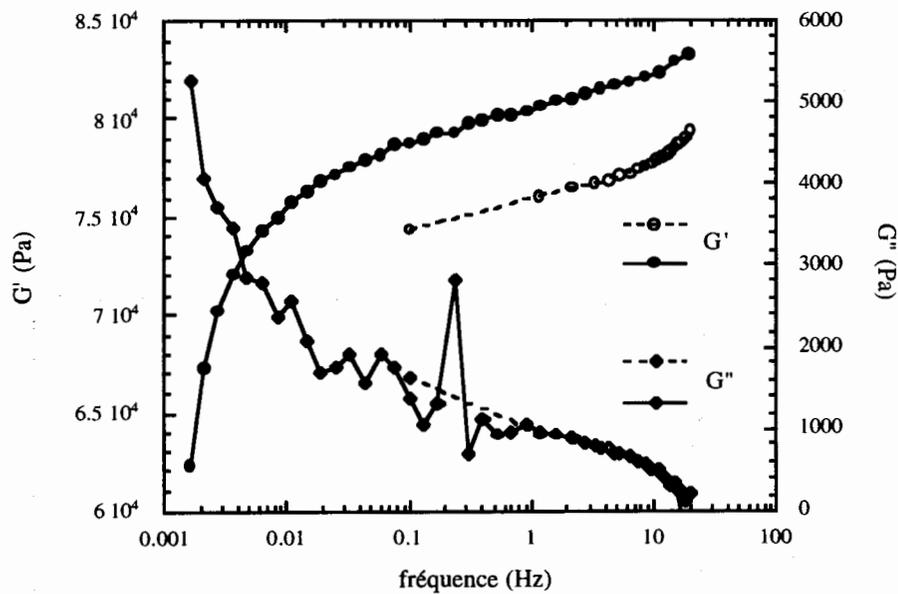


Figure 5. Comparaison des variations du  $G'$  et du  $G''$  du gel obtenues lors de deux balayages en fréquence commencés à deux fréquences différentes.

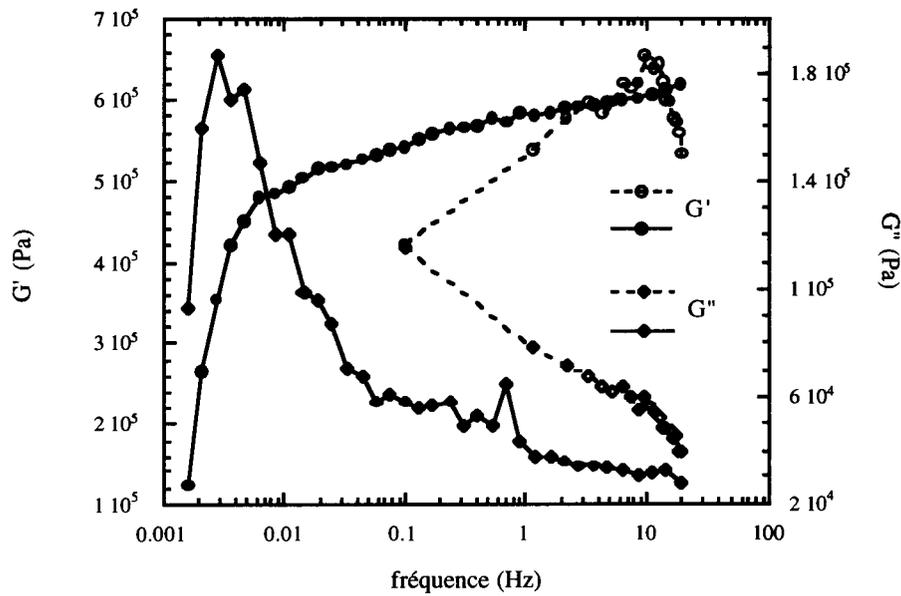


Figure 6. Comparaison des variations du  $G'$  et du  $G''$  de la pâte P1 obtenues lors de deux balayages en fréquence commencés à deux fréquences différentes.

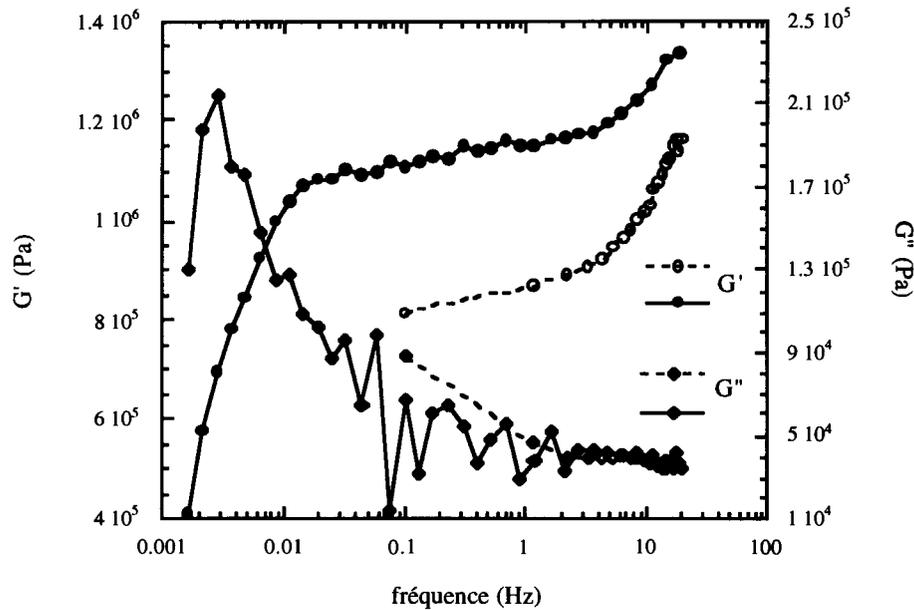


Figure 7. Comparaison des variations du  $G'$  et du  $G''$  de la pâte P3 obtenues lors de deux balayages en fréquence commencés à deux fréquences différentes.

L'incidence temporelle du cisaillement sur la structure peut être déterminée de façon plus directe par un "balayage en temps" c'est à dire une mesure des modules viscoélastiques en fonction du temps, à une fréquence donnée. Les essais ont été effectués à une fréquence de 1Hz, la contrainte imposée reste fixée à 1000Pa. Les échantillons sont soumis au cisaillement oscillant pendant une heure, durée qui est

voisine à celle nécessaire pour acquérir les cinq premiers points du  $G'$  et du  $G''$  dans les balayages en  $\log(\text{fréquence})$  effectués sur le domaine  $1.6 \cdot 10^{-3}\text{Hz} - 20\text{Hz}$  (figure 5 à 7). Après un temps de repos de une heure, l'expérience est à nouveau réalisée sur les mêmes spécimens afin de tester la réversibilité ou l'irréversibilité des modifications de structure susceptibles d'être générées au cours du premier balayage en temps.

La pâte P1 étant instable, le gel et la pâte P3 sont retenus pour ces essais. Ils conduisent aux résultats reportés dans les figures 8 et 9. Une diminution suivie d'une légère croissance du  $G'$  sont observées pour le gel cisailé pendant un premier laps de temps. Dans le cas de la pâte P3, il se produit une nette augmentation de ce même module jusqu'à une valeur palier. Par ailleurs, on remarque avec ces deux préparations, une baisse du  $G''$ . Il y a irréversibilité des évolutions que nous venons de décrire : les modules  $G'$  et  $G''$  gardent des valeurs constantes quasiment identiques à celles prises en sortie de la première période de cisaillement.

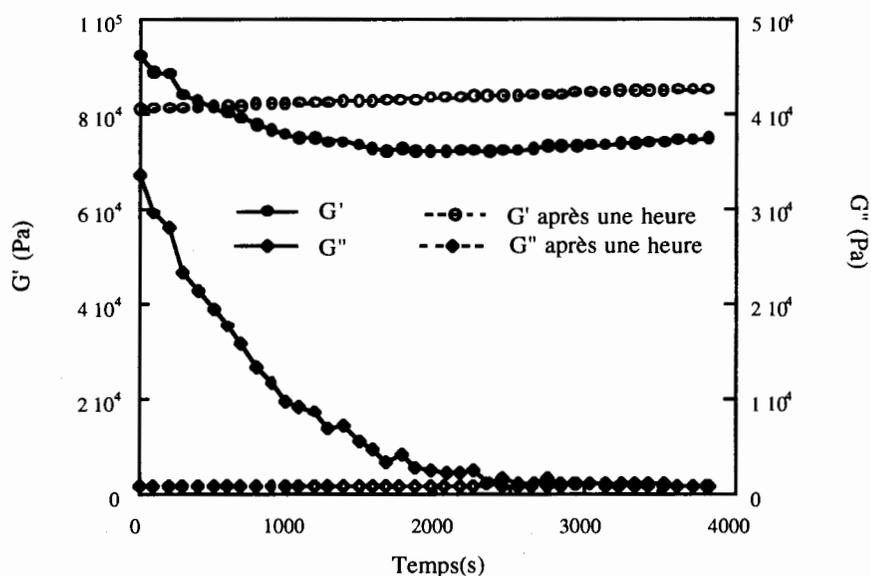


Figure 8. Variations du  $G'$  et du  $G''$  du gel lors de deux périodes de cisaillement à fréquence fixe (1Hz) entrecoupées par un temps de repos de une heure.

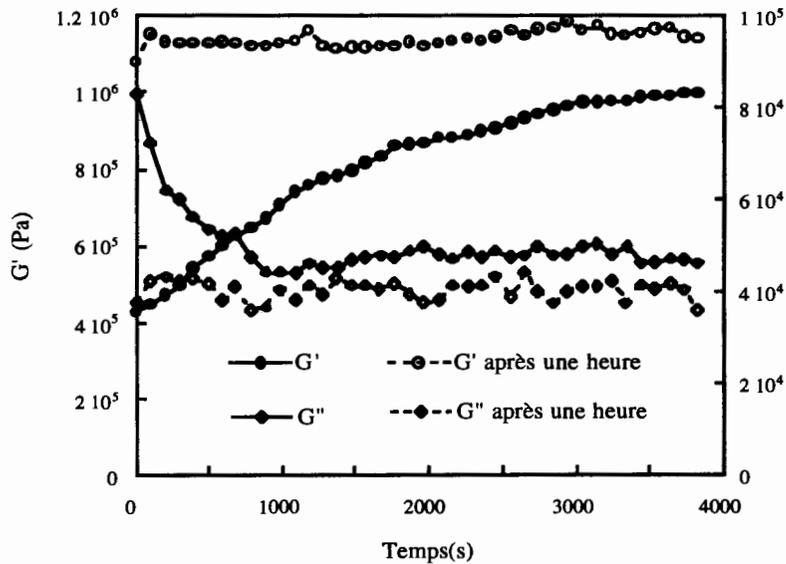


Figure 9. Variations du  $G'$  et du  $G''$  de la pâte P3 lors de deux périodes de cisaillement à fréquence fixe (1Hz) entrecoupées par un temps de repos de une heure.

On peut alors se demander dans quelle mesure ces deux balayages en temps peuvent affecter la réponse en fréquence des échantillons. Ceux-ci sont donc chacun soumis à un balayage  $\log(\text{fréquence})$  qui succède au second cisaillement à fréquence fixe. Les figures 10 et 11 regroupent les modules mesurés, avec ceux reportés dans les figures 5 et 7. Cette comparaison montre que les cisaillements préliminaires des balayages en temps "effacent" les variations du  $G'$  et du  $G''$  visibles aux basses fréquences.

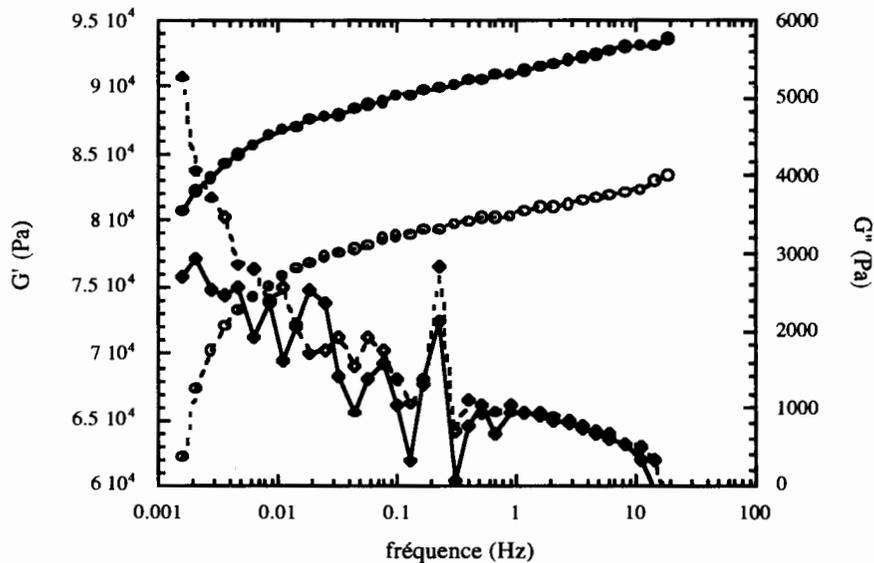


Figure 10. Comparaison des variations du  $G'$  (ronds) et du  $G''$  (losanges) du gel obtenues lors d'un balayage en fréquence effectué après les deux essais de la figure 8 (pointillés noirs), avec les relevés reportés dans la figure 5 (pointillés blancs).

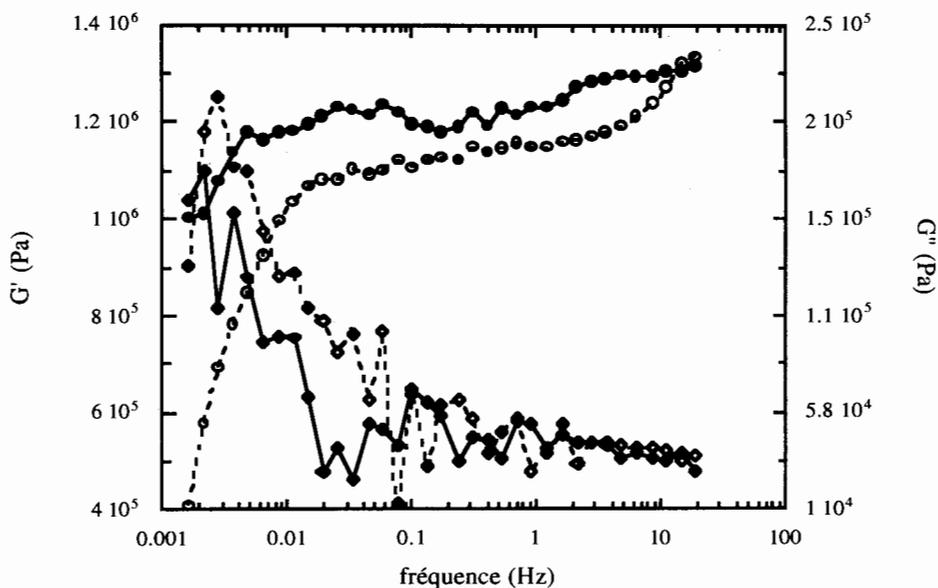


Figure 11. Comparaison des variations du  $G'$  (ronds) et du  $G''$  (losanges) de la pâte P3 obtenues lors d'un balayage en fréquence effectué après les deux essais de la figure 8 (pointillés noirs), avec les relevés reportés dans la figure 5 (pointillés blancs).

### ***Discussion***

L'état de division extrême des grains de dioxyde de titane dans le sol, combiné à un pH faible (=1), conduit à un gel qui présente des pertes ( $\Delta$ ) les plus faibles (figure 2b) parmi les pâtes que nous avons étudié. Cette élasticité élevée permet à la structure de se relaxer (figure 2a) sans ségréger après arrêt de la pression qui lui est appliquée, dans le dispositif de filtration sous pression.

Une pâte, dans laquelle les grains ont subi un degré de division moins important à ce même pH (pâte P1), présente un comportement fluidifiant et ségrège déjà au repos (figure 3). Celui ci semble provenir de la présence de grains de tailles relativement importantes qui introduisent une contribution visqueuse, visible aux basses fréquences (pic de  $G''$  du balayage  $\log(\text{fréquence})$  dans la figure 6).

Une augmentation du pH, plus proche du point de charge nulle (= 6), pourrait provoquer des associations qui tendent à limiter les mouvements des grains dans la pâte P3 (pH=3) d'où un caractère moins marqué de cette même dissipation (pic de  $G''$  dans la figure 7) et une structure rhéologiquement stable au cours du temps (figure 4).

Un cisaillement dynamique introduit des réarrangements irréversibles dans la structure des pâtes étudiées (le gel et la pâte P3). Malgré l'absence d'informations microtexturales précises sur les milieux denses et opaques que nous avons cisailés, on

peut penser que le cisaillement induit une évolution de la structure vers un milieu plus connecté qui va se traduire par une augmentation de la fraction volumique apparente en solide.

Les conséquences en seraient :

- un écart entre les niveaux de  $G'$  qui résultent de deux balayages en fréquence commencés à des valeurs de fréquence différentes (figure 5 et 7),
- une augmentation du  $G'$  au cours du temps à fréquence fixe (figure 8), <sup>et 9</sup>
- une disparition du pic de  $G''$ , associé à la pâte P3, aux basses fréquences après deux périodes de cisaillement à fréquence fixe, séparées par un temps de repos (figure 10).

Ce phénomène structural peut être identifié à une agglomération qui découle d'une hausse de pH car celle-ci engendre également une augmentation du niveau de  $G'$  et une diminution du pic de dissipation aux basses fréquences (passage de la pâte P1 à la pâte P3 : de la figure 6 à la figure 7).

Un argument complémentaire en faveur de cette "agglomération induite par cisaillement" est apporté dans une situation où elle est inhibée. La figure 12 est issue d'une expérience identique à celle de la figure 5 ou 7 mais effectuée cette fois avec une pâte préparée à pH=5.5 (pâte P5.5), valeur très voisine du point de charge nulle de l'oxyde (pH=6). Elle montre une absence d'écart entre les niveaux de  $G'$  : la floculation maximale atteinte dans cette structure empêche toute possible agglomération supplémentaire, assistée par le cisaillement.

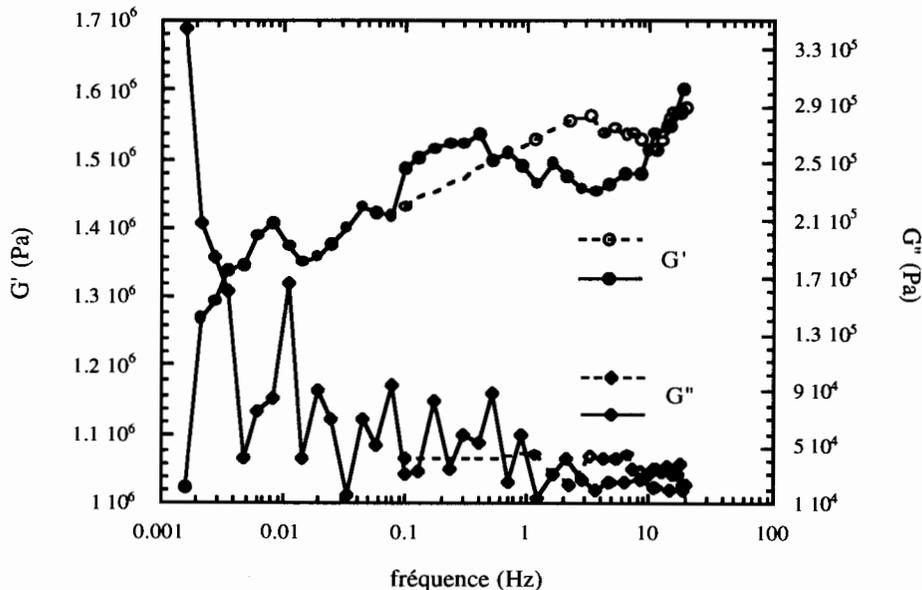


Figure 12. Comparaison des variations du  $G'$  et du  $G''$  de la pâte P5.5 obtenues lors de deux balayages en fréquence commencés à deux fréquences différentes.

*Notre étude rhéologique, en cisaillement dynamique-transitoire, peut donc constituer une base permettant d'orienter le choix d'une formulation de pâte*

*compatible avec un procédé de mise en forme où intervient une mise sous pression et des risques d'instabilités induites par cisaillement.*

### *Références*

**B. J. Briscoe and M. J. Adams**, Tribology in Particulate Technology. IOP Publishing Ltd, Bristol, U.K., 1987.

**J. M. Drouin, T. Chopin, P. Nortier, and H. Van Damme**, "Rheology and Structure of Peptized Boehmite Pastes", *J. Colloid and Interface Sci.*, 125, 314-26 (1988).

**J. D. F. Ramsay, S. R. Daish, and C. J. Wright**, "Structure and Stability of Concentrated Boehmite Sols", *J. Chem. Soc. Faraday Discuss.*, 65, 65-75 (1978).

**K. Strengé and U. Bollmann**, "A Rheological Investigation of Peptized Boehmite Suspensions", *Colloids and Surfaces*, 57, 139-48 (1991).

### *Remerciements*

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Contrat de Programme "Extrusion" réunissant le PIRMAT, l'I.F.P, les sociétés Rhône-Poulenc et C.I.C.E.

## RHEOLOGY OF LYOTROPIC LAMELLAR PHASES

D.ROUX

Centre de recherche Paul Pascal, Avenue Dr Schweitzer, 33600 Pessac, France

The effect of shear on systems having a large characteristic length allow to relate the effect of shear to the microstructure. Typical systems studied are either near a second order phase transition (1, 2), or colloidal systems (3, 4). One basic issue of these works is to understand the viscoelastic behavior of fluids in terms of microstructure, in the same way that statistical mechanics allows to describe the stability and the thermodynamics of equilibrium systems.

We have studied the effect of shear on a lyotropic lamellar phase. We have been able to show that the orientation taken by a lyotropic lamellar phase under shear can be described as steady states separated by transitions as a function of the characteristic distance between membranes and the shear rate (5). Three different states of orientation of the lamellar phase have been described: an isotropic state where the membranes form onion-like structures (multilayer spherical objects of size  $R$  much larger than the repeating distance  $d$ ) exists at intermediate shear rates in between two other states (at either lower or higher shear rates) where layers are mainly parallel to the flow. The location of these regions in the shear rate/smectic-period plane has been called the orientation diagram (5).

We also have studied the consequences of the so-called orientation diagram on the rheological properties of a lyotropic lamellar phase. Studying the shear rate as a function of the stress we have shown that the passage from one state to the other corresponds to out-of-equilibrium transitions. The first transition can be either discontinuous or continuous depending upon the repeating distance when the second transition seems to be always discontinuous. Approaching the bifurcation point where the first transition goes from continuous to discontinuous we show that oscillation in time may be observed. We interpret this behavior as due to a coupling between transitions and emphasize the fact that rheological behavior has to be described within the framework of dynamic transition rather than static ones.

A lyotropic lamellar phase made of water, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), pentanol and dodecane exhibiting a lamellar phase whose repeating distance lies between  $60\text{\AA}$  to  $400\text{\AA}$  (6) has been studied. This phase corresponds to layers of water surrounded with surfactant separated with dodecane. It is stabilized by undulation interactions (7). A previous work, using Couette cells and different techniques, has shown that an orientation diagram can be described corresponding to different orientations of the smectic layers respecting the flow field (5). This

diagram exhibits three states of orientation as shown in ref. 5. At very low shear rates ( $< 1 \text{ s}^{-1}$ ) and high surfactant concentrations, the membranes are mainly parallel to the flow with the smectic director parallel to the velocity gradient direction (region 1). In this state a lot of defects (probably dislocations) persists in the two directions perpendicular to the director. It is presumably similar to the one described by Oswald and Kléman for thermotropic systems (8). At higher shear rate or for more dilute systems, a new state appears where the smectic layers (membranes) form multilayer spherical droplets of well defined size, controlled by the shear rate, ranging typically from 10  $\mu\text{m}$  to less than 1  $\mu\text{m}$  (region 2) (5,9). At even higher shear rates, a state where the membranes are parallel to the flow with the smectic director parallel to the gradient of velocity direction is stable. This state has some similarities with the first one but no defects remains in the direction of the flow (region 3). When observations are made in a cell where the shear rate is fixed, regions 2 and 3 are separated with a region where the two states coexist (region 2+3).

In order to get informations on the rheology, experiments have been made with a Rheometer Carrimed 100 that fixes the stress and measures the velocity (shear rate). We have used a Mooney cell corresponding to a Couette cell ended by a cone/plate at the bottom in order that the shear rate is uniform in all the cell. We have measured for different repeating distances the shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) as a function of the stress ( $S$ ). Three regimes are described; corresponding to 3 different power laws ( $S \propto \dot{\gamma}^x$ ). Regions 1 and 3 correspond to an exponent  $x = 1$  when region 2 corresponds to  $x = 0.2$ . One sees that regions 1 and 3 correspond to a Newtonian behavior ( $S \propto \dot{\gamma}$ , viscosity:  $\eta = \text{constant}$ , see fig. 1) but exhibit very different viscosities. Region 2 corresponds to a continuous shear thinning (viscosity decreasing with the shear rate  $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.8}$ ). We also see that the passage from region 2 to region 3 corresponds to a jump in the shear rate for a given value of the stress when the passage from region 1 to 2 corresponds to either a jump in the stress (or viscosity) at constant shear rate or to a continuous process depending upon the dilution.

Let us first study the second transition between regions 2 and 3. When the stress at which the transition is reached (around 4 Pa for the 69% of oil sample and 50 Pa for the 50 %), a very small increase of the stress leads to a jump in shear rate to a rather larger value. For sample 69% the jump corresponds to an evolution of the shear rate from typically 200  $\text{s}^{-1}$  to 900  $\text{s}^{-1}$ . For sample 50% (2b) the jump starts at 1000  $\text{s}^{-1}$  and ends above the maximum shear rate that the apparatus can measure (1200  $\text{s}^{-1}$ ). If measurements are made relatively rapidly (not waiting for the complete steady state equilibrium) one observes an hysteresis cycle. The white circles are obtained on the way up (increasing the shear rate) when the full dots corresponds to the way down (decreasing the shear rate).

The first transition is more complex (between states I and II). Indeed, for concentrated samples (foil < 68%) the transition is discontinuous in stress when it becomes continuous for foil > 68%. The transition between discontinuous ( $Dh \neq 0$ ) to continuous ( $Dh = 0$ ) transition is a bifurcation point (10).

The fact that these transitions are out-of-equilibrium in nature leads to a richer behavior than what is expected only from a description of stationary states. Indeed, in these transition, either feedback effects or coupling between transitions can lead to time evolutions which are no longer stationary but oscillations or chaotic behavior as a function of time are expected in certain cases. We may expect to find such states in the rheological behavior of these systems.

In conclusion, one would like to stress that the complicated behavior exhibited by the rheology of lyotropic smectic phase can be interpreted at a microscopic level as different states of orientation separated with out-of-equilibrium transitions.

#### References

- 1 Beysens D. and Gladamassi M. J. Phys. Lett. 40, (1979), 565
- 2 Safinya C. R., Sirota E. B., Plano R.J. and Bruinsma R. J. Phys. C2 (1991), 365
- 3 Pieranski P. Contemp. Phys. 24, (1983), 25
- 4 Ackerson B. J., and Pusey P. N. Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 1033
- 5 Diat O., Roux D. and Nallet F. J. Physique II France 3 (1993) 1427
- 6 Bellocq A. M. and Roux D. in "microemulsions: structure and dynamics", S. E. Friberg and P. Bothorel eds (CRC Press, Boca Raton, F. L., USA 1987, p. 33)
- 7 Roux D. and Safinya C. R. J. Phys. France. 49, (1988), 307
- 8 Oswald, P. & Kléman, M. J. Physique Lett. 43, L411-L415, (1983)
- 9 Diat O. and Roux D. J. de Phys. II, 3, 9 (1993)  
Roux, D. & Diat, O. French patent number 92-04108  
Roux, D., Diat, O. and Laversanne, R. PCT, FR 93-00335
- 10 Guckenheimer J. and Holmes P. in "Non linear oscillations dynamical systems and bifurcations of vector fields" (Springer, New York 1983).  
Nicolis G. and Prigogine I. in "Self-organization in nonequilibrium systems" (Wiley, New York 1977)

## COMPORTEMENT THIXOTROPIQUE DU POLYÉTHYLENE BASSE DENSITÉ RADICALAIRE

C. PEITI, B. VERGNES, J. F. AGASSANT  
CEMEF, Ecole des Mines de Paris, URA CNRS 1374  
BP 207, 06904 SOPHIA-ANTIPOLIS Cedex

Le polyéthylène basse densité radicalaire (PEBD) est un polymère industriel dont les propriétés visqueuses et élastiques peuvent être modifiées par les conditions de mise en oeuvre (cisaillement dans une extrudeuse). Ce phénomène, lié au désenchevêtrement des chaînes moléculaires est réversible: lorsque le cisaillement cesse, le produit retrouve ses propriétés initiales au bout d'un certain temps de repos.

Nous avons effectué des expériences de cisaillement simple dans un rhéomètre cône-plan: après un cisaillement en mode continu, nous mesurons en mode oscillatoire l'évolution des modules visqueux et élastiques en fonction du temps. Nous mettons en évidence la modification des propriétés rhéologiques après la phase de cisaillement et mesurons le temps de retour aux propriétés initiales.

### INTRODUCTION

Le polyéthylène basse densité radicalaire étudié est un produit industriel fabriqué par la société Elf Atochem sous la référence 1010 FN 24. Il présente des branchements ramifiés et est caractérisé par sa masse moléculaire en poids ( $M_w = 120\ 000$ ) et sa polymolécularité ( $M_w/M_n = 4,5$ ).

L'influence d'un traitement mécanique de cisaillement sur le comportement rhéologique de ce type de produit a fait l'objet de nombreux travaux et nous renvoyons le lecteur à la revue bibliographique de Rudin et Schreiber [1]. Le cisaillement induit une chute des propriétés visqueuses et élastiques. Il s'agit d'un phénomène physique (désenchevêtrement) et non chimique (dégradation), car il est réversible, même si les temps de recouvrance des propriétés initiales sont souvent longs, car contrôlés par les mécanismes de diffusion.

Dans la plupart des études, le traitement mécanique est effectué sur des machines de transformation, par passages successifs à travers des extrudeuses monovis ou bi-vis [2, 3]. On peut également utiliser une tête de cisaillement de type Couette, placée à l'extrémité de l'extrudeuse [4, 5] ou un mélangeur interne [6, 7]. La principale difficulté de ce type d'expérience est d'estimer correctement le traitement subi par le matériau car le cisaillement est complexe et hétérogène. De plus, la cinétique des mécanismes de réenchevêtrement est difficile à évaluer, car le matériau extrudé est généralement refroidi, puis caractérisé ultérieurement. Les temps très longs de retour aux propriétés initiales, généralement de l'ordre de 10 000 s [2, 4], permettent toutefois de quantifier les effets de modification des propriétés.

Il semble donc plus intéressant d'effectuer le traitement mécanique directement sur l'appareil de mesure rhéologique, pour être à même de contrôler et de caractériser correctement ce traitement et de mesurer aussitôt son effet sur les propriétés du matériau testé. Lors d'études préalables [8, 9], nous avons utilisé un rhéomètre capillaire à pré-cisaillement, le Rhéoplast, pour caractériser les phénomènes de décroissance puis de recouvrance de la viscosité en fonction du pré-cisaillement et du temps d'attente. Dans le cadre de ce travail, nous allons utiliser un rhéomètre cône-plan pour avoir accès aux modifications des propriétés viscoélastiques, résultant d'un cisaillement continu.

#### DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE DE MESURE

Le rhéomètre cône-plan utilisé est un Rheometrics RMS 800, doté d'outils de diamètre 25 mm et d'un cône d'angle 0,1 rd. L'ensemble des expériences a été effectué sous balayage d'azote, à une température de 190 °C. Nous avons mesuré en fonction du temps, pour une fréquence (1 rd/s) et une déformation (10 %) données, l'évolution des modules complexes après un pré-cisaillement continu. La stabilité thermique des échantillons a été testée au préalable en l'absence de pré-cisaillement sur une durée de 50 000 s.

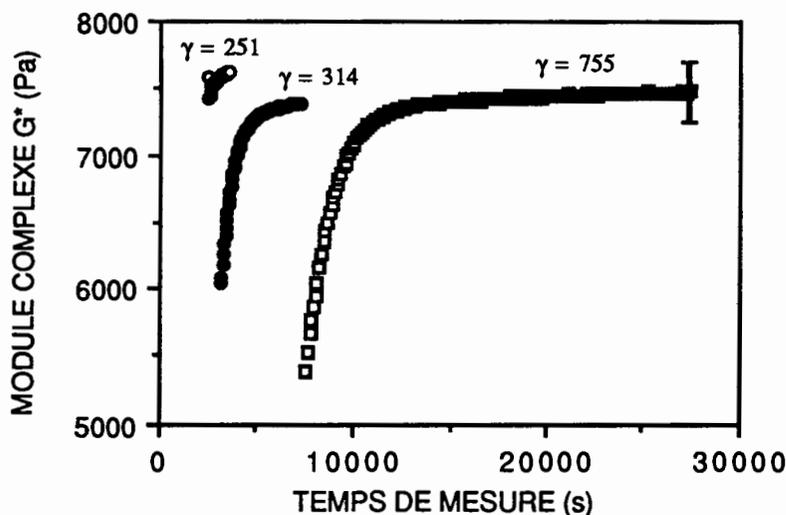
On impose d'abord une vitesse de cisaillement comprise entre 0,05 et 0,1 s<sup>-1</sup>. Cet intervalle réduit est dû au fait que nous n'avons jamais mis en évidence de variations de propriétés rhéologiques pour des vitesses de pré-cisaillement inférieures à 0,06 s<sup>-1</sup>. Les temps de cisaillement sont compris entre 500 et 10 000 s. A la fin de ce temps le cisaillement est stoppé et les mesures en mode dynamique commencent. Durant le temps de relaxation du couple (50 s environ), il y a superposition du signal périodique et du signal transitoire de relaxation et l'on observe une décroissance des

modules durant cette période. Lorsque la relaxation est terminée, les modules commencent à croître, ce qui traduit un réenchevêtrement des chaînes. Pour comparer l'ensemble des données, nous prendrons pour valeur du module après traitement la valeur obtenue après 50 s de déformation sinusoidale, c'est-à-dire après la relaxation du couple.

Sur l'ensemble des mesures réalisées, la variation de température est de  $\pm 0,5$  °C, ce qui permet d'estimer l'écart des valeurs des modules dû aux variations de températures, soit 2,5 %. Les autres incertitudes de mesure étant très faibles, nous considérerons que toutes les valeurs correspondent à un écart type de 3%.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

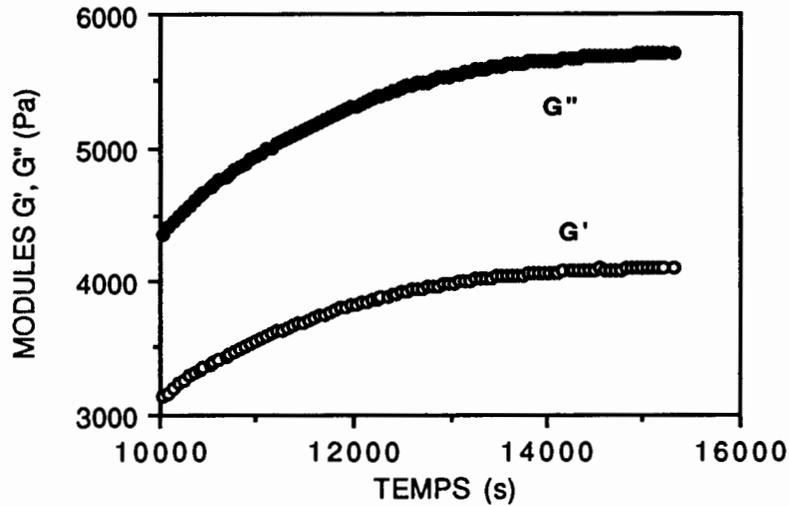
Une première série de mesure faites à  $0,1 \text{ s}^{-1}$  montre l'ensemble des phénomènes induits:



**Fig. 1:** Évolution du module complexe en fonction du temps pour différentes déformations

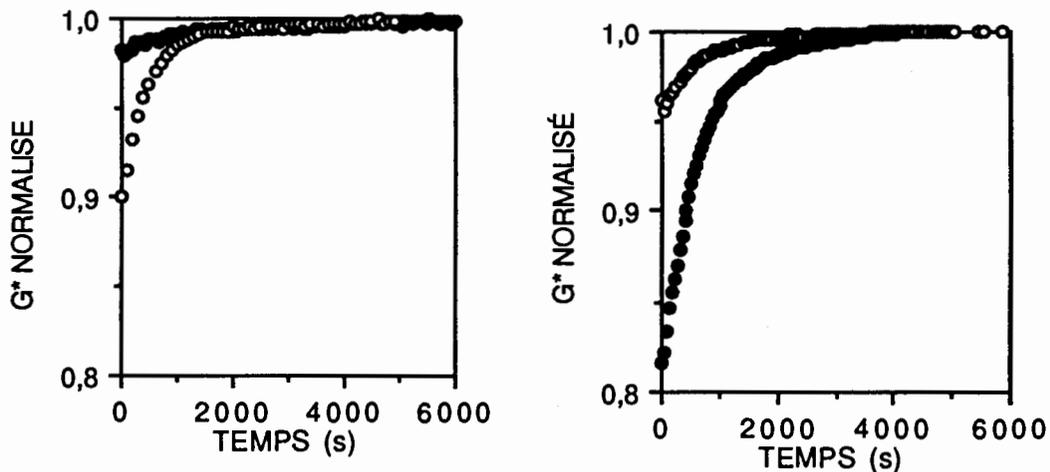
Sur la figure 1 est tracée l'évolution du module complexe  $G^*$  en fonction du temps total de la manipulation, pour différentes déformations  $\gamma$  imposées ( $\gamma = \dot{\gamma} t$ ). L'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction du temps est tout à fait identique, comme on peut le voir sur la figure 2. Nous observons que le module après déformation est d'autant plus faible que la déformation est importante, bien qu'un palier semble se dessiner au-delà d'un certain seuil de déformation. La cinétique de retour aux valeurs initiales est fonction des

conditions de déformation: le temps de recouvrance est plus rapide pour une déformation de 300 que pour une déformation de 755 .



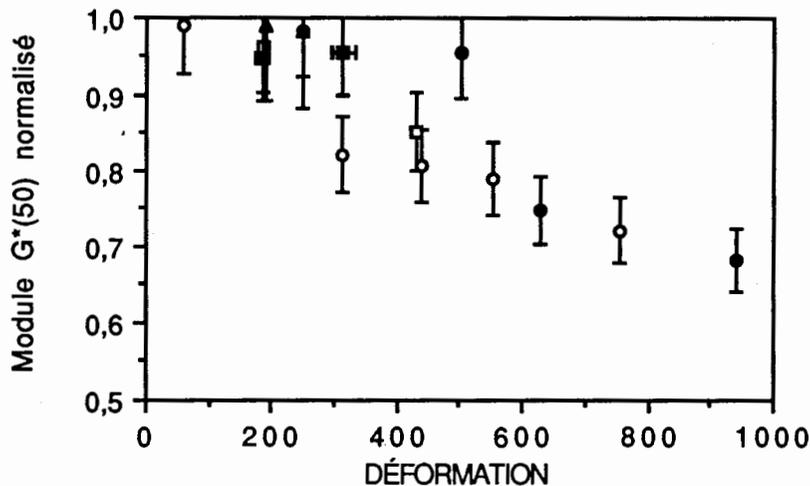
**Fig. 2:** Recouvrance des modules  $G'$  et  $G''$  après une déformation de 1000

Des courbes analogues sont obtenues pour les autres vitesses de déformation. Pour comparer entre elles l'ensemble des mesures, nous avons tracé le rapport  $G^*(t)/G^*(\infty)$  en fonction du temps de mesure pour des déformations identiques.  $G^*(\infty)$  est la valeur limite du module que l'on retrouve après recouvrance totale.



**Fig. 3:** Recouvrance du module complexe pour des déformations identiques et des vitesses de déformation différentes  
 a)  $\gamma = 251$ ;  $\circ$ :  $\gamma = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ;  $\bullet$ :  $\gamma = 0,07 \text{ s}^{-1}$   
 b)  $\gamma = 314$ ;  $\bullet$ :  $\gamma = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ;  $\circ$ :  $\gamma = 0,07 \text{ s}^{-1}$

Nous observons que, pour des déformations identiques, l'abaissement initial du module, puis la vitesse de croissance, sont fonctions de la vitesse de déformation. Toutefois, pour l'ensemble des mesures effectuées, c'est surtout l'influence de la déformation sur l'abaissement initial du module qui est mise en évidence (Figure 4).



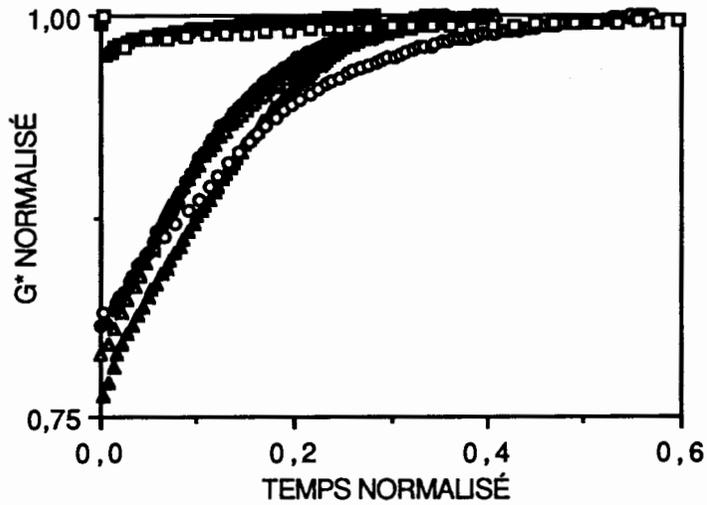
**Fig.4:** Évolution du module normalisé à 50 s avec la déformation  
 ○: 0,1  $s^{-1}$ ; ●: 0,09  $s^{-1}$ ; □: 0,08  $s^{-1}$ ; ■: 0,07  $s^{-1}$ ; ▲: 0,06  $s^{-1}$ ;

Pour des déformations inférieures à 200, l'abaissement est très faible et du même ordre de grandeur que les incertitudes de mesure. La décroissance augmente ensuite plus rapidement et semble tendre vers une valeur asymptotique.. Il existe toutefois un taux de cisaillement minimum, en-dessous duquel il n'a pas été possible de mesurer de modifications du module.

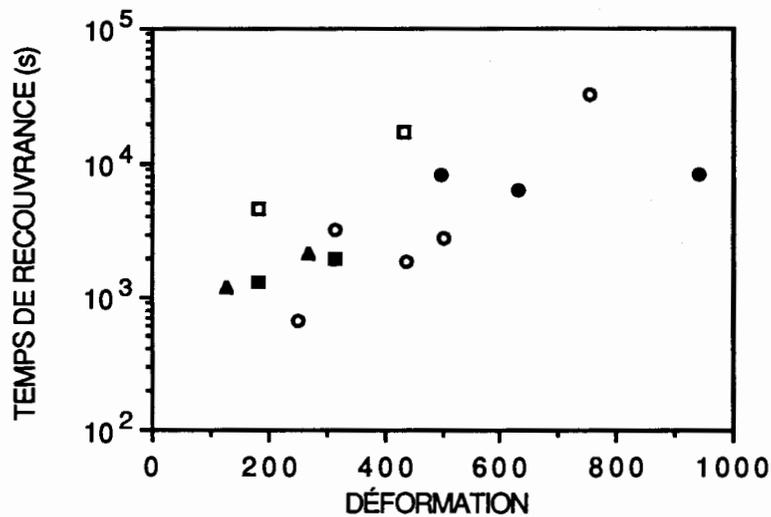
Pour un même taux de cisaillement, le régime de recouvrance des propriétés initiales dépend également de la déformation comme on peut le voir sur la figure 5, où nous avons rapporté le temps de mesure au temps de cisaillement. Il apparaît deux régimes de croissance du module en fonction de la déformation. Pour les faibles déformations (inférieures à 300), la vitesse de croissance des modules est beaucoup plus faible (dans un rapport 1/5) que celle obtenue pour les déformations supérieures.

Le temps de recouvrance des propriétés initiales peut être estimé en prenant le temps mis pour atteindre 99% de la valeur finale stabilisée. Ce temps de recouvrance est tracé figure 6 en fonction de la déformation. On observe une tendance à l'augmentation de ce temps avec la déformation, mais les résultats sont relativement dispersés et, de plus, il n'apparaît pas de tendance claire vis à vis de la vitesse de déformation. On constate néanmoins que les temps de recouvrance sont longs, compris ici

entre 1000 et 40 000 s, ce qui est en accord avec les données de la littérature.



**Fig. 5:** Évolution du module normalisé en fonction du temps normalisé (temps de mesure/temps de cisaillement)  
 $\gamma = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ;  $\square$ :  $\gamma = 59$ ,  $\blacksquare$ :  $\gamma = 251$ ,  $\circ$ :  $\gamma = 314$ ,  $\bullet$ :  $\gamma = 440$ ,  $\blacktriangle$ :  $\gamma = 554$ ,  
 $\blacktriangle$ :  $\gamma = 1005$



**Fig. 6:** Évolution du temps de recouvrance avec la déformation  
 $\circ$ :  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ;  $\bullet$ :  $0,09 \text{ s}^{-1}$ ;  $\square$ :  $0,08 \text{ s}^{-1}$ ;  $\blacksquare$ :  $0,07 \text{ s}^{-1}$ ;  $\blacktriangle$   $0,06 \text{ s}^{-1}$ ;

## CONCLUSION

Nous avons mesuré la modification des propriétés viscoélastiques d'un polymère branché induite par un cisaillement en continu dans un rhéomètre cône-plan, où la vitesse de déformation et la température sont homogènes.

Au-delà d'un certain seuil de déformation, on observe une diminution des modules visqueux et élastiques, qui retrouvent ensuite leurs propriétés initiales au bout d'un certain temps de repos. Il apparaît que, si la déformation semble être le paramètre macroscopique important, la vitesse de déformation semble aussi intervenir. Les résultats ne sont pas simples à interpréter même dans le cas de l'écoulement simple qui existe dans le système cône-plan. Une approche théorique des cinétiques d'enchevêtrement et de désenchevêtrement est en cours en collaboration avec l'Université de Madison et devrait permettre de progresser dans l'interprétation de ces données.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Rudin, H.P. Schreiber, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 422 (1983)
- [2] P.J.R. Leblans, C. Bastiaansen, *Macromol.*, 22, 3312 (1989)
- [3] W.E. Baker, A. Rudin, H.P. Schreiber, M. El Kindi, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 377 (1993)
- [4] G. Ritzau, *Int. Polym. Proc.*, 1, 188 (1987)
- [5] G. Ritzau, A. Ram, L. Izrailov, *Polym. Eng. Sci.*, 29, 214 (1989)
- [6] A. Rudin, *Polym. Eng. Sci.*, 10, 94 (1970)
- [7] M. Rokudai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 463 (1979)
- [8] C. Peiti, J.P. Villemaire, B. Vergnes, J.F. Agassant, Colloque "Rhéologie pour la transformation des polymères fondus", Villard de Lans, Octobre 1991
- [9] J.F. Doyon, P.G. Lafleur, P.J. Carreau, B. Vergnes, *SPE ANTEC*, p.2876 (1994)

## ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE PARTICULES DE MICROGELS GONFLES DISPENSEES EN BON SOLVANT

C. RAQUOIS, J. F. TASSIN

Laboratoire de Physicochimie Macromoléculaire  
Unité associée au CNRS n°509  
Université du Maine, avenue Olivier Messiaen  
72017 LE MANS Cedex

S. REZAIGUIA, A.V. GINDRE

Goodyear Chemicals Europe, European Chemical Technical Center  
avenue des Tropiques, Z.A. de Courtaboeuf  
91952 LES ULIS Cedex

**Résumé.** Les propriétés rhéologiques de particules de microgels (sphères élastiques déformables) ont été étudiées en fonction de leur degré de réticulation. Au dessus d'une certaine concentration  $c^*$ , telle que les particules sont en contact les unes avec les autres, les suspensions présentent un comportement de gel. L'augmentation du degré de réticulation conduit à une augmentation de la concentration de recouvrement et du module élastique pour les concentrations réduites supérieures à 1. En dessous de  $c^*$ , les propriétés sont essentiellement dominées par la fraction de volume occupé par les microgels. L'addition de chaînes linéaires entraîne un dégonflement osmotique des particules, ce qui réduit la fraction de volume occupé par ces espèces.

**Abstract.** Rheological properties of microgel particles (i. e. soft deformable elastic spheres) have been investigated as a function of the crosslinking density. Above a given concentration where the particles come into contact, a gel can be observed. Increasing the crosslinking density leads to an increase of the overlap concentration and of the elastic modulus at reduced concentrations above 1. Viscoelastic properties are dominated at concentrations below the overlap by the volume fraction occupied by the microgels. Influence of linear chains can be accounted for by considering an osmotic deswelling of the particles which reduces their occupied volume fraction.

### I - Introduction

Dans le domaine des peintures, il est nécessaire de contrôler les propriétés rhéologiques des liants qui gouvernent l'application et l'aspect final du revêtement [1]. Cette étude représente une première étape dans la prédiction et l'ajustement du comportement rhéologique d'un certain type de liants en agissant sur des paramètres moléculaires du système. Des développements récents dans la technologie des peintures ont évoqué l'utilisation de liants constitués de particules de microgels gonflés qui conduisent à des formulations présentant un

aspect de gel au repos, un comportement rhéofluidifiant prononcé et une bonne élasticité. Toutefois l'influence de grandeurs moléculaires (telles que le taux de gonflement des particules ou l'addition d'espèces linéaires de même nature chimique) n'est pas encore bien établie malgré les études réalisées sur des systèmes voisins [2-4]. D'un point de vue fondamental, nous nous intéressons au comportement rhéologique de suspensions concentrées de sphères déformables, relativement molles et notre système pourrait être un modèle pour ce type de liquide.

## **II - Partie expérimentale**

### **II 1 - Synthèse des particules**

Les particules ont été obtenues par un procédé de polymérisation en émulsion et sont constituées d'un copolymère statistique réticulé de styrène et de monomères acryliques. La composition chimique et donc la solubilité du polymère ont été maintenues constantes au cours de cette étude. Les chaînes linéaires ont été fabriquées par la même voie de synthèse, mais sans monomère difonctionnel pour éviter toute réticulation ou tout branchement. Des particules de densité de réticulation différentes ont été fabriquées en faisant varier le taux d'agent difonctionnel.

Pour chaque type de particules, le latex obtenu a été déstabilisé à l'aide d'acide sulfurique, puis le polymère a été séché. Le polymère sec est alors dispersé dans du toluène (bon solvant) sous agitation mécanique pendant au moins 24 heures et centrifugé pour éliminer les bulles avant toute mesure.

### **II 2 - Caractérisation physico-chimique**

Les particules ont tout d'abord été caractérisées en solution diluée dans le toluène. Les viscosités intrinsèques ont été calculées à partir des données de viscosité en solution diluée obtenues avec un rhéomètre à géométrie de Couette (Contraves Low Shear 40) dans le régime newtonien.

Les rayons hydrodynamiques des particules, aussi bien pour la phase latex que pour les particules dans le toluène, ont été mesurés par des expériences de diffusion de la lumière dynamique à l'aide d'un corrélateur Malvern 4700 équipé d'un laser Argon Spectra Physics de longueur d'onde 488 nm. Pour l'un des échantillons, le rayon de giration ainsi que la masse moléculaire des particules ont été obtenus à partir d'un diagramme de Zimm, après détermination de l'incrément d'indice de réfraction.

Les taux de gonflement des particules ont été calculés comme étant le rapport  $V_s/V_o$  où  $V_s$  et  $V_o$  sont respectivement les volumes hydrodynamiques des particules dans le toluène et dans le latex.

Tous les microgels faisant l'objet de cette étude montrent une distribution des tailles étroite aussi bien dans le latex que dans le toluène, ce qui exclut les processus d'agrégation même en solution diluée. Les caractéristiques des particules sont regroupées dans le tableau 1.

NOM	$[\eta]$ (ml/g)	R <sub>h</sub> latex (nm)	R <sub>h</sub> toluène (nm)	Gonflement	M <sub>p</sub> (g/mol)
M2	65	41,5	129	30	8,3 10 <sup>7</sup>
M4	44	41,5	106	18	9,9 10 <sup>7</sup>
M6	37	43,5	102	13	11,3 10 <sup>7</sup>
M8	28	42	90	10	10,2 10 <sup>7</sup>
S2	85	30	102	39	3,7 10 <sup>7</sup>
L2	75	50	160	38	12,0 10 <sup>7</sup>

Tableau 1. Caractéristiques des particules de microgels. La première lettre du nom fait référence à la taille de la particule dans le latex (S petite, M moyenne, L grande) et le chiffre qui suit est proportionnel au taux d'agent difonctionnel. La masse moléculaire a été déterminée directement pour les particules S2 et a été estimée dans les autres cas en supposant une densité constante dans le latex.

La modification du taux de réticulation entraîne une variation du taux de gonflement allant jusqu'à un facteur 4. La réduction du gonflement induit une diminution de la viscosité intrinsèque, ce qui est attendu dans le cas d'une augmentation de la densité en polymère à l'intérieur de la particule dans de bonnes conditions de solvation. Le tableau 1 montre qu'un même taux de gonflement est observé pour des particules dont la taille varie. Toutefois, une variation de la viscosité intrinsèque est observée, ce qui traduit un léger changement de la densité de segments à l'intérieur de la particule.

Dans le cas des microgels S2, le rayon de giration a été mesuré à 126 nm. Le rapport R<sub>g</sub>/R<sub>h</sub> est égal à 1,24 et est intermédiaire entre la valeur obtenue pour une sphère dure de densité uniforme (0,775) et celle obtenue pour une pelote Gaussienne (1,73). Ceci révèle le fait que les particules sont probablement "chevelues".

### II 3 - Techniques de caractérisation rhéologique

Les propriétés rhéologiques des solutions ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée Carrimed à 20°C en utilisant une géométrie cône-plan et une trappe à solvant. Aucun précisaillement n'a été appliqué, mais un délai de 5 minutes avant le début de chaque mesure a permis à l'échantillon de relaxer. Un programme de contrainte de cisaillement est appliqué et le gradient de cisaillement résultant est mesuré. La gamme de gradient de vitesse accessible s'étend entre 0,1 s<sup>-1</sup> et quelques 1000 s<sup>-1</sup>. Le comportement aux faibles gradients a

été étudié entre  $0,01$  et  $0,1 \text{ s}^{-1}$  à l'aide d' expériences réalisées avec le rhéomètre RDA2.

Les modules dynamiques des suspensions de particules ont été mesurés à l'aide d'un rhéomètre Rheometrics RDA2 équipé d'une géométrie de plans parallèles. La gamme de fréquence considérée est comprise entre  $0,1$  et  $200 \text{ rad/s}$ .

### III - Résultats et discussion

#### III 1 - Propriétés rhéologiques typiques

Les propriétés d'écoulement des microgels M2 dans le toluène pour une gamme de concentration allant de 1 à 8% sont représentées sur la Figure 1.

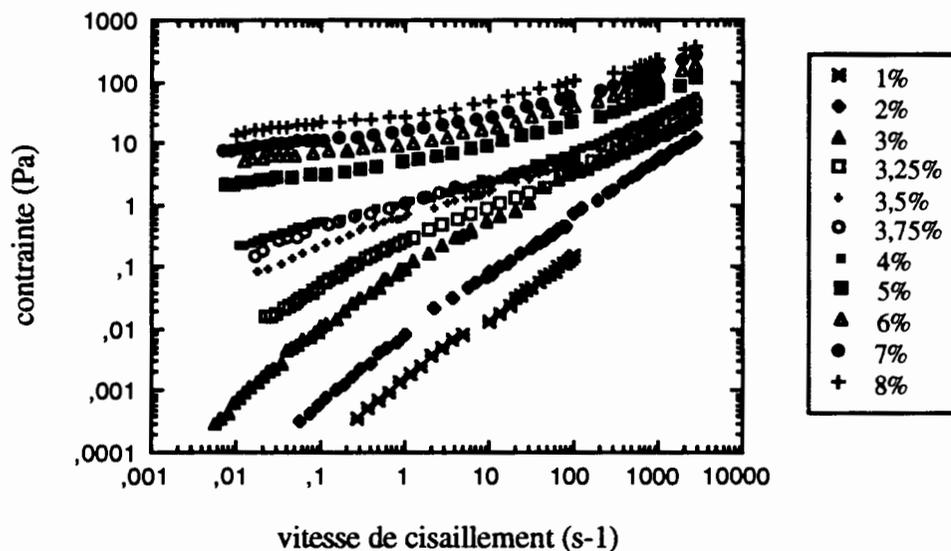


Figure 1. Courbe contrainte en fonction du gradient de cisaillement pour les microgels M2 dans le toluène.

Au delà d'une concentration donnée, de l'ordre de 4% pour cet échantillon, un comportement de "gel" est mis en évidence. Un régime non newtonien est observé, même pour les faibles gradients de cisaillement et les courbes d'écoulement suggèrent l'existence d'une contrainte seuil. Ceci est confirmé par des expériences de fluage pour lesquelles une recouvrance totale de la déformation peut être obtenue en dessous d'une certaine valeur de contrainte. Pour donner un ordre de grandeur, on peut dire que pour une concentration de 7,5%, l'échantillon M2 présente un seuil de contrainte de l'ordre de 5 Pa mesuré à l'aide d'expériences de fluage. La valeur du seuil augmente avec la concentration, comme cela a été observé sur d'autres systèmes [2].

Le caractère rhéofluidifiant apparaît plus clairement sur la Figure 2 où la viscosité est représentée en fonction du gradient de vitesse.

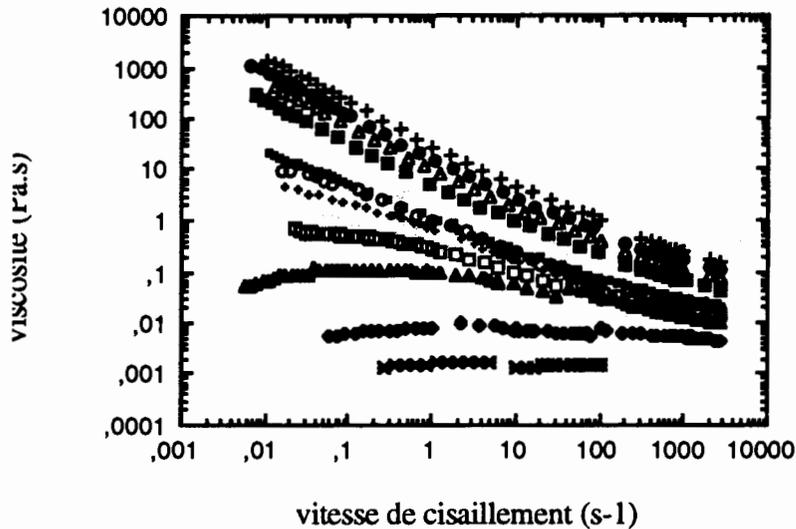


Figure 2. Viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour les particules M2 à différentes concentrations (mêmes symboles que la figure 1).

La figure 2 montre que la rhéofluidification n'est pas très dépendante de la concentration au delà du point de gel. On ne peut pas appliquer de loi puissance sur la gamme de gradient de cisaillement car la rhéofluidification diminue quand le gradient de cisaillement augmente.

Le comportement observé en mesures oscillatoires est représenté sur les Figures 3 et 4.

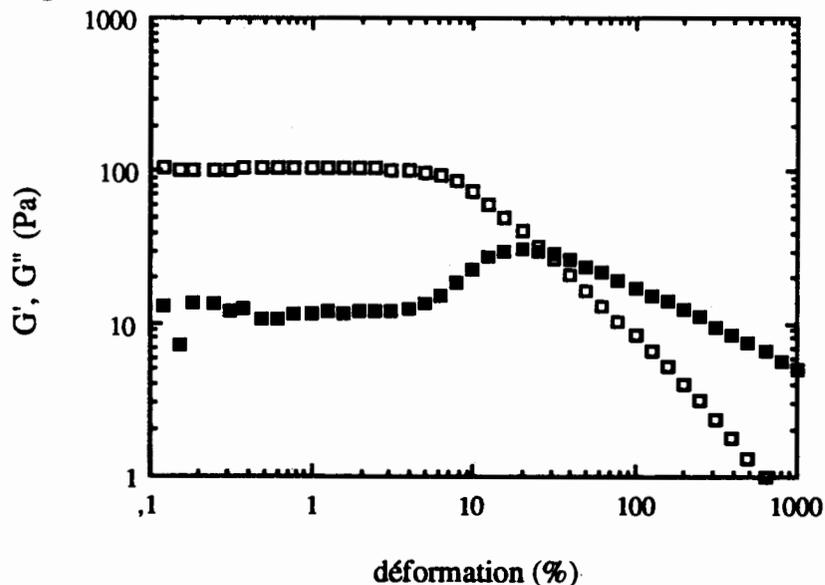


Figure 3. Modules élastiques ( $G'$  carrés blancs,  $G''$  carrés noirs) en fonction de la déformation à la fréquence de 1Hz.

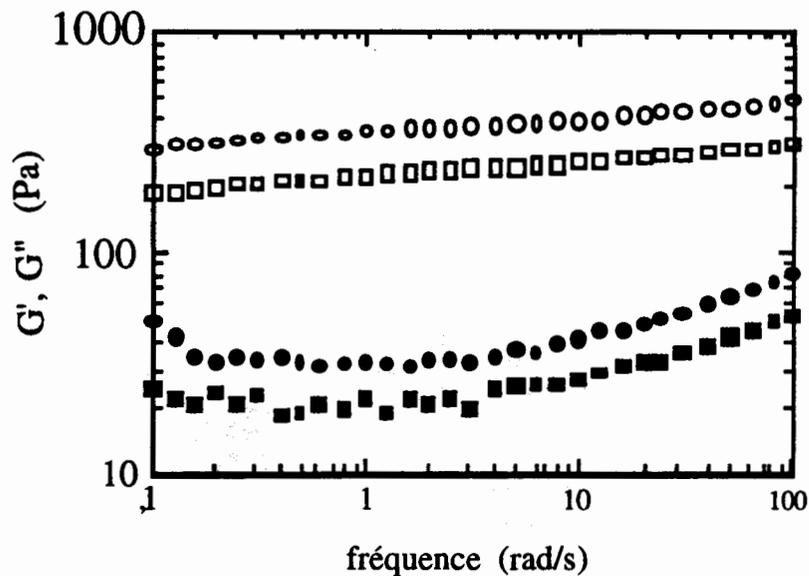


Figure 4.  $G'$ ,  $G''$  en fonction de la fréquence pour M2 à 8% (carrés) et 10% (cercles)

Le comportement des modules élastiques en fonction de la déformation appliquée montre un domaine linéaire qui s'étend jusqu'à environ 5%. Le point de rupture du gel se caractérise par une diminution de  $G'$  et simultanément une augmentation en  $G''$ , ce qui est assez commun pour ce type de systèmes [2, 6]. Une légère augmentation du module  $G'$  est observée en fonction de la fréquence, mais le module de perte présente un comportement différent avec un minimum de  $G''$  pour une fréquence d'environ 1 rad/s. Les deux modules augmentent quand la fraction en volume du microgel augmente, mais le rapport  $G'/G''$  est pratiquement indépendant de la concentration.

### III 2 - Influence de la densité de réticulation

Les propriétés d'écoulement des microgels M2, M4, M6 et M8 à la concentration de 11% sont comparées sur la Figure 5. Au dessus d'une concentration qui augmente avec la densité de réticulation, i.e. quand la taille de la particule gonflée diminue, un seuil d'écoulement apparaît. Il peut être déduit, à partir de la Figure 5, qu'à une concentration donnée, la contrainte seuil passe par un maximum en fonction de la densité de réticulation (pour la concentration de 11%, la valeur la plus élevée est observée pour le microgel M6). Le module élastique  $G'$  présente le même comportement dans la gamme de concentration étudiée.

Cette observation peut être expliquée par la compétition entre deux effets. Une densité de réticulation plus élevée entraîne une augmentation du module intrinsèque à la particule. Mais pour une concentration donnée, la fraction en volume occupé par le microgel est plus faible et globalement le module observé diminue.

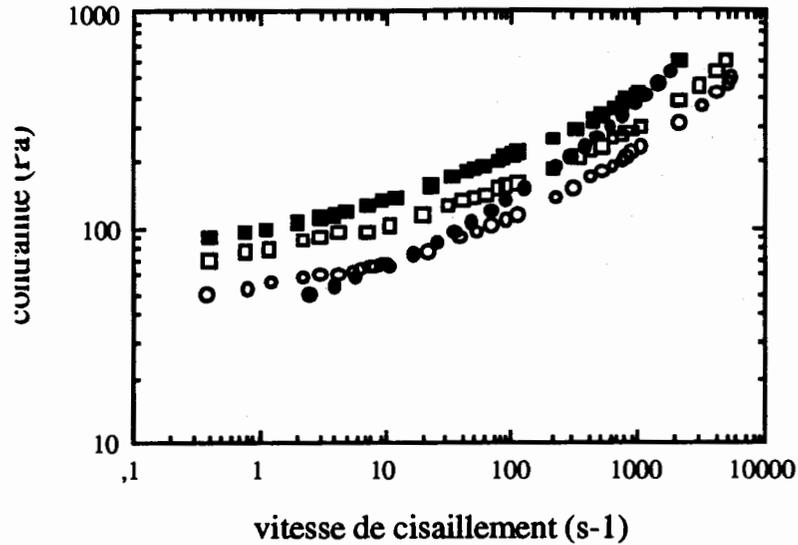


Figure 5. Comparaison des courbes d'écoulement de M2 (●), M4 (□), M6 (■) et M8 (○) à la concentration de 11%.

De façon à tenir compte de la fraction de volume occupé par les particules à concentration donnée, on définit la concentration  $c^*$  [7] comme étant la concentration de "recouvrement" pour laquelle la concentration à l'intérieur de la particule gonflée est égale à celle de l'ensemble de la solution.

L'évolution du module élastique des microgels en fonction de  $c/c^*$  est représentée sur la Figure 6.

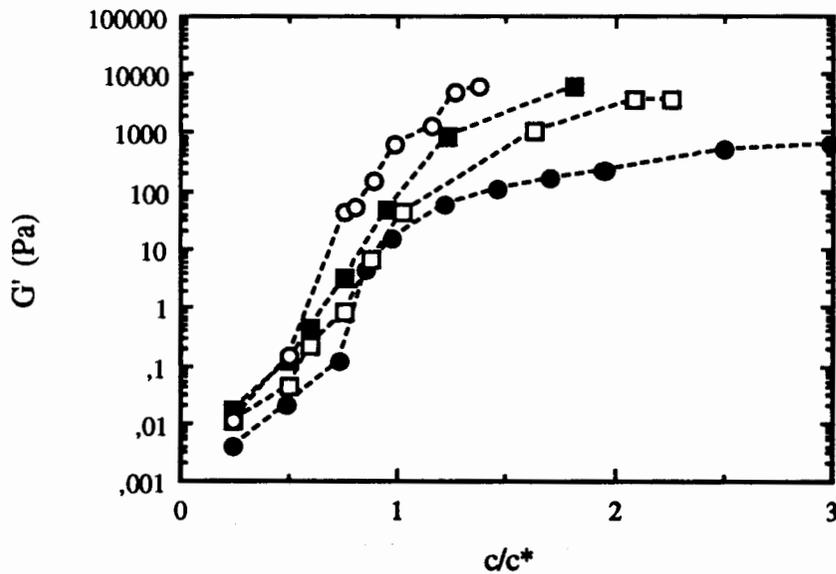


Figure 6. Module de conservation en fonction de la concentration normalisée pour les microgels M2 (●), M4 (□), M6 (■) et M8 (○).

Ces résultats montrent que le comportement viscoélastique des microgels peut être divisé approximativement en deux domaines :

- pour  $c < c^*$ , les particules ne sont pas très entassées et le module  $G'$  est dominé par la concentration, le module individuel des particules jouant un rôle mineur. Dans ces conditions il n'y a pas formation de gel et le comportement est essentiellement visqueux.

- pour  $c > c^*$ , les particules sont très entassées et leur taille diminue quand la concentration augmente. Le module est alors faiblement dépendant de la concentration mais augmente fortement avec le module individuel des particules.

### III 3 - Influence de l'addition de chaînes linéaires

Dans cette partie de l'étude, une quantité variable de solvant a été remplacée par des chaînes linéaires de même nature chimique que les microgels. Des chaînes de deux différentes masses moléculaires ont été utilisées :  $M_p = 63000$  g/mole et  $M_p = 124000$  g/mole appelées respectivement LC63 et LC124.

Les mélanges sont préparés à partir de solutions de microgels M2 ou M8 à 10%. Les concentrations en espèces linéaires étudiées sont comprises entre 0 et 5%. Les propriétés d'écoulement pour les mélanges fabriqués à partir des microgels M2 sont représentés en Figure 7 et l'influence de la longueur des chaînes linéaires est donnée en Figure 8.

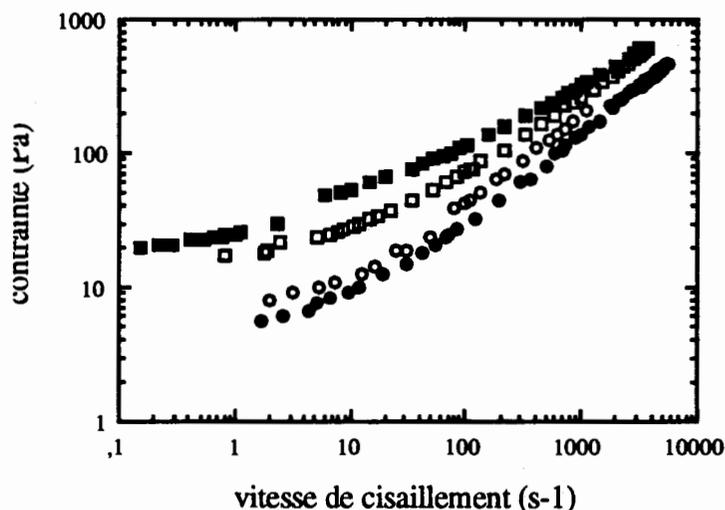


Figure 7. Contrainte en fonction du gradient de cisaillement pour M2 à la concentration de 10% (■), M2 10% + 2% LC63 (□), M2 10% + 4% LC63 (○), M2 10% + 5% LC63 (●).

De façon surprenante, l'addition de chaînes linéaires diminue la viscosité de la suspension ainsi que la rhéofluidification. Les chaînes plus longues induisent des effets plus importants que les petites.

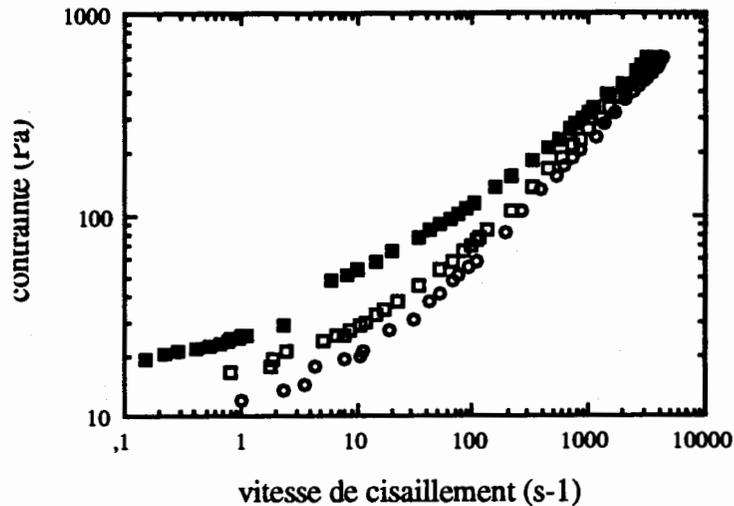


Figure 8. Contrainte en fonction du gradient de cisaillement pour M2 à 10% (■), M2 10% + 2% LC63 (□), M2 10% + 2% LC124 (○)

Le module élastique  $G'$  diminue également quand le solvant est remplacé par des espèces linéaires et cet effet est plus prononcé avec de longues chaînes.

Ce comportement inattendu peut être attribué à une réduction de la taille des particules de microgel quand des chaînes linéaires sont ajoutées et provient d'un dégonflement osmotique des particules. Pour s'en convaincre, il est intéressant de corrélérer la chute du module avec le volume occupé par les chaînes linéaires ajoutées. Ce volume varie comme le nombre d'espèces ajoutées que multiplie le volume d'une chaîne que nous supposons voisin des conditions  $\Theta$ , compte tenu de la concentration totale en polymère :

$$V \approx \frac{C}{M} (M^{1/2})^3 \approx C M^{1/2}$$

où  $C$  est la concentration des chaînes linéaires et  $M$  leur masse moléculaire.

Le module  $G'$  est représenté en fonction de cette quantité sur la Figure 9. Les points correspondant aux 2 masses moléculaires se rassemblent sur une courbe maîtresse, ce qui atteste de la validité de notre hypothèse.

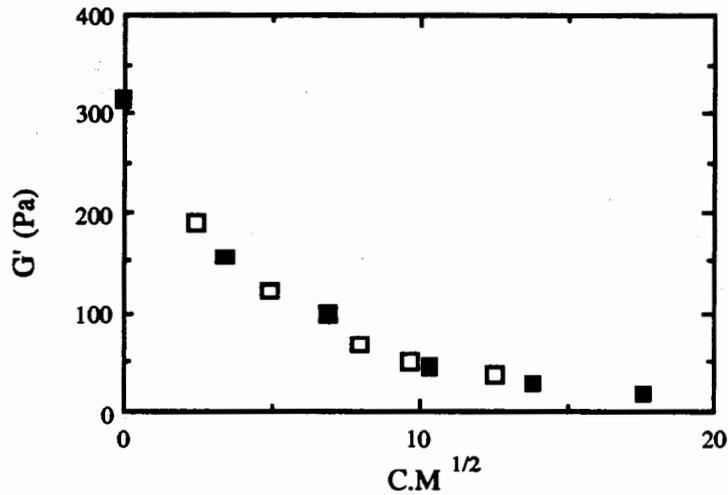


Figure 9. Module élastique  $G'$  en fonction du volume occupé par les chaînes; LC63 ( $\square$ ) et LC124 ( $\blacksquare$ ).

Les mélanges réalisés à partir des microgels M8, qui sont des particules plus rigides, présentent un comportement similaire avec les chaînes courtes (LC63). Par contre, en présence de chaînes plus longues, l'introduction de 1% de ces espèces augmente la viscosité de la suspension comme on peut le voir sur la Figure 10.

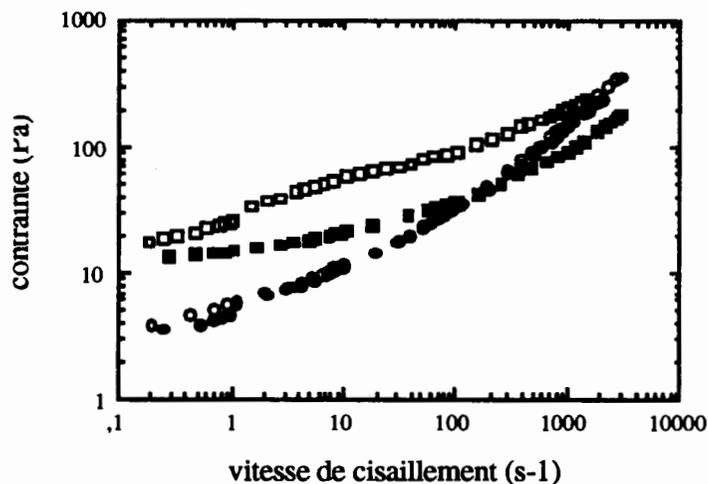


Figure 10. Contrainte en fonction du gradient de cisaillement pour M8 à 10% ( $\blacksquare$ ), M8 10% + 1% LC124 ( $\square$ ); M8 10% + 3% LC124 ( $\bullet$ ) et M8 10% + 5% LC124 ( $\circ$ ).

Lorsque la concentration augmente, la viscosité diminue sauf à haut gradient, où les mélanges sont plus visqueux que la solution de microgels seuls.

La Figure 11 reproduit les modules élastiques des mélanges réalisés avec les particules rigides.

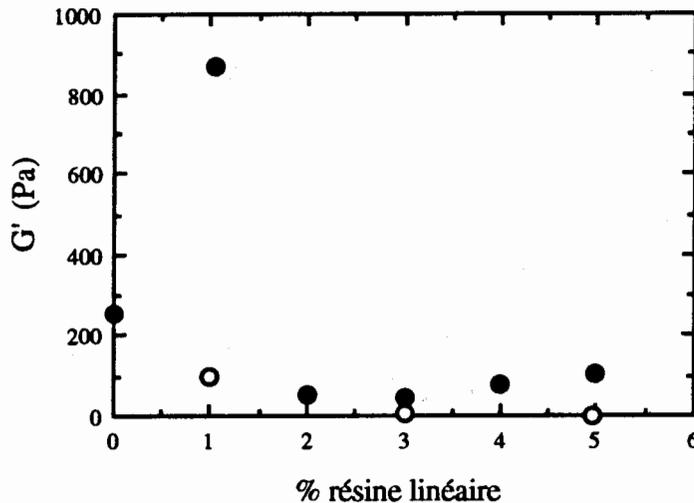


Figure 11.  $G'$  en fonction du taux de chaînes linéaires ajoutées ; M8 10% + LC63 (○), M8 10% + LC124 (●).

Cette figure montre que l'interprétation du comportement dans ce cas est plus complexe. L'augmentation de l'élasticité de la suspension lors de l'ajout de 1% de LC124 apparaît clairement. Le dégonflement osmotique des particules influence plus fortement les modules que dans le cas des mélanges obtenus avec les particules M2. Ceci est certainement lié au fait qu'à 10% les particules M8 sont pratiquement à  $c^*$ , point où les propriétés évoluent rapidement alors que 10% pour M2 correspond à  $2,5 c^*$ . Cette étude montre que l'augmentation de viscosité du milieu suspendant entre en compétition avec le dégonflement des microgels. En présence de chaînes longues, la pression osmotique est modérée car le nombre d'espèces introduites est faible, par contre la viscosité peut évoluer fortement en particulier à cause des enchevêtrements entre chaînes ou avec les particules.

#### IV - Conclusion

Les propriétés rhéologiques des suspensions concentrées de microgels sont fortement dépendantes de la structure des particules. L'influence de la densité de réticulation dépend de la concentration. Au dessus de la concentration de recouvrement  $c^*$ , une augmentation du module individuel des particules, due à un degré de réticulation plus grand, conduit à un module plus élevé de la suspension. Enfin, la fraction en volume occupé par les microgels apparaît comme un paramètre adapté pour tenir également compte de l'influence de l'addition de chaînes linéaires.

**Références**

- [1] Patton, T. C., *Paint flow and pigment dispersion*, Wiley Interscience New York, 1979
- [2] Ketz, K. J., Prud'homme, R. K., Graessley, W. W., *Rheol. Acta*, **27**, 531, 1988
- [3] Wolfe, M. S., Scopazzi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 265, 1989
- [4] Wolfe, M. S., *Prog. Org. Coatings*, **20**, 487, 1992
- [5] Schmidt, M., Nerger, D., Burchard, W., *Polymer*, **20**, 581, 1979
- [6] Yoshimura, A., Prud'homme, R. K., *Rheol. Acta*, **26**, 428, 1987
- [7] de Gennes, P. G., *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, 1979

## **COMPORTEMENT THIXOTROPE DE SUSPENSIONS D'AMIDON DE MAIS SOUMISES A UN TRAITEMENT THERMIQUE**

**Valérie BRETON<sup>1</sup>, Jozef KOROLCZUK<sup>1</sup>, Jean-Louis DOUBLIER<sup>2</sup>,  
Jean-François MAINGONNAT<sup>1</sup>**

1) Laboratoire de Génie des Procédés et Technologies Alimentaires,  
Institut National de la Recherche Agronomique,  
BP 39, 59650 Villeneuve d'Ascq

2) INRA - LPCM, BP 527, 44026 Nantes Cédex 03

### **RESUME**

Le comportement thixotrope des empois d'amidon est caractérisé en fonction de la température de chauffage: de 100 à 136°C. Les propriétés d'écoulement sont mesurées à 60°C, à l'aide d'un viscosimètre à contrainte imposée (Carrimed CS 100). La surface de thixotropie varie avec la température de chauffage des solutions. L'amidon de maïs natif présente une surface de thixotropie maximale (100 Pa) pour un traitement thermique de 115°C. Celle de l'amidon de maïs cireux est minimale (28 Pa) et diminue avec l'augmentation de la température de chauffage.

### **INTRODUCTION**

Dans la mise en oeuvre de produits agro-alimentaires, on a souvent recours à des agents épaississants et gélifiants qui confèrent à ces systèmes des propriétés rhéologiques complexes, se manifestant souvent par la présence d'un seuil d'écoulement et un caractère thixotrope. L'étude du comportement thixotrope présente un grand intérêt tant du point de vue de l'appréciation organoleptique, que du point de vue de l'estimation de la viscosité au cours de la fabrication.

L'amidon de maïs (natif ou cireux) joue le rôle d'un agent de texture dans de nombreux fluides alimentaires du fait de ses propriétés épaississantes et gélifiantes. Des études montrent qu'il n'est thixotrope qu'au premier cycle de mesure (DOUBLIER, 1981), mais peu d'études ont été menées à des températures supérieures à 95°C.

L'objet de cette étude est d'évaluer le comportement thixotrope de l'amidon de maïs natif et cireux, chauffé au cours de l'empesage à des températures de 100 à 136°C.

### **MATERIEL ET METHODE**

L'amidon de maïs natif est fourni par SIGMA (réf. 90-05-25-8, lot 89F0965), l'amidon de maïs cireux (Waxilys 100) par la société ROQUETTE Frères (Lestrem). Les empois ont été préparés dans un autoclave à des températures comprises entre 100 et

136°C pendant 30 minutes. Les propriétés d'écoulement sont étudiées à 60°C (DOUBLIER *et al.*, 1987) 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 60°C. Des cycles de montées et descentes linéaires et logarithmiques en contrainte servent à mettre en évidence les boucles d'hystérésis et les paramètres rhéologiques.

## RESULTATS ET DISCUSSION

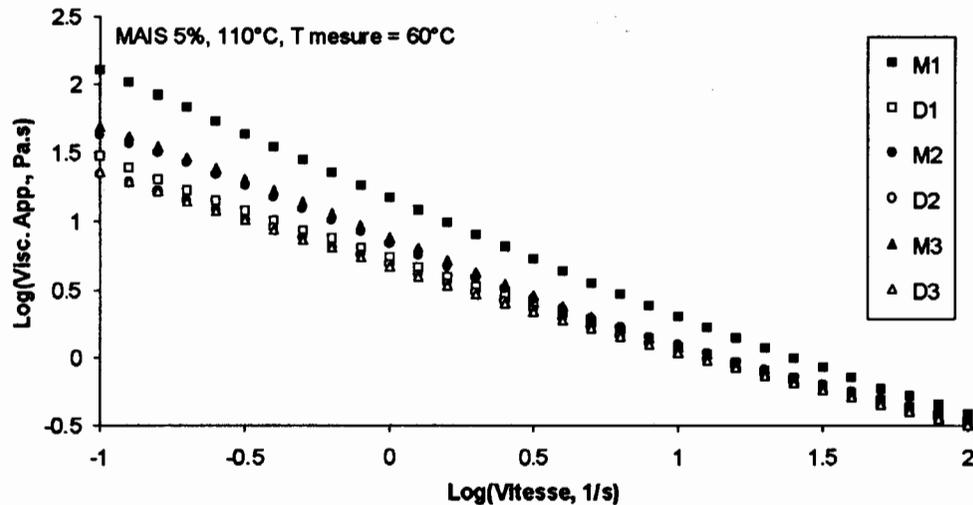


Fig. 1: Evolution du logarithme de la viscosité apparente à 60°C, pour un empois d'amidon chauffé à 110°C pendant 30 minutes, en fonction du logarithme de la vitesse de cisaillement pour les trois premiers cycles de montées (M) et descentes (D) de la vitesse de cisaillement.

Les empois d'amidon à 60°C sont caractérisés par des courbes d'écoulement (Fig. 1) typiques pour des produits rhéofluidifiants. Ces courbes montrent une sensibilité au cisaillement prononcée souvent référée comme la thixotropie (DOUBLIER, 1981, 1987; EVANS et HAISMAN, 1979; WONG et LELIEVRE, 1982). La courbe d'écoulement peut être modélisée à l'aide de la loi en puissance:

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

avec:  $\eta_a$  = viscosité apparente en Pa.s,  $n$  = indice de structure ou de comportement,  $\dot{\gamma}$  = vitesse de cisaillement en  $s^{-1}$ ,  $K$  = indice de consistance en  $Pa.s^n$ . La valeur numérique de ( $K$ ) est équivalente à une viscosité apparente ( $\eta_1$ ) pour une vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma} = 1 s^{-1}$ .

On observe une diminution du niveau de ( $\eta_1$  ou  $K$ ) avec l'augmentation de la température du traitement thermique de l'amidon (Fig. 2, 3). Cette tendance peut être représentée par une équation d'Andrade:

$$\text{Log}(\eta_1 \text{ ou } K) = A + E / RT \quad (2)$$

avec:  $A = \text{Log}(\eta_1 \text{ ou } K)$  pour  $T = \text{infini}$ ,  $E$  = énergie d'activation en  $J.mol^{-1}$ ,  $R = 8,314 J.mol^{-1} . K^{-1}$ ,  $T$  = température absolue (K).

Typiquement pour des produits partiellement structurés, on observe une dispersion relativement importante des résultats expérimentaux (Fig. 2, 3, 4). Pour diminuer les effets de cette dispersion, nous avons effectué 22 préparations d'empois d'amidon chauffés à différentes températures et calculé les coefficients ( $K$ ), ( $n$ ), ( $A$ ) et ( $E$ ) par la méthode des

moindres carrés appliquée aux écarts.

Les valeurs des coefficients A et E de l'équation (2) sont données dans les figures 2 et 3. On peut distinguer une différence significative entre le premier et le deuxième cycle de la montée de la vitesse de cisaillement (Fig. 2). Par contre, pour la descente de la vitesse de cisaillement (Fig. 3), les résultats obtenus pour les trois premiers cycles de cisaillement sont les mêmes (dans les limites de l'erreur expérimentale).

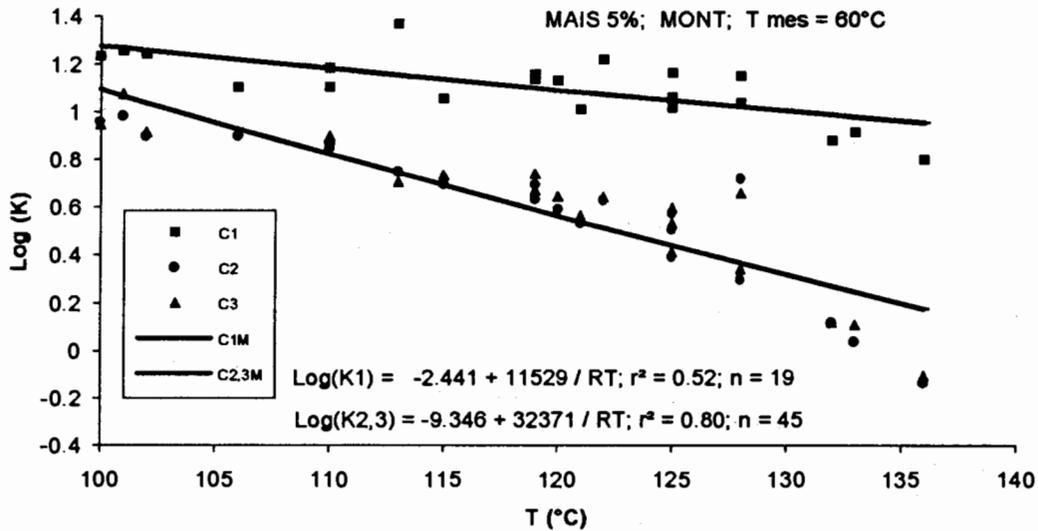


Fig. 2: Evolution du logarithme de l'indice de consistance (K) à 60°C en fonction de la température de chauffage des empois d'amidon pour les trois premiers cycles de montée de la vitesse de cisaillement (C1, C2, C3). Les lignes continues dessinent l'évolution du Log(K) d'après les équations présentées dans la figure.

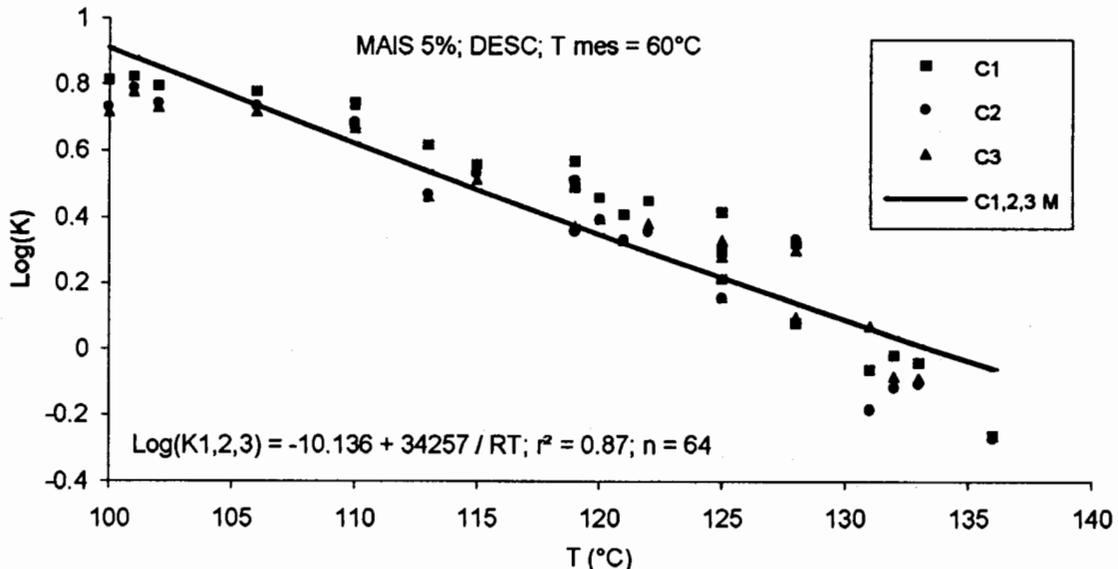


Fig. 3: Evolution du logarithme de l'indice de consistance (K) à 60°C en fonction de la température de chauffage des empois d'amidon pour les trois premiers cycles de descente de la vitesse de cisaillement (C1, C2, C3). La ligne continue dessine l'évolution du Log(K) d'après l'équation présentée dans la figure.

Pour une teneur en amidon constante (5%), la tendance à la diminution de la viscosité apparente avec l'augmentation de la température d'empesage est probablement due à une diminution du niveau d'agrégation des molécules d'amylose et d'amylopectine. L'énergie d'activation est estimée à 12 et 33 kJ/mol respectivement pour le premier et les deuxième et troisième cycles de cisaillement. Cette énergie est relativement importante. Elle correspondrait à l'énergie nécessaire à la destruction des grains d'amidon, l'hydratation et la resolubilisation de l'amylose et de l'amylopectine au cours de l'empesage.

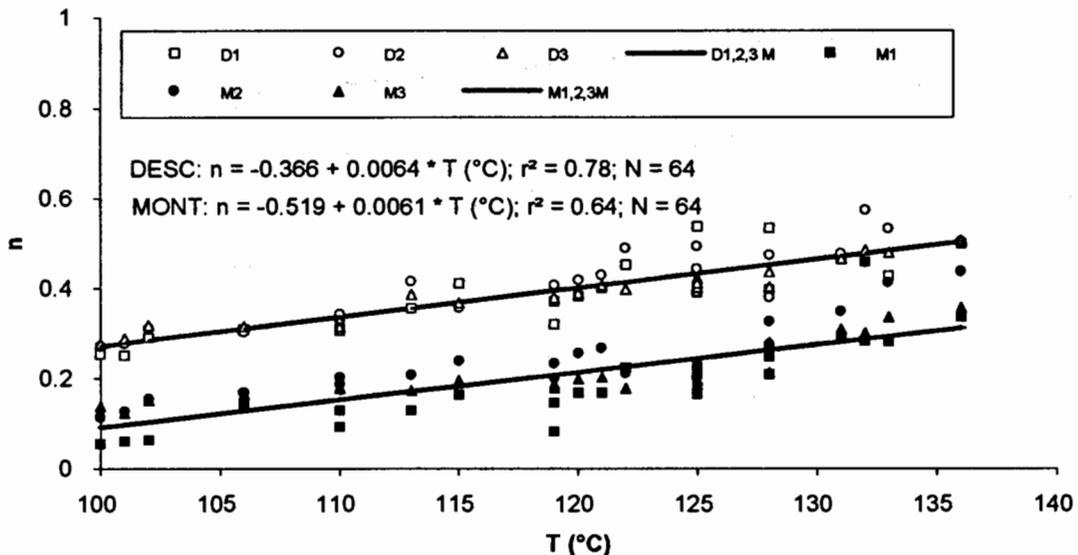


Fig. 4: Evolution de l'indice de comportement ( $n$ ) de l'équation (1) à 60°C, en fonction de la température de chauffage des empois d'amidon pour les trois premiers cycles de montée (M) et de descente (D) de la vitesse de cisaillement. Les lignes continues dessinent l'évolution de ( $n$ ) d'après les équations présentées dans la figure.

L'indice de comportement ( $n$ ) de l'équation (1) augmente légèrement avec la température de chauffage des empois d'amidon (Fig. 4). Cette augmentation est identique pour la montée et la descente de la vitesse de cisaillement. Typiquement pour des produits thixotropes, une différence systématique, importante (de 0,16) existe entre la valeur de l'indice ( $n$ ) pour la descente et pour la montée de la vitesse de cisaillement. Le niveau de l'indice ( $n$ ) pour des empois chauffés à 100°C pendant 30 minutes est très faible ( $< 0,1$  pour la montée et  $< 0,3$  pour la descente). Ceci indique une forte structuration des empois à 60°C. Avec l'augmentation de la température de chauffage des empois, la destruction des grains d'amidon et la libération de l'amylose, provoquent donc une importante destructuration, qui se traduit par une augmentation de l'indice ( $n$ ).

A partir des équations (1) et (2) et des valeurs de ( $K$ ), ( $n$ ), ( $A$ ) et ( $E$ ) obtenues par la méthode des moindres carrés des écarts, nous avons modélisé l'évolution de la viscosité apparente des empois à 60°C en fonction de la vitesse de cisaillement et de la température de chauffage des empois pour les trois premiers cycles de cisaillement (Fig. 5, 6, 7). Pour une température donnée, nous avons calculé les surfaces (viscosité apparente \* vitesse de cisaillement) par intégration des courbes modèles de la viscosité apparente pour la gamme de la vitesse de cisaillement comprise entre 0.1 et 100 s<sup>-1</sup>. La surface de thixotropie est évaluée par la différence des surfaces entre les courbes de montée et de descente.

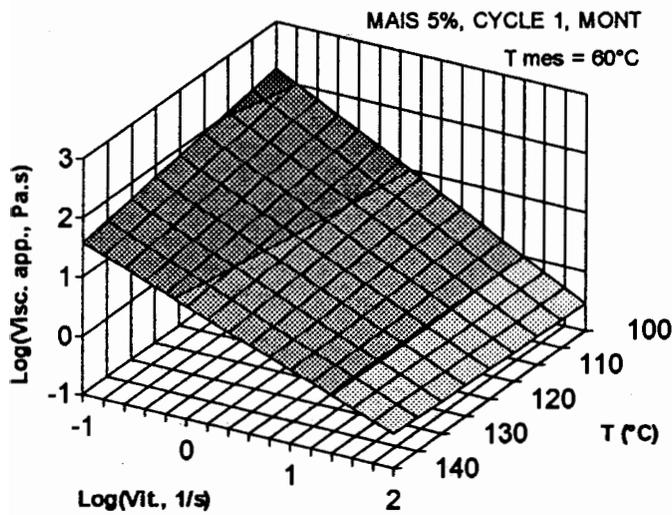


Fig. 5: Evolution du logarithme de la viscosité apparente à 60°C en fonction du logarithme de la vitesse de cisaillement et de la température de chauffage des empois d'amidon de maïs pour le premier cycle de montée de la vitesse de cisaillement. Les coordonnées de la surface sont calculées à partir des équations (1) et (2) et des valeurs de  $(K)$  et  $(n)$  présentées dans les figures 2, 3 et 4.

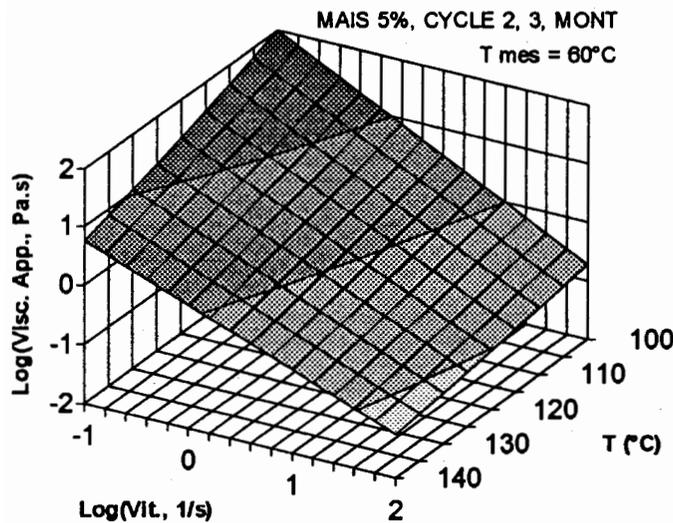


Fig. 6: Evolution du logarithme de la viscosité apparente à 60°C en fonction du logarithme de la vitesse de cisaillement et de la température de chauffage des empois d'amidon de maïs pour les deuxième et troisième cycles de montée de la vitesse de cisaillement. Les coordonnées de la surface sont calculées à partir des équations (1) et (2) et des valeurs de  $(K)$  et  $(n)$  présentées dans les figures 2, 3 et 4.

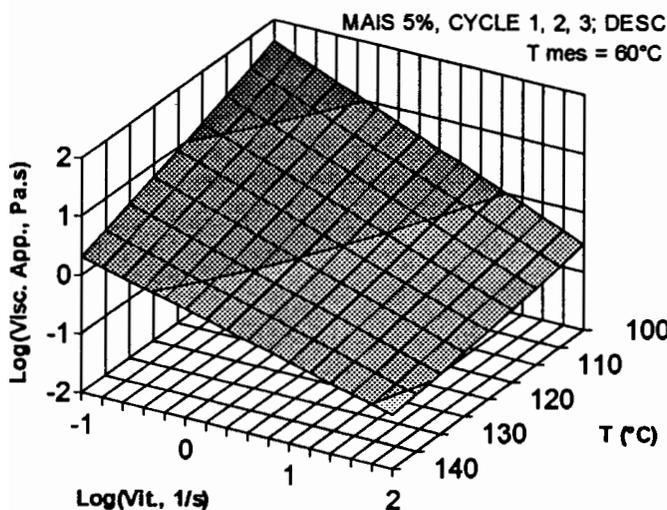


Fig. 7: Evolution du logarithme de la viscosité apparente à 60°C en fonction du logarithme de la vitesse de cisaillement et de la température de chauffage des empois d'amidon de maïs pour les trois premiers cycles de la descente de la vitesse de cisaillement. Les coordonnées de la surface sont calculées à partir des équations (1) et (2) et des valeurs de  $(K)$  et  $(n)$  présentées dans les figures 2, 3 et 4.

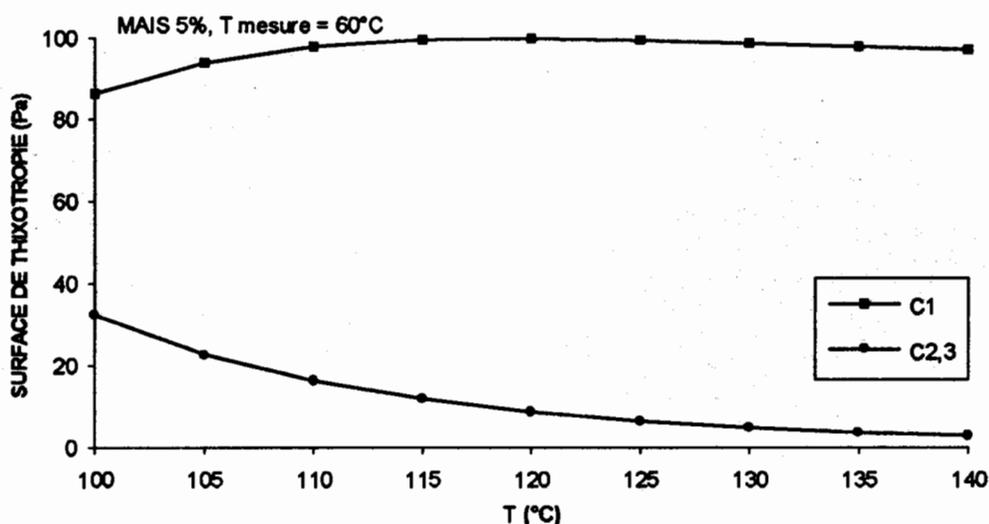


Fig. 8 : Evolution de la surface de thixotropie des empois d'amidon de maïs natif à 60°C, en fonction de la température d'empesage, pour les trois premiers cycles de cisaillement (C1, C2 et C3) entre 0,1 et 100 s<sup>-1</sup>. La surface de thixotropie a été calculée à partir de courbes de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement.

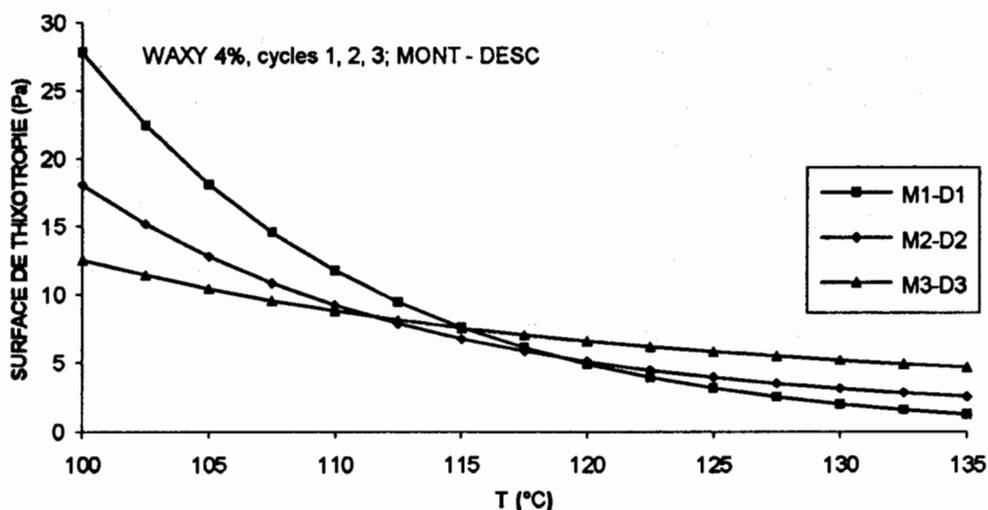


Fig. 9: Evolution de la surface de thixotropie des empois d'amidon de maïs waxy à 60°C, en fonction de la température d'empesage, pour les trois premiers cycles de cisaillement entre 0,01 et 100 s<sup>-1</sup>. La surface de thixotropie a été calculée à partir de courbes de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement.

Pour l'amidon de maïs à 5%, la surface de thixotropie au premier cycle de cisaillement, augmente de 86 Pa, pour une température d'empesage de 100°C, jusqu'à 100 Pa pour 115 à 120°C (Fig. 8). Elle diminue ensuite progressivement. Aux deuxième et troisième cycles de cisaillement la surface de thixotropie est 3 à 5 fois plus faible qu'au premier. Ceci montre la fragilité de la structure de l'amidon et une faible vitesse pour sa reconstitution à 60°C. Par rapport à la surface des courbes de montée, la surface de thixotropie représente 50 à 80% au premier cycle et 15 à 30% aux deuxième et troisième cycles. Ceci confirme l'importance de propriétés thixotropes des empois d'amidon.

La surface de thixotropie d'amidon waxy diminue continuellement avec

l'augmentation de la température d'empesage (Fig. 9). Seulement, à faible température d'empesage (100 - 110°C), elle est plus importante au premier cycle qu'au deuxième et au troisième. Par rapport à l'amidon de maïs natif au premier cycle de cisaillement, la thixotropie de l'amidon waxy est beaucoup moins importante. Ceci confirme la faible structuration et une faible sensibilité au cisaillement des empois d'amidon waxy.

La thixotropie peut être provoquée par un début de rétrogradation d'amylose au cours du refroidissement entre la température d'empesage et la température de mesure (60°C). Ce phénomène a été observé pour l'amidon de maïs natif à partir de 80 - 85°C (KOROLCZUK *et al.*, 1992; BRETON *et al.*, 1993). Par contre la rétrogradation de l'amylopectine, le principal composant de l'amidon waxy, est très lente et n'est observée qu'à partir de 60°C (KOROLCZUK *et al.*, 1992; BRETON *et al.*, 1993). En absence de rétrogradation dans les empois d'amidon waxy, on observe donc un niveau bas de thixotropie et sa diminution avec l'augmentation de la température. Ceci reflète un faible niveau d'agrégation des molécules d'amylopectine et son décroissement avec l'augmentation de la température d'empesage.

## CONCLUSION

Des empois d'amidon de maïs présentent d'importantes propriétés thixotropes. Ces propriétés sont influencées par le type d'amidon (natif ou waxy), sa concentration et par la température d'empesage. Les modèles mis en oeuvre devront aider l'industriel à dimensionner les échangeurs de chaleur traitant les fluides de formulation complexe (type crème dessert), afin d'obtenir un produit de texture identique quel que soit le site de production.

## BIBLIOGRAPHIE

- 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 gelification. *TIFAN* 6, 123-130 (1993)
- DOUBLIER J.L., Rheological studies on starch - Flow behaviour of wheat starch pastes, *Starch*, 33, 12, 415-420 (1981)
- DOUBLIER J.L., A rheological comparison of wheat, maize, faba bean and smooth pea starches, *J. Cereal Sci.*, 5, 247-262 (1987)
- DOUBLIER J.L., G. LLAMAS, M. LE MEUR, A rheological investigation of starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydr. Polym.*, 7, 251-275 (1987)
- EVANS I.D., D.R. HAISMAN, Rheology of gelatinised starch suspensions, *J. Text. Stud.*, 10, 347-370 (1979)
- KOROLCZUK J., C. BAERT, J.L. DOUBLIER, J.F. MAINGONNAT, Propriétés d'écoulement d'amidon de maïs en cours d'empesage et de rétrogradation sous cisaillement. *TIFAN* 5, 181-186 (1992)
- WONG R.B.K., J. LELIEVRE, Rheological characteristics of wheat starch pastes measured under steady shear conditions, *J. Applied Polym. Sci.*, 27, 1433-1440 (1982)

l'augmentation de la température d'empesage (Fig. 9). Seulement, à faible température d'empesage (100 - 110°C), elle est plus importante au premier cycle qu'au deuxième et au troisième. Par rapport à l'amidon de maïs natif au premier cycle de cisaillement, la thixotropie de l'amidon waxy est beaucoup moins importante. Ceci confirme la faible structuration et une faible sensibilité au cisaillement des empois d'amidon waxy.

La thixotropie peut être provoquée par un début de rétrogradation d'amylose au cours du refroidissement entre la température d'empesage et la température de mesure (60°C). Ce phénomène a été observé pour l'amidon de maïs natif à partir de 80 - 85°C (KOROLCZUK *et al.*, 1992; BRETON *et al.*, 1993). Par contre la rétrogradation de l'amylopectine, le principal composant de l'amidon waxy, est très lente et n'est observée qu'à partir de 60°C (KOROLCZUK *et al.*, 1992; BRETON *et al.*, 1993). En absence de rétrogradation dans les empois d'amidon waxy, on observe donc un niveau bas de thixotropie et sa diminution avec l'augmentation de la température. Ceci reflète un faible niveau d'agrégation des molécules d'amylopectine et son décroissement avec l'augmentation de la température d'empesage.

### CONCLUSION

Des empois d'amidon de maïs présentent d'importantes propriétés thixotropes. Ces propriétés sont influencées par le type d'amidon (natif ou waxy), sa concentration et par la température d'empesage. Les modèles mis en oeuvre devront aider l'industriel à dimensionner les échangeurs de chaleur traitant les fluides de formulation complexe (type crème dessert), afin d'obtenir un produit de texture identique quel que soit le site de production.

### BIBLIOGRAPHIE

- 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)
- DOUBLIER J.L., Rheological studies on starch - Flow behaviour of wheat starch pastes, *Starch*, 33, 12, 415-420 (1981)
- DOUBLIER J.L., A rheological comparison of wheat, maize, faba bean and smooth pea starches, *J. Cereal Sci.*, 5, 247-262 (1987)
- DOUBLIER J.L., G. LLAMAS, M. LE MEUR, A rheological investigation of starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydr. Polym.*, 7, 251-275 (1987)
- EVANS I.D., D.R. HAISMAN, Rheology of gelatinised starch suspensions, *J. Text. Stud.*, 10, 347-370 (1979)
- KOROLCZUK J., C. BAERT, J.L. DOUBLIER, J.F. MAINGONNAT, Propriétés d'écoulement d'amidon de maïs en cours d'empesage et de rétrogradation sous cisaillement. *TIFAN* 5, 181-186 (1992)
- WONG R.B.K., J. LELIEVRE, Rheological characteristics of wheat starch pastes measured under steady shear conditions, *J. Applied Polym. Sci.*, 27, 1433-1440 (1982)

## MATRICES SEMI-SOLIDES DE PEG ET THIXOTROPIE

---

C. ORTIGOSA

556, avenue Louis Ravas, 6 b  
34080 MONTPELLIER

### RESUME

Dans le cadre de l'étude d'une formulation galénique, nous abordons les mélanges pseudo-binaires de PEG, composés d'un véhicule liquide, le PEG 300 et d'un épaississant solide, successivement les PEG 1500, 4000, 6000 et 20000. Nous constatons que le comportement rhéologique du PEG liquide peut être fortement modifié par l'addition de 5 % d'épaississant. Nous montrons que la forte viscosité d'une part et l'importante thixotropie d'autre part qui résultent de ces mélanges pseudo-binaires de PEG sont régies par une translation concomitante et opposée des températures de transition vitreuse respectives du PEG véhicule et du PEG épaississant.

### INTRODUCTION

La matrice semi-solide, MSS, résulte de l'incorporation dans une capsule dure de substance semi-solide ou pâteuse contenant un principe actif dissout ou dispersé (1). Cette forme galénique évite l'impact des variations des propriétés physico-chimiques des principes actifs sur les conditions de fabrication, telles que la granulométrie, l'électricité statique et l'humidité. La pharmacotechnie des MSS retient, essentiellement, deux critères de formulation liés à la forme pâteuse : la viscosité et l'étanchéité de la gélule. Pour atteindre ce but, nous avons fait appel aux polyéthylèneglycols, PEG, qui sont des substances auxiliaires pouvant être le véhicule et/ou l'agent épaississant (2).

#### 1 - Technologie des matrices semi-solides

La pharmacotechnie des MSS est similaire à celle utilisée dans la fabrication des suppositoires : coulage de la masse en fusion, dans des capsules dures jouant le rôle de moules, en respectant toutefois une température compatible avec l'intégrité de la gélule. L'absence de fuite est assurée par la prise en masse du mélange.

### 1. 1. Formulation

Neuf formulations différentes sont réalisées, leurs compositions centésimales sont données dans le tableau I.

Formule n°	Véhicule	Epaississant	Théophylline
1	PEG 300 (92 %)		100 mg (8 %)
2	PEG 1000 (92 %)		100 mg (8 %)
3	PEG 1500 (92 %)		100 mg (8 %)
4	PEG 4000 (92 %)		100 mg (8 %)
5	PEG 6000 (92 %)		100 mg (8 %)
6	PEG 300 (87 %)	PEG 1500 (5 %)	100 mg (8 %)
7	PEG 300 (87 %)	PEG 4000 (5 %)	100 mg (8 %)
8	PEG 300 (87 %)	PEG 6000 (5 %)	100 mg (8 %)
9	PEG 300 (87 %)	PEG 20000 (5 %)	100 mg (8 %)

TABLEAU I : Formulation des matrices semi-solides de théophylline à base de PEG

### 1. 2. Mode opératoire

A 9 g de théophylline, il est ajouté le véhicule, éventuellement additionné d'un épaississant. La masse est chauffée à l'aide d'un bain-marie, dont la température est supérieure de 10° C environ à celle du PEG possédant le plus haut point de fusion, et agitée à l'aide d'une baguette de verre. L'homogénéisation est ensuite effectuée à l'aide d'un agitateur de type Omni. Le mélange fondu est injecté à l'aide d'une seringue, dans des gélules de taille 0, translucides (ELANCO Qualicap). Le mélange se solidifie en se contractant à température ambiante.

### 2 - Mesure de la viscosité apparente et de la thixotropie

Après une maturation de 24 heures à température ambiante, la masse est coulée dans le godet de mesure thermostaté, après chauffage éventuel. Une demi-heure après, la mesure de la viscosité est réalisée à 37° C. Le viscosimètre utilisé est un ROTOVISKO HAAKE RV 12, thermostaté, piloté par un programmeur de vitesse PG 142 et couplé à une table traçante x-y-t. La courbe d'écoulement est enregistrée en faisant varier les vitesses de cisaillement dans un premier temps, de façon croissante de 2,34 s<sup>-1</sup> à 1198,01 s<sup>-1</sup> et dans un deuxième temps de façon décroissante de 1198,01 s<sup>-1</sup> à 2,34 s<sup>-1</sup>. La viscosité apparente,  $\eta$ , est le rapport entre la tension de cisaillement,  $\tau$ , à la vitesse de déformation,  $\dot{\gamma}$ , ici 1198,01 s<sup>-1</sup>. La thixotropie est évaluée par mesure de la boucle d'hystérésis.

## RESULTATS

### 1 - Rhéologie

Cette étude a pour but essentiel de mettre en évidence l'influence du type de PEG sur la faisabilité de la matrice semi-solide. Elle comporte plusieurs étapes : étude du comportement à l'écoulement, mise en évidence du phénomène de thixotropie, quantification de l'influence de la masse moléculaire des PEG sur les paramètres : viscosité apparente et thixotropie. L'aspect des rhéogrammes permet d'apprécier la réponse rhéologique de chaque mélange. Nous constatons que :

- les formules 1, 2 et 3 ont un comportement newtonien : courbe affine,

- les courbes des lots dont la masse moléculaire du PEG est supérieure à 1500 (formule 4 à 9) ont un comportement fluidifiant : concavité de la courbe. Ces mêmes formules sont thixotropes : présence d'une boucle d'hystérésis. Les valeurs expérimentales de viscosité sont données dans le tableau II en  $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ , à  $37^\circ\text{C}$ , pour un gradient de vitesse de  $1198,01\text{ s}^{-1}$  avec une incertitude de plus ou moins 2 %. Dans ce même tableau, les mesures de thixotropie sont évaluées en unité d'aire, avec une incertitude de plus ou moins 4 %.

Mélanges	n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Viscosité		43	43	46	97	124	77,3	99,8	154,5	138,5
Thixotropie		0	0	0	17060	26354	1179	7835	72447	99099

Tableau II : Viscosité apparente et thixotropie des différentes formules de PEG à  $37^\circ\text{C}$

L'analyse de ce tableau indique que les mélanges renfermant comme véhicule les PEG 300, 1000 et 1500 ont, à  $37^\circ\text{C}$ , sensiblement la même viscosité dynamique et ne présentent pas de phénomène de thixotropie, que les PEG de masse moléculaire supérieure à 1500 et les mélanges binaires ont, à  $37^\circ\text{C}$ , leur viscosité apparente et leur thixotropie qui s'accroissent soit avec la masse moléculaire du PEG véhicule, et d'autant plus rapidement que la masse moléculaire du PEG est élevée, soit avec la masse moléculaire du PEG épaississant ajouté, exception faite du mélange binaire PEG 300 + 5 % PEG 20 000 (formule 9), qui présente, paradoxalement, une viscosité plus faible que le mélange binaire PEG 300 + 5 % PEG 6000 (formule 8) associée à une très forte thixotropie. L'épaississant semble donc avoir une influence

considérable sur la viscosité apparente et sur la thixotropie des mélanges.

## 2 - Détermination des masses moléculaires des mélanges binaires

En admettant d'une part que l'adjonction du PEG épaississant ne modifie en rien la courbe de répartition du PEG véhicule et d'autre part que l'allure du diagramme de dispersion des variables permet de postuler l'existence d'une relation monotone entre la masse moléculaire et la viscosité. La détermination de la masse moléculaire inconnue d'un PEG binaire est obtenue à partir d'échantillons étalons de PEG de masse moléculaire moyenne connue, celle donnée par le fabricant. Le PEG 300 ne peut servir d'étalon en raison de sa structure liquide. L'équation d'étalonnage  $\eta = 0,0017 M.M. + 24,363$  associée à un coefficient de corrélation de 0,995, permet par la lecture de la viscosité d'un PEG binaire d'en déduire graphiquement sa masse moléculaire. Le tableau III en donne le résultat, les deux dernières sont obtenues par extrapolation.

Formule	PEG	$\eta = f(MM)$
6	300 + 1500	3100
7	300 + 4000	4500
8	300 + 6000	7500
9	300 + 20000	6700

Tableau III : Détermination des masses moléculaires des PEG binaires par viscosité = f(masse moléculaire)

Comment un très faible pourcentage d'un PEG solide peut-il modifier à ce point les caractéristiques d'un PEG liquide, en l'occurrence le PEG 300?.

## 3 - Etude du comportement rhéologique des formules 7, 8 et 9

Caractérisons le comportement singulier des mélanges binaires de PEG, plus précisément les formules 7, 8 et 9 à l'aide de la courbe représentant la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse de cisaillement ; la formule 6 trop fluide, sort du domaine solide. La figure 1 indique un comportement rhéologique non newtonien, avec une viscosité présentant un domaine rhéofluidifiant terminé par un plateau newtonien : la viscosité apparente des trois formulations est d'autant plus faible que le gradient de vitesse est grand ; toutefois, les viscosités apparentes des trois mélanges ne s'annulent pas mais tendent vers une viscosité limite de 95 m.Pa.s, valeur voisine du PEG 4000, à  $1198,08s^{-1}$ , dans nos conditions expérimentales. La diminution de la viscosité avec le cisaillement est importante puisque de l'ordre

d'environ 1300 m.Pa, lorsque le gradient de vitesse augmente de 37,4 à 1198 s<sup>-1</sup>.

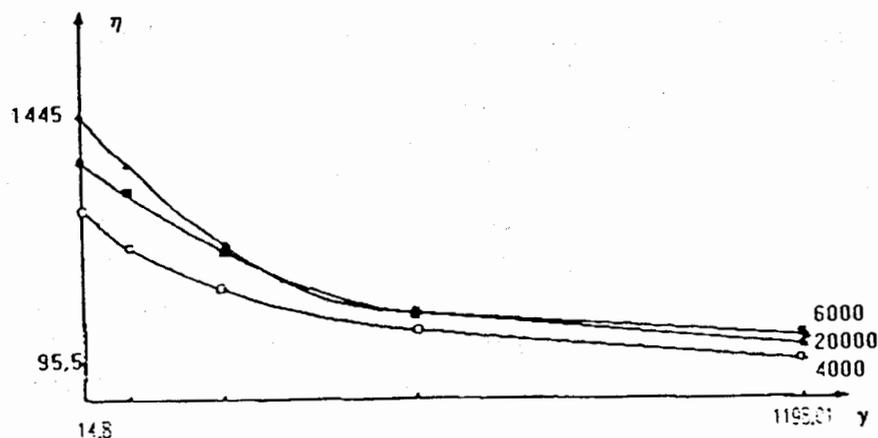


Figure 1 : viscosités apparentes en fonction de la vitesse de cisaillement et de la masse moléculaire de l'épaississant pour les formules 7, 8 et 9

Après l'étude de la cinétique de la viscosité des trois mélanges binaires, caractérisons les.

#### 4 - Loi en Puissance

Le comportement des mélanges binaires étant de type rhéofluidifiant, ils doivent donc obéir à une loi en Puissance. Nous obtenons, pour les formules étudiées, les trois équations suivantes :

- \* pour la formule 7 (PEG 300 + 5 % PEG 4000) :  $\eta = 11,22 \gamma^{0,58}$
- \* pour la formule 8 (PEG 300 + 5 % PEG 6000) :  $\eta = 11,48 \gamma^{0,65}$
- \* pour la formule 8 (PEG 300 + 5 % PEG 20000) :  $\eta = 3,63 \gamma^{0,92}$

Les mélanges binaires de PEG obéissent bien à la loi en Puissance : les indices de fluidité sont toujours inférieurs à 1.

#### 5 - Influence de l'épaississant sur le véhicule

Ce paramètre apparaît avoir un rôle prépondérant dans le comportement rhéologique des formulations. La relation d'Ostwald-de Waele-Nutting (3, 4), permet grâce à son exposant d'apprécier l'influence des PEG épaississants sur le PEG 300, véhicule. L'exposant dont le domaine de variation se situe entre 0,5 et 0,8, correspond à des chaînes macromoléculaires linéaires et flexibles. Cet exposant caractérise aussi l'aptitude des chaînes à prendre une configuration repliée et condensée (forme sphéroïdale) : plus celui-ci est faible, plus cette attitude est forte (5).

## 6 - Etude du comportement thixotrope des PEG

La thixotropie, étant une propriété thermodépendante, les PEG 300, 1000 et 1500 ne peuvent présenter de boucle d'hystérésis, à 37° C, car à cette température ce sont des liquides "parfaits". Par contre, la thixotropie du PEG 6000 est environ 1,5 fois plus importante que celle du PEG 4000 : elle évolue de la même manière que les masses moléculaires ; il en est de même pour l'accroissement concomitant de la viscosité. Ici aussi, cette conclusion ne se vérifie pas pour les PEG binaires. Pour ces derniers la viscosité présente avec la thixotropie une relation logarithmique.

## DISCUSSION

### 1 - La viscosité

L'addition de 5 % d'un épaississant à la formulation modifie profondément les caractères rhéologiques de la pâte. Ainsi si nous prenons comme référence la viscosité du PEG 300, nous constatons que la formule 6 a une viscosité multipliée par 1,8, que la formule 7 voit la sienne multipliée par 2,3, et enfin la viscosité de la formule 8 est multipliée par 3,6. Si nous prenons comme référence la viscosité du PEG véhicule qui sert d'épaississant dans les formules binaires, nous trouvons que la viscosité de la formule 6 est multipliée par 1,6 par rapport à la formule 3, celle de la formule 7 reste pratiquement égale à la viscosité de la formule 4 et, la formule 8 a une viscosité multipliée par 1,24 par rapport à la formule 5. Nous pouvons remarquer que le facteur 1,8 est donné à la fois par le rapport entre le mélange composé de 87 % de PEG 300 et de 5 % de PEG 1500 au PEG 300 à 92 %, et le rapport entre le mélange de 87 % de PEG 300 et de 5 % de PEG 1500 à 92 %. La viscosité des PEG binaires diffère notablement de celles des PEG seuls. Pour ces derniers, la viscosité varie presque proportionnellement à la masse moléculaire, alors que pour les PEG binaires, la viscosité apparente augmente plus vite que la masse moléculaire. Nous pensions avoir une relation affine entre la viscosité et la masse moléculaire du mélange binaire, or les résultats obtenus à l'aide de la droite d'étalonnage sont surprenants, car si la masse moléculaire du mélange dépend surtout de l'épaississant, elle ne peut cependant pas expliquer les masses moléculaires obtenues ; en effet on a ajouté respectivement à une quantité égale de solvant une même quantité d'épaississant et ceux-ci sont progressivement de masse moléculaire croissante. La structure zig-zag du PEG liquide ne semble plus être maintenue après adjonctions du PEG épaississant, cela entraîne une rigidification de la chaîne macromoléculaire, ce qui induit une

viscosité "hors norme". De plus, pour expliquer ces valeurs nous supposons que l'indice de polymolécularité de chaque mélange sont très différents entre eux : nos mélanges binaires de PEG sont des pseudo-binaires. La relation d'Ostwald donne les équations suivantes  $\eta = 0,25 M^{0,71}$  pour les PEG seuls et  $\eta = 0,14 M^{0,74}$  pour les mélanges. Les exposants indiquent que les chaînes des PEG binaires sont moins flexibles et moins étendues que celles des PEG seuls. Les PEG binaires semblent se situer au-dessus de la masse moléculaire critique,  $M_c$ , masse frontière entre le comportement pseudo-newtonien et le comportement non-newtonien. En-dessous de la masse critique, les PEG sont constitués de grains ordonnés répartis dans une configuration désordonnée, en pelote statistique. Au-dessus de la masse critique, les PEG binaires présentent un enchevêtrement de chaînes : la viscosité est d'autant plus grande que les enchevêtrements sont nombreux. Le facteur de viscosité dans les équations en puissance est identique seulement pour les formules 7 et 8, où les épaississants de ces formulations sont semblables. Par contre, le facteur viscosité de la formule 9, dont l'épaississant est le PEG 20000, est paradoxalement plus faible, environ trois fois plus petit. Nous pensons que cela est dû d'une part à l'effet de trempe subi par le mélange qui occasionne un état vitreux à la périphérie de la matrice et d'autre part à la petitesse des sphérolites, donc des enchevêtrements, au coeur de cette même matrice. C'est cette même taille des sphérolites qui expliquerait la faible viscosité de la formule 9 par rapport à la formule 8.

## 2 - La rhéofluidification

Les PEG résultant de réaction de polymérisation, qui sont des processus aléatoires, ont des chaînes de différentes longueurs. Le comportement fluidifiant, lors du cisaillement, de certains PEG s'explique classiquement comme suit : les longues chaînes de macromolécules des polymères s'alignent de plus en plus le long des droites de courant quand la contrainte tangentielle s'accroît. Ainsi, la viscosité apparente diminue quand l'orientation des macromolécules augmente. Enfin, quand les axes moléculaires principaux coïncident avec les droites de courant, la viscosité apparente atteint alors une valeur constante. Les PEG épaississants grâce à leurs longues chaînes modifient les propriétés viscoélastiques du mélange en agissant principalement sur la viscosité par l'augmentation de la masse entre enchevêtrements, ce qui conduit à une diminution de l'orientation des grandes chaînes, elles sont plus rigides. En outre, d'après la valeur limite obtenue lors de l'étude des formulations 7, 8 et 9 (figure 1) nous pouvons penser que la masse moléculaire critique est de quelque 4000 pour les PEG, à la température de 37° C. Ce PEG correspond donc à la longueur de chaînes minimale au-dessous de laquelle les

enchevêtrements macromoléculaires n'interviennent pas encore, à 37° C, dans l'écoulement. Nous avons vu lors de la loi en puissance, que le caractère rhéofluidifiant tend à diminuer lorsque la masse moléculaire de tous les polymères utilisés comme épaississant augmente.

### 3 - La thixotropie

Le rapport des masses moléculaires des PEG seuls est égal au rapport de leur thixotropie, soit 1,5. La formule 6, nous permet de constater que l'addition d'un épaississant provoque une légère thixotropie par rapport aux formules 1, 2 et 3, par contre la thixotropie du mélange dont l'épaississant est 4000 (formule 7) est environ la moitié moins que celle du PEG 4000, et surtout la thixotropie du mélange dont l'épaississant est 6000 (formule 8) est environ trois fois plus importante que le PEG 6000. Comment expliquer les comportements surprenants des formules 7 et 9 ? Les PEG présentent une polymolécularité en structure et en composition, entraînant un "large point de fusion". La plage de solidification des PEG en degré centigrade s'étendant de - 15° à - 10° pour le PEG 300, de 53° à 58° pour le PEG 4000 et de 55° à 60° pour le PEG 6000. En outre, sachant qu'un polymère est susceptible de cristalliser dans l'intervalle de température qui s'étend de 10° C au-dessous de son point de fusion,  $T_f$ , à 30° C au-dessus de sa température de transition vitreuse,  $T_g$ , celle-ci se situe aux environs de la plage 30° C - 40° C pour les PEG solides, de masse moléculaires voisines ou supérieures à la masse critique, nous pouvons admettre que la température de transition vitreuse est une réponse plausible à notre interrogation. En effet, chaque formulation selon sa distribution présentera, plus ou moins, une structure composite formée d'une juxtaposition de molécules en désordre (zones amorphes) et de zones structurées (sphérolites) où l'énergie stockée est maximale. La thixotropie étant due à l'évolution de la microstructure dans le temps, et les enchevêtrements des sphérolites pouvant être assimilés à des structures thixotropes, la thixotropie se manifestera lors du déroulement progressif des chaînes macromoléculaires repliées à l'intérieur des cristaux qui composent les sphérolites. A température inférieure à  $T_g$ , un segment de chaîne ne peut se déplacer sous l'effet d'une contrainte appliquée, car il fait partie d'une chaîne. Cependant, le déplacement sera possible lorsque la température aura atteint la plage de température dite de transition vitreuse, car celle-ci marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, passage qui correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaînes. Nous interpréterons les résultats comme suit : l'accroissement logarithmique de la thixotropie des mélanges pseudo-binaires, est dû à une translation

concomitante de la température de transition vitreuse qui caractérise chaque PEG. En effet, le PEG 300 a un effet plastifiant en s'insérant entre les chaînes du PEG épaississant, ce qui se traduit par une diminution du  $T_g$  du PEG épaississant. De même, les extrémités de chaînes, nombreuses chez les PEG liquides, sont diminuées par l'addition du PEG épaississant, et en conséquence le  $T_g$  du véhicule augmente. Nous aurons donc un glissement négatif du  $T_g$  du PEG épaississant et une translation positive du  $T_g$  du PEG véhicule. Cette translation se manifeste surtout pour la formule 8 ; elle est peu importante pour la formule 7, le PEG 4000 étant la masse critique, dans nos conditions expérimentales. D'après des résultats obtenus par ailleurs (6), nous pensons que la température de transition vitreuse des mélanges binaires est semblable à celle du PEG 1500, mais cela reste à confirmer par des travaux effectués à l'aide des techniques de dilatométrie ou d'analyse thermique différentielle.

#### CONCLUSION

Les PEG étant des polymères semi-cristallins, il est montré dans cette étude que le mélange pseudo-binaire composé d'un véhicule (87 % de PEG 300) et d'un épaississant (5 % du PEG 6000) à un comportement singulier. Il présente, tout à la fois, une forte viscosité, supérieure à celle du PEG pris comme épaississant, et une importante thixotropie, trois fois celle du PEG 6000. Cette propriété peut être mise à profit dans diverses technologies et en particulier en pharmacotechnie ; en effet une pâte qui à la suite d'une agitation, voit sa viscosité élevée évoluer vers une valeur limite significativement très inférieure, doit être facilement extrudée. Dans ces conditions la pâte atteint facilement la pompe volumétrique de dosage sans présenter une fluidité trop importante, ce qui évite une sédimentation du principe actif et n'entraîne pas de fuites, afin de respecter le dosage initial.

#### REFERENCES :

- 1 - Anonyme  
Les formulations en matrices semi-solides  
ELANCO-Qualicaps - 19-87
- 2 - Anonyme  
Polyglycols. Propriétés et domaines d'application des PEG  
Documentation HOECHST 1974

- 3- VAN WASER J.R., LYONS J.W., KIM K.Y., COLWELL J.L.  
Viscosity and flow measurements  
Interscience publishers, John Wiley and Sons, New-York,  
London 1963
- 4 - OSTWALD W., AVERBARCH R.  
Velocity function of viscosity of disperse systems  
Kolloid z, 38 p. 261, 1926
- 5 - CHAMPETIER G., MONNERIE L.  
Introduction à la chimie macromoléculaire  
Masson et Cie, éditeurs 1969
- 6 - ORTIGOSA Claude  
Matrices semi-solides : étude des paramètres intervenant sur la  
lyodisponibilité de la théophylline.  
Doctorat de l'Université de Montpellier I 1992

# "STRUCTURES INDUITES SOUS CISAILLEMENT DANS DES SOLUTIONS MICELLAIRES DE CTAB. INFLUENCE DU TEMPS ET DE CYCLES REPETITIFS"

CAPPELAERE E., CRESSELY R., DECRUPPE J.P., MAKHLOUFI R.

*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

Par des mesures rhéologiques, on met en évidence l'apparition et l'évolution de transitions de type isotrope/nématique (ou l'inverse) pour des solutions micellaires de CTAB soumises à des contraintes de cisaillement variables. Les résultats expérimentaux présentés ici montrent que le paramètre temps et l'effet de cycles répétitifs de balayage peuvent modifier de façon très importante les résultats obtenus.

## Abstract

Using rheological measurements, we show the emergence and evolution of isotropic/nematic (or vice versa) types of transitions in micellar solutions of CTAB undergoing variable shear stress. The experimental results presented herein show that time parameters and the effect of repetitive sweeping can modify the results in a very consequent way.

## 1 INTRODUCTION

Le comportement rhéologique de solutions semi-diluées ou concentrées de surfactant présente, dans certains cas, des analogies avec celui des solutions de polymères [1,2]. Mais ces solutions micellaires, souvent qualifiées de "polymères vivants", possèdent de par leur structure dynamique (les micelles pouvant se casser et se recombinaer) des caractéristiques particulières pour lesquelles le paramètre temps joue un rôle important. Leur comportement est conditionné par deux temps caractéristiques: un temps de reptation (comme pour les polymères ordinaires) et un temps de cassure lié à leur structure fluctuante. Il n'est donc pas surprenant que ces solutions soient thixotropes. Les solutions qui nous intéressent ici possèdent un temps de cassure très inférieur au temps de reptation ce qui leur confère un comportement de type maxwellien [3-5].

La structure des micelles et leur organisation dépendent de la nature, de la concentration en surfactant et en sel (si du sel est ajouté, ce qui est souvent le cas), de la température,...

Récemment [6-8] des expériences de rhéologie et de diffusion de neutrons en écoulement ont

montré que le cisaillement pouvait induire des modifications de structure pouvant conduire à l'apparition de transitions de type isotrope/nématique (I/N). Ces transitions sont confirmées par des visualisations optiques obtenues par biréfringence d'écoulement [9].

Dans ce travail expérimental on présente les résultats de mesures rhéologiques destinées à montrer en particulier l'influence du paramètre temps sur ces transitions. On s'intéressera tout particulièrement au comportement non-newtonien (non linéaire). Lors d'un travail précédent [10] on avait étudié des transitions de viscosité induites par le cisaillement et la température sur une solution de bromure de cethyltrimethylammonium (CTAB) 0.3 M/l en présence de sel KBr (bromure de potassium) 0.3 M/l (=système I). On complète l'étude de ce système dans de nouvelles situations et on s'intéresse ici à un système dont la concentration en surfactant est plus élevée que celle du système I: CTAB (0.6 M/l)+KBr (0.2 M/l) (=système II) et on montre la différence de comportement que présente un système préparé sans addition de sel: CTAB 0.6 M/l (=système III). Les influences du temps, du sens de balayage en température, de cycles répétitifs sont tout particulièrement étudiés.

## 2 METHODE EXPERIMENTALE

Nos expériences ont été réalisées avec des solutions aqueuses de CTAB avec ou sans sel KBr. Le CTAB et le KBr utilisés sont des produits commercialisés par Alpha Products et Johnson Matthey. Le domaine de concentration des solutions étudiées correspond au domaine où les micelles allongées sont enchevêtrées. La méthode de préparation des solutions est la même que celle utilisée dans un précédent travail. Les mesures rhéologiques ont été réalisées avec un rhéomètre à contraintes imposées (Carri-med CSL 100) et une cellule cône-plan (4cm/1°) qui nous a permis de travailler sur une plage de gradient de vitesse allant de  $1s^{-1}$  à  $2500s^{-1}$  environ. En dehors de toutes les expériences faisant intervenir "l'histoire" du cisaillement préalable, les résultats présentés ici ont été obtenus avec des solutions "fraîches" (renouvelées au début de chaque expérience). Après les expériences décrites ici, l'état de l'échantillon cisailé, observé visuellement, semblait identique à l'état de départ (transparent, pas de mousse,...).

## 3 RESULTATS ET DISCUSSION

Au cours de ce travail, la viscosité  $\eta$  est définie comme le quotient de la contrainte  $\tau(t)$  imposée par la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}(t)$  mesurée:  $\eta = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)}$ .

Pour une valeur donnée de la température, les courbes  $\eta(\dot{\gamma})$ , classiquement, présentent un premier domaine où  $\eta(\dot{\gamma})$  garde une valeur constante  $\eta_0$  qui correspond à la viscosité dite à gradient nul. Pour  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{c1}$  (deuxième domaine), en coordonnées ln-ln, on observe une décroissance linéaire de la viscosité caractérisée par une pente sensiblement égale à -1 qui implique que la contrainte

demeure pratiquement constante et égale à  $\tau_c$  dans ce domaine de  $\dot{\gamma}$ . Pour ces types de solutions micellaires, cette caractéristique expérimentale a déjà été signalée dans la littérature [11-13]. Des travaux théoriques [14,15] basés sur l'existence d'instabilités mécaniques de types "bandes de cisaillement" semblent justifier ces comportements. On peut signaler qu'à partir d'une seconde valeur critique  $\dot{\gamma}_{c2}$  assez élevée (de l'ordre de  $1000 \text{ s}^{-1}$ ), se produit une diminution de pente sur la courbe  $\ln \eta = f(\ln \dot{\gamma})$ . Cette évolution aux  $\dot{\gamma}$  élevés est parfaitement reproductible. Les résultats concernant ce troisième domaine de  $\dot{\gamma}$  seront présentés dans un travail ultérieur.

Sur la figure 1, pour le système II, nous avons représenté l'évolution de la viscosité  $\eta$  en fonction de la température pour différentes vitesses de balayage en température, la contrainte étant maintenue constante et égale à  $245 \text{ N/m}^2$ . Cette valeur de  $\tau$  correspond à une valeur de  $\dot{\gamma}$  située dans le deuxième domaine de viscosité.

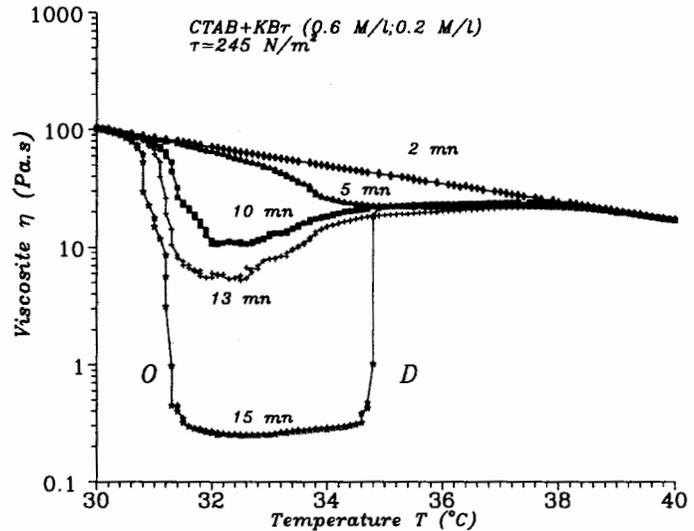


Figure 1

Toutes les courbes constituant le réseau représenté sur cette figure correspondent à des mesures faites sur des solutions "fraîches" (non-cisaillées au préalable). Lorsque le temps de balayage est suffisamment élevé (ex: 15mn) nous voyons apparaître deux transitions que nous avons déjà analysées [10] pour une solution de CTAB 0.3 M/l KBr 0.3 M/l (système I). La première transition O se produisant ici, pour ce système II, vers  $31^\circ\text{C}$  et se manifestant par une diminution importante de la viscosité (réduite d'un facteur supérieur à 200) correspond à la formation d'une structure ordonnée, probablement de type nématique, induite sous l'action du cisaillement. La seconde, D, se produisant ici vers  $35^\circ\text{C}$  et se manifestant par une remontée brutale de la viscosité, correspond essentiellement à l'action de la température qui induit la transition inverse nématique/isotrope (N/I). Lorsqu'on diminue le temps de balayage, on constate sur la figure 1 que ces deux transitions, ébauchées, finissent par disparaître complètement pour un temps de balayage en température de 2 minutes. Ces résultats sont très semblables à ceux observés pour le système I dans des situations similaires [10]. La disparition de ces transitions peut également être obtenue par une répétition du balayage en température, à contrainte fixée, sur une solution conservée entre plan et cône. La figure 2 montre l'évolution de la viscosité  $\eta$  en fonction de la

température pour le système I et des balayages en température successifs de 15mn. La contrainte  $\tau$  est maintenue constante et égale à  $118\text{N/m}^2$ . Il lui correspond un gradient situé dans le deuxième domaine de viscosité. Après chaque balayage la solution reste au repos pendant 4mn sous le cône de façon à ce que l'échantillon reprenne sa température initiale. Dès le deuxième balayage les transitions ont pratiquement disparu, le comportement devenant, avec une faible distorsion, du type loi d'Arrhénius. Si on démarre le balayage à une température située juste après la deuxième transition, D, (ici  $T = 36^\circ\text{C}$ ), on constate que les balayages successifs (jusqu'à 10 ici) réalisés chacun durant le même temps (15mn) ne déplacent les courbes d'évolution que très légèrement et régulièrement vers les viscosités plus fortes (fig.3).

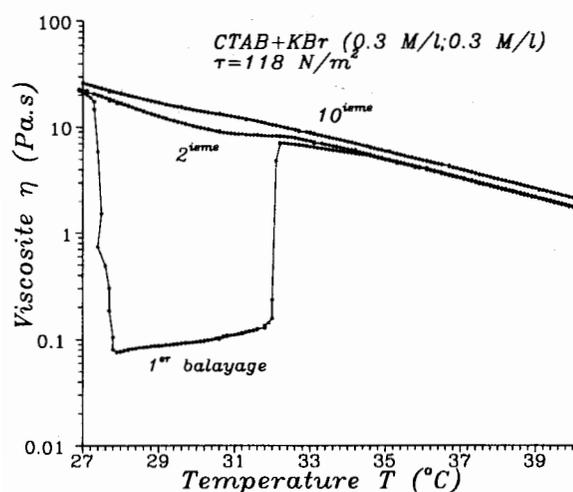


Figure 2

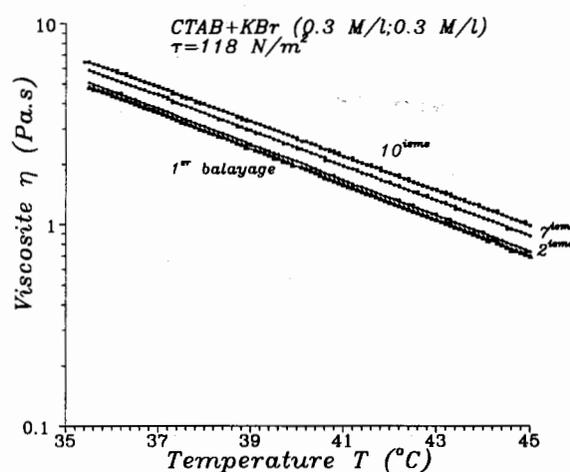


Figure 3

Le système III, sans sel, présente des évolutions différentes. Ce n'est statiquement que vers les concentrations de 0.7 M/l que le CTAB en solution présente une structure ordonnée (hexagonale) au repos. Pour nos solutions, à  $26^\circ\text{C}$  et pour une contrainte de  $\tau = 70\text{N/m}^2$ , la structure ordonnée apparaît presque immédiatement (la première transition O induite par l'écoulement n'est pas visible). Pour  $\tau = 25\text{N/m}^2$ , cette transition apparaît incomplètement.

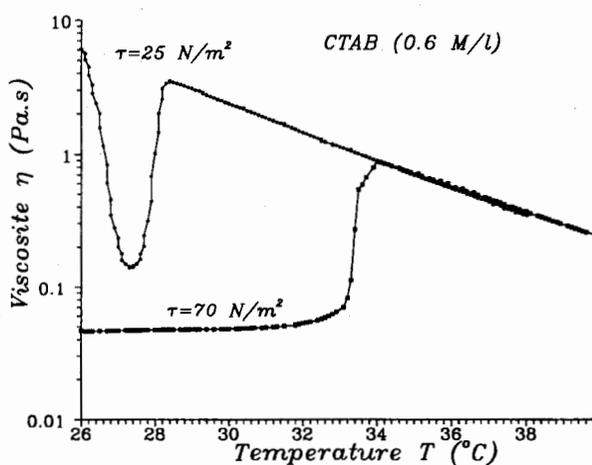


Figure 4

La figure 5 ci-dessous présente l'évolution de la viscosité du même système III en fonction de la

température pour des balayages en température successifs de 15mn. Lors du premier passage, de 26°C à 32°C la viscosité reste pratiquement constante et égale à environ 0.05 Pa.s. Vers 32°C a lieu une transition de phase D, la viscosité remontant à environ à 1 Pa.s. Sa valeur se trouve donc multipliée par un facteur de l'ordre de 20. Par la suite, les balayages successifs suivants font apparaître un décalage régulier des températures de transitions D vers des valeurs plus élevées.

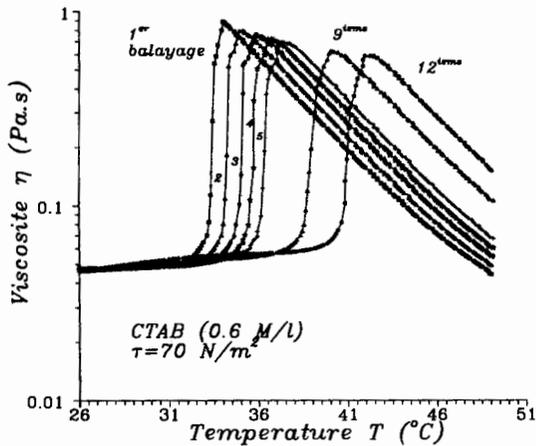


Figure 5

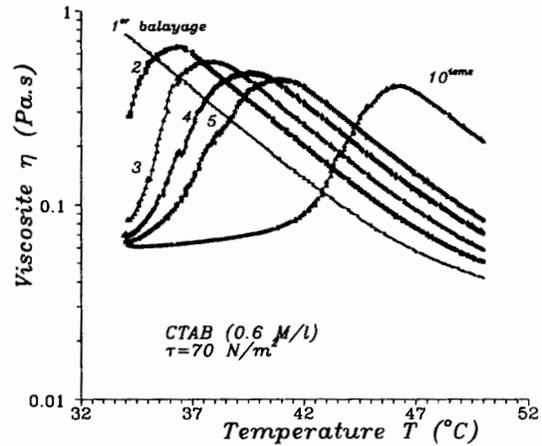


Figure 6

A contrainte donnée, la température est un facteur qui influence beaucoup le temps d'apparition de la phase cristalline. Ainsi lorsque le balayage en température du système III commence à  $T=34^{\circ}\text{C}$  (phase non orientée), on constate sur la figure 6 que lors du premier passage (courbe n°1), la viscosité décroît classiquement en fonction de la température (pas de transition). Mais au fur et à mesure que le nombre de balayages croît, il y a apparition d'une transition de phase. Celle-ci étant plus nette au bout du dixième balayage. La 10<sup>ième</sup> représente l'évolution de la viscosité de la solution ayant été le plus longtemps cisailée (150 mn sous  $\tau = 70\text{N/m}^2$ ). Cette constatation nous conduit à étudier la viscosité  $\eta$  du système III en fonction du temps de cisaillement à une contrainte fixe  $\tau = 70\text{N/m}^2$  pour différentes températures fixées. Nous constatons sur la figure 7 qu'en dessous d'une température de l'ordre de ( $32.5^{\circ}\text{C}$ ), la solution tend relativement rapidement vers un état stable dont la viscosité est de l'ordre de 0.05 Pa.s. Au dessus de cette température, la figure 8 montre que pour des temps beaucoup plus longs la solution tend vers le même état (ce que ne montrerait pas la fig.7). Ce comportement transitoire est en accord avec les résultats de la figure 6. Nous nous apercevons que la chute de viscosité observée sur la figure 8 pour les températures  $T=33^{\circ}\text{C}$ ,  $T=34^{\circ}\text{C}$  et  $T=35^{\circ}\text{C}$  est due à l'application d'une contrainte pendant une durée  $t_{min}$ .

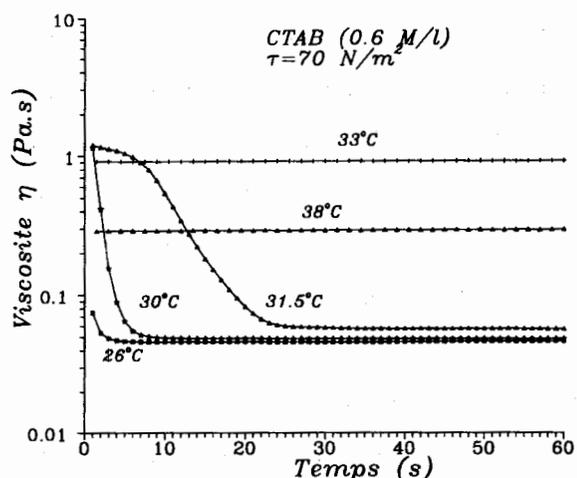


Figure 7

Cette durée dépend également de la contrainte de cisaillement appliquée. Cette dernière influence apparaît clairement sur la figure 9. Elle montre l'apparition d'une structure induite à la température  $T=26^{\circ}\text{C}$  pour différentes contraintes de cisaillement  $\tau$  appliquées. On peut remarquer que pour  $\tau = 70\text{N/m}^2$ , en conformité avec la figure 4, le régime transitoire n'apparaît pratiquement plus (avec notre échelle de temps), masquant ainsi l'apparition de la transition O.

La figure 10 montre enfin que des mesures de viscosité effectuées pour des temps de balayage en contrainte différents (5mn, 30mn, 60mn) donnent des résultats pouvant différer de façon très sensible avec ceux obtenus à l'équilibre. Pour obtenir ces valeurs à l'équilibre, au voisinage de la contrainte critique  $\tau_c$ , des temps de l'ordre de l'heure sont nécessaires alors que dans la partie newtonienne l'équilibre est atteint très rapidement.

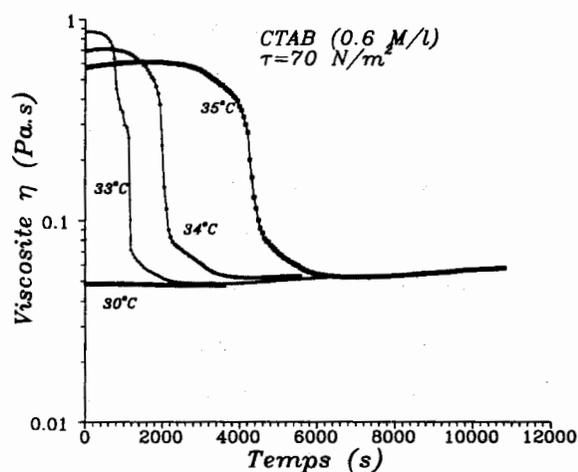


Figure 8

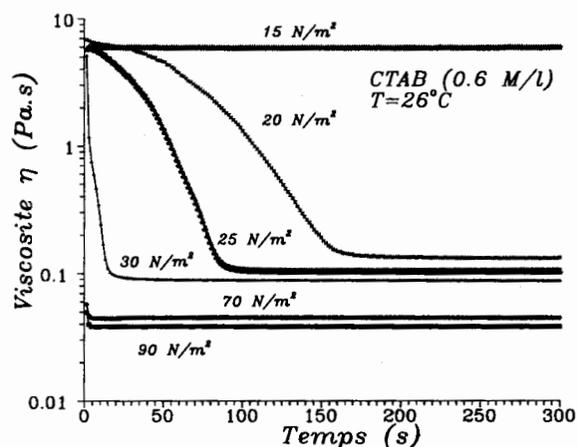


Figure 9

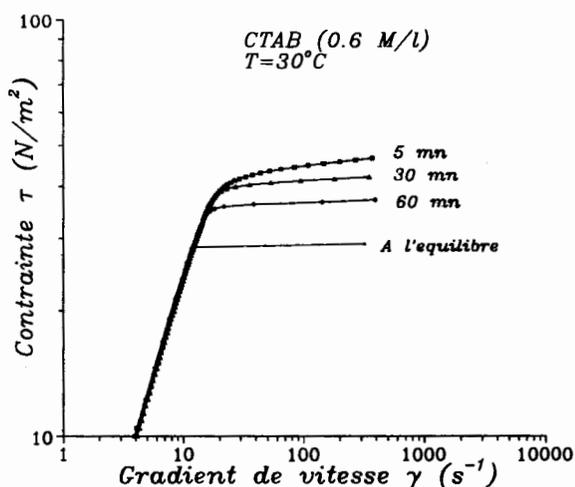


Figure 10

L'ensemble des résultats présentés précédemment montre que les comportements rhéologiques des solutions de type I, II et III sont très sensibles au paramètre temps et à l'histoire du cisaillement préalable. Les deux dernières figures 10 et 11 mettent en évidence l'influence d'un balayage croissant et décroissant en température sur les systèmes I et III. Des phénomènes d'hystérésis apparaissent. Le décalage des courbes est considérablement plus marqué dans le cas du système I contenant du sel. Il est bien connu que la présence de sel, comme l'augmentation de la concentration en surfactant favorisent la croissance micellaire. Pour les deux systèmes étudiés ici, l'effet du sel ajouté à un système ou de la concentration augmentée en CTAB dans l'autre ne conduisent pas au même résultat, manifestant ici aussi une différence de structure marquée entre les deux solutions.

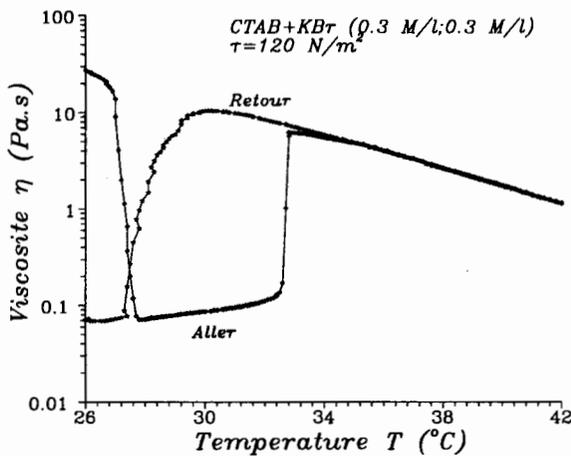


Figure 11

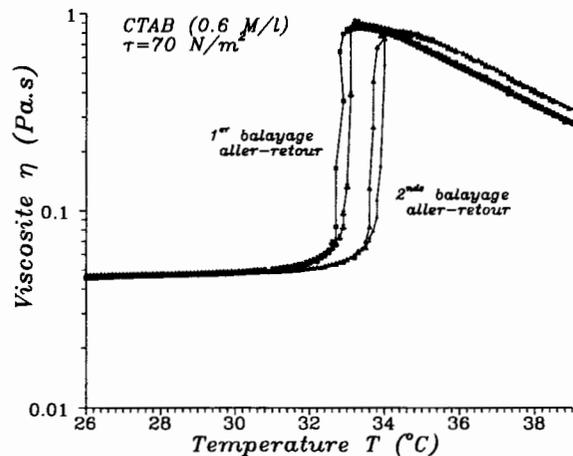


Figure 12

#### 4 CONCLUSION

Au cours de ce travail expérimental nous avons mis en évidence certaines caractéristiques de transitions désordre/ordre (ou l'inverse) pouvant être induites sous écoulement de cisaillement dans diverses solutions micellaires de CTAB avec ou sans sel. Les courbes présentées ici ne montrent que quelques exemples de comportements qui peuvent être complexes. Nous avons vu que les modifications de la structure interne des solutions étudiées ici dépendent aussi bien de la contrainte de cisaillement que de sa durée ainsi que de la température. Les études systématiques de la contrainte seuil  $\tau_c$  et de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}_{c1}$  en fonction de paramètres comme les concentrations en surfactant ou en sel, la température,... restent à faire. Pour que les transitions se produisent, les solutions doivent être soumises à des cisaillements suffisamment importants pendant des temps qui peuvent être longs (de l'ordre de l'heure par

exemple). La température y joue un rôle déterminant. Le temps est un paramètre fondamental dans l'étude de ces transitions. Il est important de préciser si les mesures sont faites à l'équilibre ou pas. Les précisaillements et les cycles répétitifs peuvent également modifier de façon très sensible l'évolution des phénomènes. Certains points restent encore à préciser et des mesures de biréfringence d'écoulement sur ces solutions sont en cours au laboratoire de façon à essayer d'expliquer de façon satisfaisante l'ensemble des évolutions rencontrées.

## 5 REFERENCES

- [1] CATES M.E. et CANDAU S.J. *J. Phys. Condens. Matter* **2**, (1990), 6869.
- [2] REHAGE H. et HOFFMANN H. *Mol. Phys.* **74**, (1991), 933.
- [3] KERN F., ZANA R. et CANDAU S.J. *Langmuir* **7**, (1991), 1344.
- [4] BERRET J.F., APPEL J. et PORTE G. *langmuir* **9**, (1993), 2851.
- [5] KHATORY A., LEQUEUX F., POUSSE A., et ROUX D., *Langmuir* **9**, (1993), 1456.
- [6] SCHMITT V., LEQUEUX F., POUSSE A., ROUX D.C., *Langmuir* **10**, (1994), 955.
- [7] BERRET J.F., ROUX D.C., PORTE G., LINDNER P., *Europhys Lett* **25**, (1994), 521.
- [8] BERRET J.F., ROUX D., et PORTE G., *J. Phys. II. France*, **4**, (1994), 1261.
- [9] DECRUPPE J.P., CRESSELY R., MAKHLOUFI R., CAPPELAERE E., soumise à publication.
- [10] CAPPELAERE E., CRESSELY R., MAKHLOUFI R., DECRUPPE J.P., *Rheologica Acta* **33**, (1994) sous presse.
- [11] SHIKATA T., HIRATA H., TAKATORI E., et OASAKI K., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **28**(1988), 171.
- [12] HOFFMANN H., HOFFMANN S., RAUSCHER A. et KALUS J. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **84**, (1991), 24.
- [13] MAKHLOUFI R., CRESSELY R., *Colloid Polym Sci* **270**, (1992), 1035.
- [14] CATES M.E. *J. Phys. Chem.* **94**, (1990), 371.
- [15] SPENDLEY N.A., CATES M.E., et MACLEISH T.C.B. *Phys. Rev. Lettr.* **71**, (1993), 939.

## INFLUENCE DU PRÉCISAILLEMENT SUR LES PROPRIÉTÉS RHEOLOGIQUES DE SOLUTIONS DE POLYACRYLAMIDE

F.Y. Lewandowski, D. Dupuis

LPMT (Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles) URA CNRS 1303  
11 rue Alfred Werner F-68093 MULHOUSE  
Tel. 89.59.63.20 Télécopie 89.59.63.39

### RESUME

L'étude des propriétés rhéologiques de solutions semi-diluées de polyacrylamide partiellement hydrolysé dans des mélanges de glycérol et d'eau fait apparaître des phénomènes fonction du temps. On examine plus particulièrement l'influence d'un précisaillement de durée variable à une contrainte donnée. Les résultats peuvent être interprétés en termes de cinétique de formation et de destruction partielle d'agrégats.

### ABSTRACT

The rheological properties of semi-dilute solutions of partially hydrolyzed polyacrylamide in glycerol/water mixtures displays time dependent phenomena. We study more precisely the influence of preshearing on the rheology of the solution. The results could be interpreted by involving a kinetics of formation and partial destruction of aggregates.

### 1. INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été menés sur des solutions de polyacrylamide partiellement hydrolysés (HPAM) de masse élevée dans des mélanges de glycérol et d'eau, mettant en évidence des comportements rhéologiques complexes. Dans certaines conditions (régime semi-dilué, proportion relativement importante de glycérol) des expériences de croissance de contrainte font apparaître un "overshoot" éventuellement suivi d'instabilités lorsque le gradient de vitesse est supérieur à une valeur critique [1, 2, 3, 4]. Ces phénomènes dépendant du temps se traduisent par des rhéogrammes présentant une boucle d'hystérésis [1]. Ces observations ont pu être rapprochées de résultats obtenus sur d'autres systèmes et qualifiés d'effet de thixotropie négative [3]. Un critère déterminant serait une contrainte minimale nécessaire pour obtenir une déformation critique des macromolécules permettant d'induire la formation d'une structure dans l'écoulement [5]. Nous nous proposons d'examiner l'influence d'un précisaillement sur les propriétés rhéologiques de solutions de HPAM dans un mélange de glycérol et d'eau.

## 2. PROPRIETES DU FLUIDE UTILISE

Les solutions sont préparées avec un HPAM fourni par BASF. Sa masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  est de l'ordre de  $7 \cdot 10^6$  [6]. Le solvant est un mélange de 75% de glycérol et 25% d'eau. La gamme de concentration  $c$  s'étend de 30 à 960 ppm afin de couvrir le régime semi-dilué déterminé au préalable [7]. Les concentrations en NaCl  $c_s$  seront de 0.1 , 1 et 10 g/l.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée de Bohlin équipé d'un système cône-plan. Il a été montré précédemment que les mêmes phénomènes étaient observés à l'aide d'autres corps de mesure [6]. Un piège à solvant a été mis en place. Si l'on applique à l'échantillon une contrainte  $\sigma$  supérieure à une valeur critique  $\sigma_c$ , la viscosité  $\eta$  augmente rapidement, présente un régime transitoire caractérisé par de fortes instabilités puis chute et atteint un palier. Cette chute de la viscosité se traduit sur la courbe de fluage par un changement de pente à un instant critique  $t_c$ . La figure 1 illustre ceci pour une solution à 240 ppm soumise à une contrainte de 21.8 Pa.  $t_c$  a été étudié en fonction de différents paramètres : température, contrainte, concentration en polymère, en sel [7]. En particulier, il diminue fortement lorsque  $\sigma$  augmente. Lorsque la viscosité est mesurée en fonction de la contrainte, on obtient des courbes [7] dont l'allure générale est schématisée sur la figure 2 sur laquelle nous avons délimité trois régions. Dans la région 1, la viscosité est indépendante du temps et correspond à un état d'équilibre. Le saut de viscosité observé dans la région 2 est un effet de la durée de cisaillement : la valeur de  $\eta$  est prise à des instants inférieurs à  $t_c$ . Si les durées de mesures étaient supérieures à  $t_c$ , les points expérimentaux se situeraient sur la courbe dessinée en tirets. La région 3 correspond de nouveau à une situation d'équilibre : les valeurs de  $\sigma$  sont telles que la durée de la mesure est supérieure à  $t_c$ . Il apparaît une légère remontée de la viscosité que l'on peut qualifier de rhéoépaississement.

## 3. INFLUENCE DU PRECISAILLEMENT

La solution est soumise à un précisaillement sous une contrainte supérieure à  $\sigma_c$  durant  $t_c/2$  ou  $2t_c$  suivant le cas. On mesure ensuite, soit immédiatement, soit après un certain temps de repos, la viscosité en fonction de la contrainte.

La figure 3 représente les résultats obtenus pour des solutions de 120 ppm (a) et 240 ppm (b) précisailées durant  $t_c/2$  et  $2t_c$  sous 21.8 Pa

à 20°C. Le précisaillement durant  $t_c/2$  semble provoquer une augmentation de  $\sigma_c$  mais l'allure générale de la courbe est conservée. La situation est totalement différente si l'on préciseille durant  $2t_c$  : la viscosité décroît de façon monotone et l'on retrouve les valeurs précédentes aux contraintes élevées. Aux faibles contraintes la viscosité est nettement plus importante qu'auparavant. L'influence de la contrainte de précisaillement apparaît sur la figure 4. Les mesures sont dans ce cas effectuées à 5°C afin de prévenir tout phénomène d'évaporation.

La figure 5 montre qu'une très longue durée de repos est nécessaire pour que le fluide commence à retrouver son état initial. Lorsque l'on ajoute du sel à la solution, l'influence de la durée de précisaillement est qualitativement la même que précédemment : augmentation de  $\sigma_c$  si elle est de l'ordre de  $t_c/2$  ; disparition du saut de viscosité et augmentation de  $\eta$  aux faibles contraintes dans le cas de  $2t_c$ . Cependant, le retour à l'état initial se fait d'autant plus rapidement que la concentration en sel est élevée comme le montre la figure 6 obtenue avec une solution de 240 ppm à 0.1 g/l de NaCl précisaillée sous une contrainte de 21,8 Pa. A concentration en sel égale (0,1 g/l NaCl), la solution de 240 ppm retrouve partiellement son état initial au bout de quelques minutes seulement alors qu'il faut plus d'une heure pour la solution de 120 ppm.

#### 4. DISCUSSION ET CONCLUSION

Les phénomènes décrits dans cet article sont observés sur des solutions de polymères de masse élevée en mauvais solvant, en régime semi-dilué. L'évolution de la viscosité en fonction du temps semble refléter la formation de larges structures instables lorsque le fluide est en écoulement. Ces structures ne sont pas réticulées mais formées de liens pouvant se dégager lentement sous contrainte jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre correspondant à la présence d'agrégats de petite taille (doublets, voire triplets) comme l'indique l'existence d'un rhéoépaississement [8]. Cette hypothèse est corroborée par les résultats obtenus en précisailant la solution pendant  $2t_c$ . Elle peut en effet expliquer l'évolution de la viscosité après un tel précisaillement. Le retour de la solution à l'état initial après un repos plus ou moins long dépend de la durée de vie des agrégats de petite taille qui vont se rompre sous l'effet de l'agitation thermique. L'ensemble du processus est le résultat d'une cinétique complexe de formation et destruction d'associations, cinétique où interviennent de nombreux paramètres (température, contrainte, concentration en polymère et en sel), influençant les interactions intra- et intermoléculaires.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Choplin L., Sabatié J., Rheol. Acta, **25**, 570-579 (1986)
2. Ait-Kadi A., Carreau P.J., Chauveteau G., J. Rheol., **31**, 537-561 (1987)
3. Quadrat O., Bradna P., Dupuis D., Wolff C., Colloid Polym. Sci., **270**, 1057-1059 (1992)
4. Bradna P., Quadrat O., Dupuis D., soumis à Rheol. Acta
5. Bradna P., Quadrat O., Colloid Polym. Sci. **262**, 189-196 (1984)
6. Steiert P., Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace (1990)
7. Dupuis D., Lewandowski M., Steiert P., Wolff C., J.nN.F.M. à paraître
8. Wolff C., Adv. Coll. Interface Sci., **17**, 263-274 (1982)

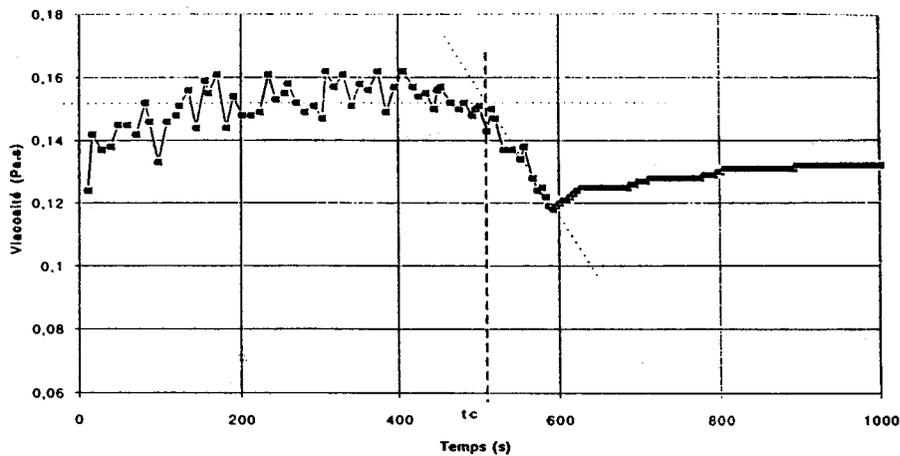


Figure 1 a : Viscosité en fonction du temps ;  $\sigma = 21.8 \text{ Pa}$  ;  $c = 240 \text{ ppm}$

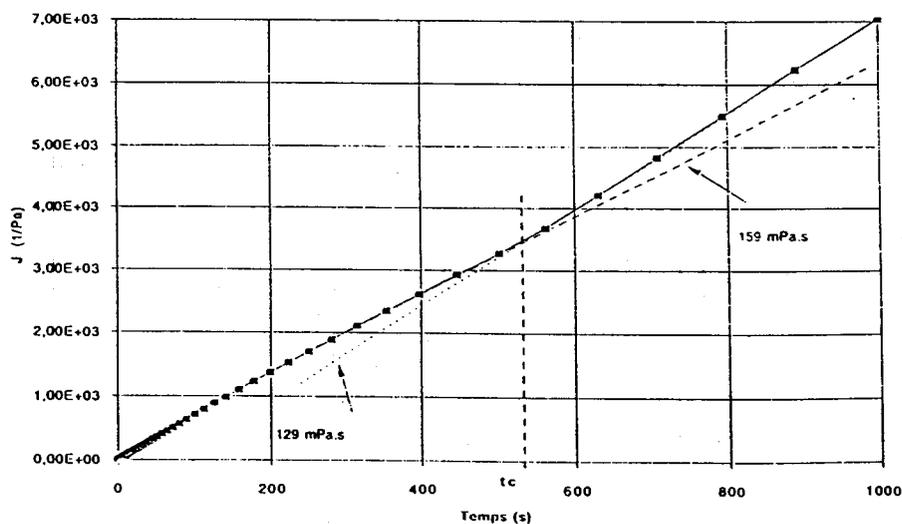


Figure 1 b : Test de fluage ;  $\sigma = 21.8 \text{ Pa}$  ;  $c = 240 \text{ ppm}$

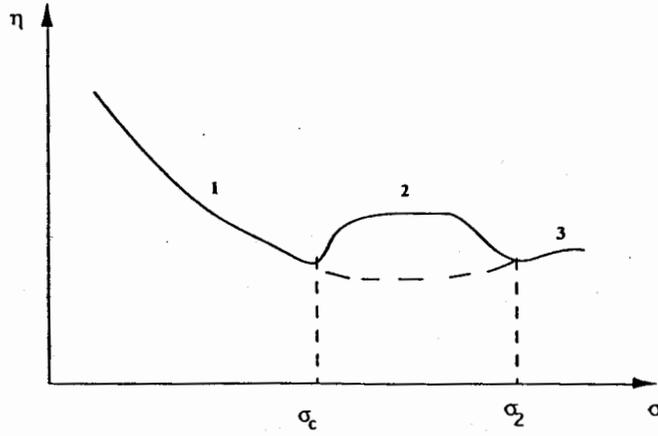


Figure 2 : Viscosité en fonction de la contrainte : allure générale de la courbe

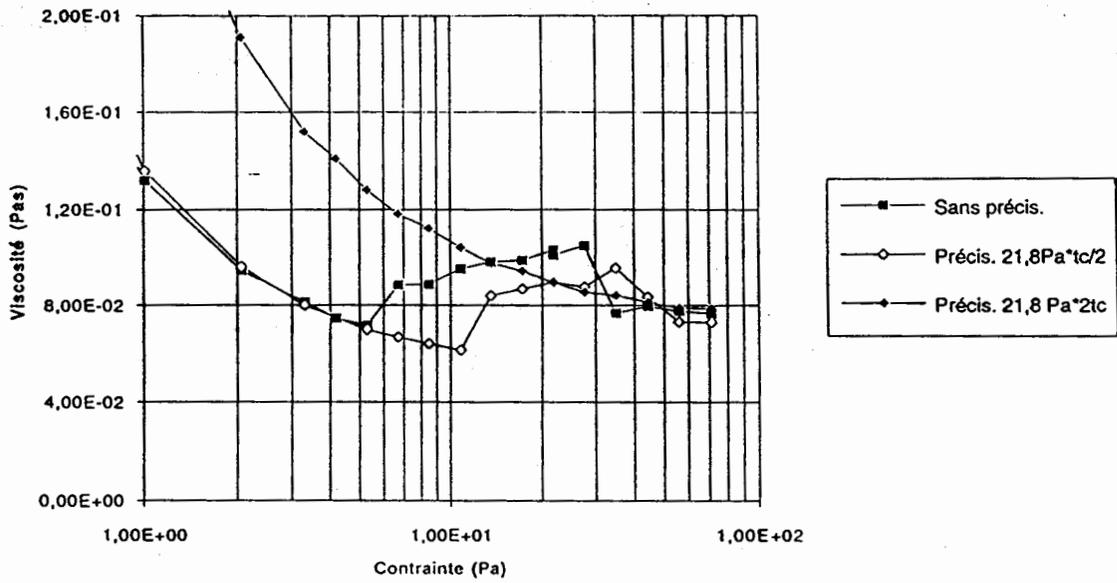


Figure 3 a : Influence du précisaillement ; c = 120 ppm ; T = 20°C

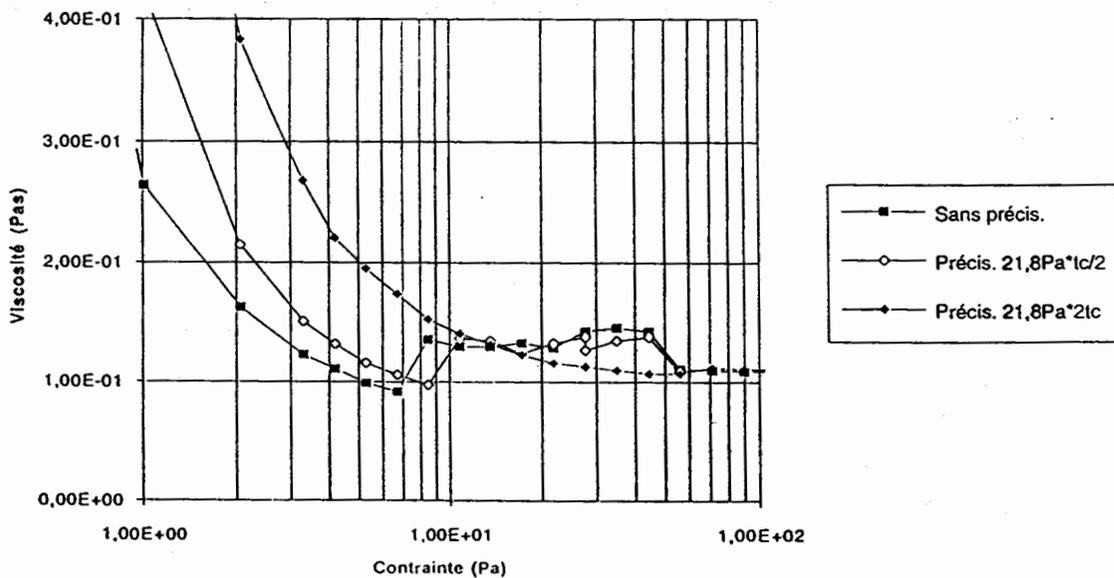


Figure 3 b : Influence du précisaillement ; c = 240 ppm ; T = 20°C

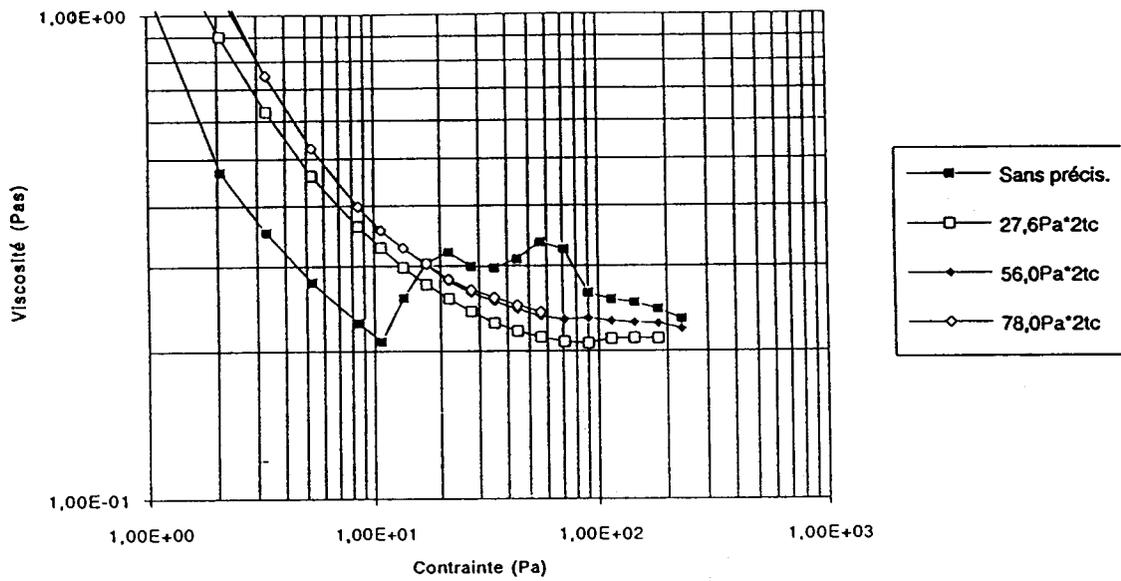


Figure 4 a : Influence de la contrainte de précisaillement ;  
durée =  $2t_c$  ;  $c = 240 \text{ ppm}$  ;  $T = 5^\circ\text{C}$

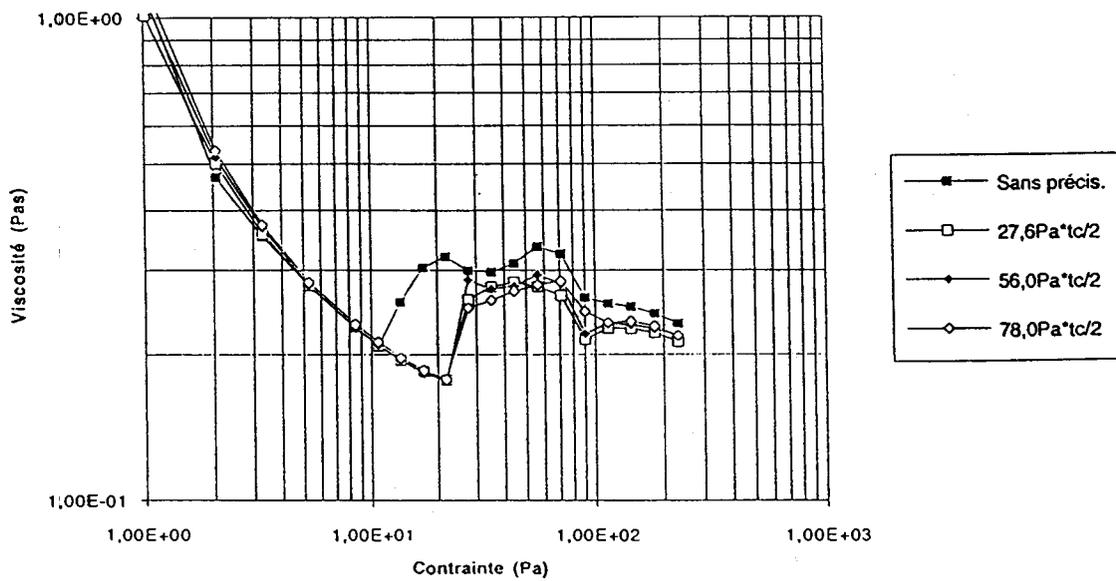


Figure 4 b : Influence de la contrainte de précisaillement ;  
durée :  $t_c/2$  ;  $c = 240 \text{ ppm}$  ;  $T = 5^\circ\text{C}$

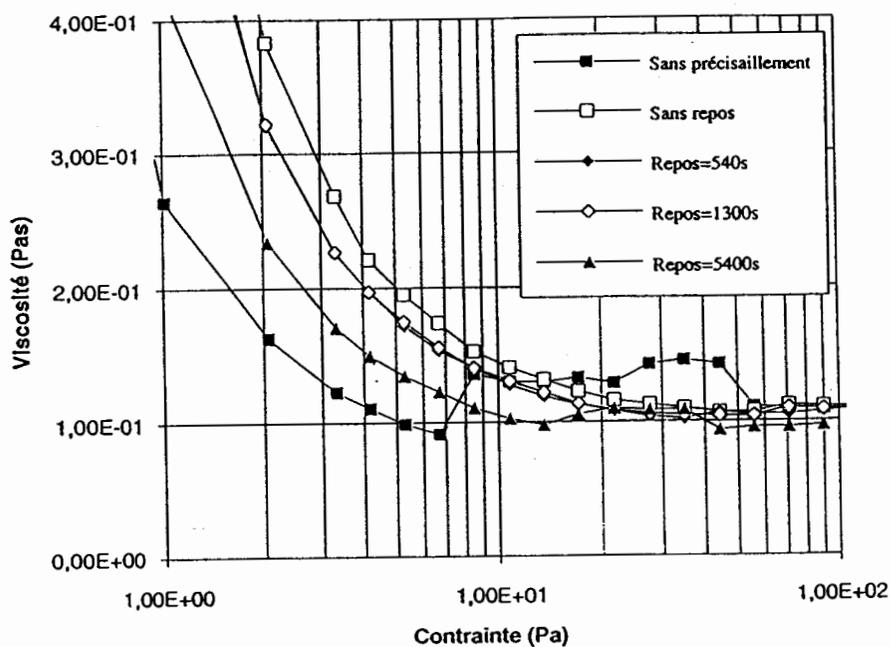


Figure 5 : Influence de la durée du repos après précisaillement pendant  $2t_c$  sous 21.8 Pa ;  $c = 240$  ppm

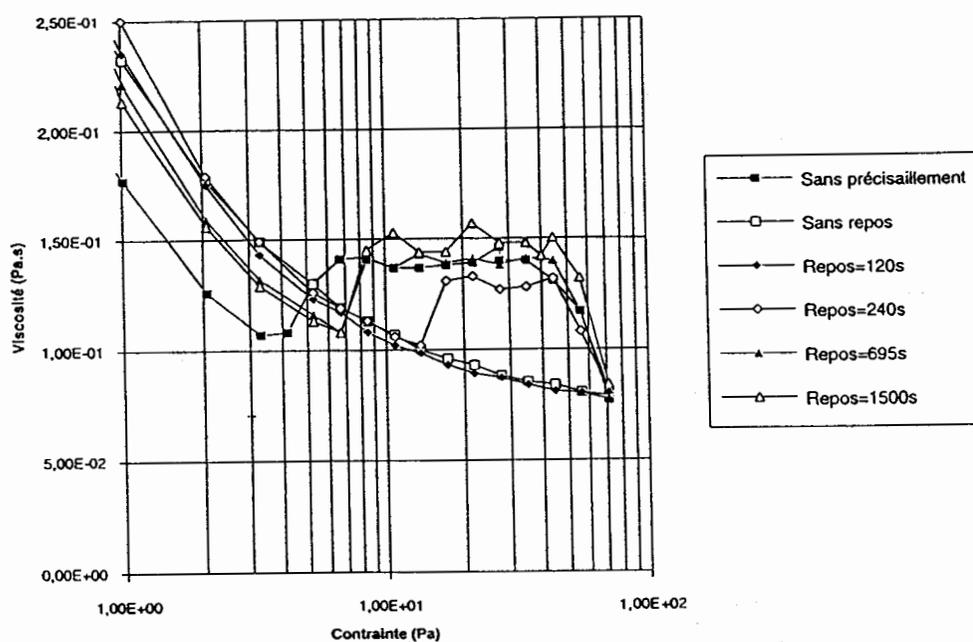


Figure 6 : Influence de la durée du repos après précisaillement pendant  $2t_c$  sous 21.8 Pa en présence de NaCl (0.1 g/l) ;  $c = 240$  ppm

## PRISE EN GEL DES SOLUTIONS DE GÉLATINE SOUS CISAILLEMENT

W. De Carvalho et M. Djabourov

Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, URA 857  
ESPCI, 10 Rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 5

### Résumé

Nous avons étudié la prise en gel des solutions semi-diluées de gélatine soumises à un cisaillement à contrainte constante, comprise entre 10 et 60 Pa. Une modification profonde des cinétiques apparaît qui se traduit à la fois par un retard progressif de la transition, dépendant du niveau des contraintes et par une restructuration de la solutions amenant la formation d'un gel-pâte. Contrairement aux gels formés au repos, qui sont des solides semblables aux réseaux caoutchoutiques, les gels-pâte coulent au-dessus d'un seuil de contrainte et présentent alors des propriétés de fluides thixotropes. Les rhéogrammes correspondant aux différentes phases de la gélification sont présentés et commentés.

### Introduction

Au cours de ces dix dernières années, la transition sol-gel a fait l'objet de nombreuses recherches théoriques ou expérimentales qui ont permis de dégager dans ces processus la part des comportements dits "universels" indépendants de la nature chimique de milieux. La modélisation à l'aide des simulations sur ordinateur a permis de faire une avancée considérable dans ce domaine. Ces études ont concerné à la fois des gels permanents de polymères (gels chimiques), des gels réversibles (gels physiques) ou des gels de particules colloïdales. Par une approche du type lois d'échelle, on a pu mettre en évidence la relation entre les paramètres rhéologiques mesurés dans le domaine linéaire de déformation et le degré de réticulation (nombre de liens

formés) au cours de la gélification. Pour bon nombre de ces systèmes une grande fragilité aux sollicitations mécaniques est apparue rendant ces mesures difficiles et non reproductibles. Ce qui pouvait être considéré dans un premier temps comme un artefact lié à une maladresse de l'expérimentateur suggère en fait une étude systématique de ces effets. A regarder de plus près, cette idée ne semble pas si étrange quand on pense que dans leur usage courant ces milieux pâteux, sont soumis à diverses formes d'écoulement: il suffit de penser aux peintures, gelées alimentaires, gels cosmétiques ou pharmaceutiques... que l'on étale avec plus ou moins de facilité. Également, dans le monde industriel les gels ne sont pas produits au repos: pour leur mise en oeuvre ils subissent des traitements impliquant à la fois des cisaillements et des changements thermiques importants (agitation, pompage, circulation dans les échangeurs). Il en résulte de situations extrêmement diverses: dans certains cas un milieu gélifié sera partiellement déstructuré, dans d'autres le cisaillement pourra favoriser l'agrégation ou entraîner la formation de structures différentes de celles qui se forment au repos. Ces milieux pourront ensuite recouvrer au repos leur structure naturelle ou au contraire ils garderont la marque des traitements suivis.

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>(1,2,3)</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. Les diverses phases de l'agrégation sont mises en évidence et caractérisées par les rhéogrammes correspondants. Un début d'interprétation des effets est suggéré.

### Matériels et méthodes

L'étude présente porte sur un échantillon de gélatine d'osseiné chaulée déminéralisée, fournie par Sanofi-Bio-Industries (gélatine Rousselot). La concentration est de 6.54 %. Les grains de gélatine sont mis à gonfler à 4°C pendant 24 heures avec la quantité d'eau

nécessaire. Ils sont chauffés ensuite pour être dissous à 45 °C durant une heure. Le dispositif 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°, muni d'un dispositif anti-évaporation. Le système est thermostaté à l'aide d'un effet Peltier situé dans le plateau et qui permet une régulation avec une précision de 0.1 °C. Les gradients de vitesses accessibles sont compris entre  $1.3 \cdot 10^3$  et  $2.8 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ .

Un contrôle rigoureux des conditions expérimentales a été nécessaire afin d'obtenir des résultats reproductibles. La solution de départ a une viscosité Newtonienne:  $\eta(45^\circ\text{C}) = 6.5 \pm 0.3 \text{ mPas}$ . Un protocole de mesure en 4 étapes a été adopté: 1°) on place l'échantillon à 45 °C dans le rhéomètre et on applique une première contrainte faible de 8 Pa pendant une minute. 2°) On abaisse la température de 45 à 26 °C (température de gélification) en 2 min. La contrainte est maintenue à 8 Pa. 3°) Pendant les 5 minutes suivantes on maintient la température et la contrainte constantes, le système commence alors à gélifier. 4°) dans la dernière étape du protocole, on applique les contraintes plus élevées, comprises entre 10 et 100 Pa, la température restant constante. Ces différentes étapes sont représentées sur la Figure 1.

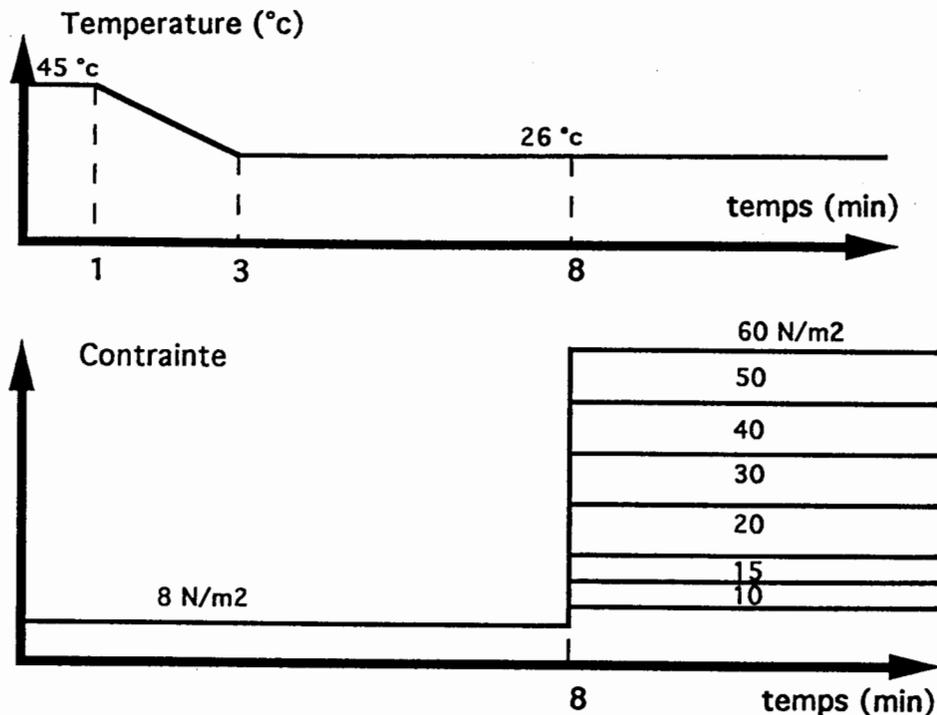


Figure 1. Protocole d'étude de la gélification sous écoulement.

## Résultats

Nous avons ainsi suivi l'évolution du gradient de cisaillement au cours du temps pour différentes contraintes appliquées. On peut voir les résultats Figure 2. En absence de contrainte appliquée, la gélatine prend en gel rapidement (une dizaine de minutes à cette température). On observe donc une modification très profonde des cinétiques de gélification par application des contraintes, dont la plus élevée est de 60 Pa. La rotation du cône est arrêtée au bout de quelques minutes à 10 Pa et au bout de 290 min à 60 Pa. L'examen de ces courbes montre l'analogie entre toutes ces cinétiques.

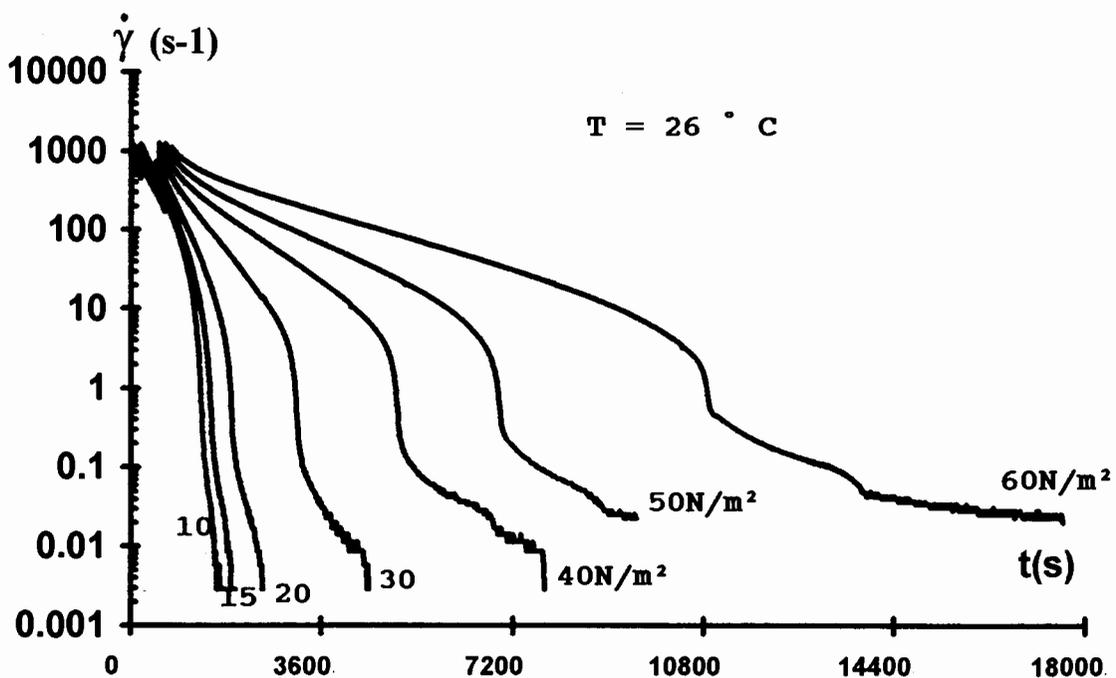


Figure 2. Cinétiques de prise en gel sous différentes contraintes  $T = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $c = 6.5 \%$ .

L'évolution du gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  au cours du temps n'est pas monotone et se décompose en trois étapes : une première décroissance lente du gradient (phase I) ou autrement dit une augmentation de la viscosité apparente (mesurée à contrainte constante) définie par :

$$\eta_{\text{apparente}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

qui révèle l'agrégation progressive de la solution. Une transition brusque apparaît ensuite à un gradient de cisaillement qui semble être indépendant des contraintes appliquées ou du temps pendant lequel la solution s'est écoulee  $\dot{\gamma}_c \approx 3 \text{ à } 4 \text{ s}^{-1}$ . La viscosité augmente alors brusquement, le milieu s'épaissit. Le fluide très visqueux continue de s'écouler encore pendant une période variable de quelques minutes à 120 minutes (phase II). Ce fluide est néanmoins très instable: dans cette étape un arrêt de la contrainte (contrainte nulle) entraîne un figement presque instantané. On observe aussi sur ces courbes des fluctuations de  $\dot{\gamma}$  qui n'existent pas au cours de la phase I en particulier vers la fin des cinétiques  $\dot{\gamma} \approx 0.01 \text{ s}^{-1}$ .

Afin de comprendre les différentes étapes de l'agrégation nous avons interrompu pendant des durées très courtes (de l'ordre de la minute) la contrainte appliquée (contrainte de référence) et nous avons soumis l'échantillon à un balayage en contraintes de part et d'autre de la contrainte de référence afin de tracer des rhéogrammes instantanés du milieu. Nous allons considérer ces rhéogrammes comme des mesures quasi-stationnaires.

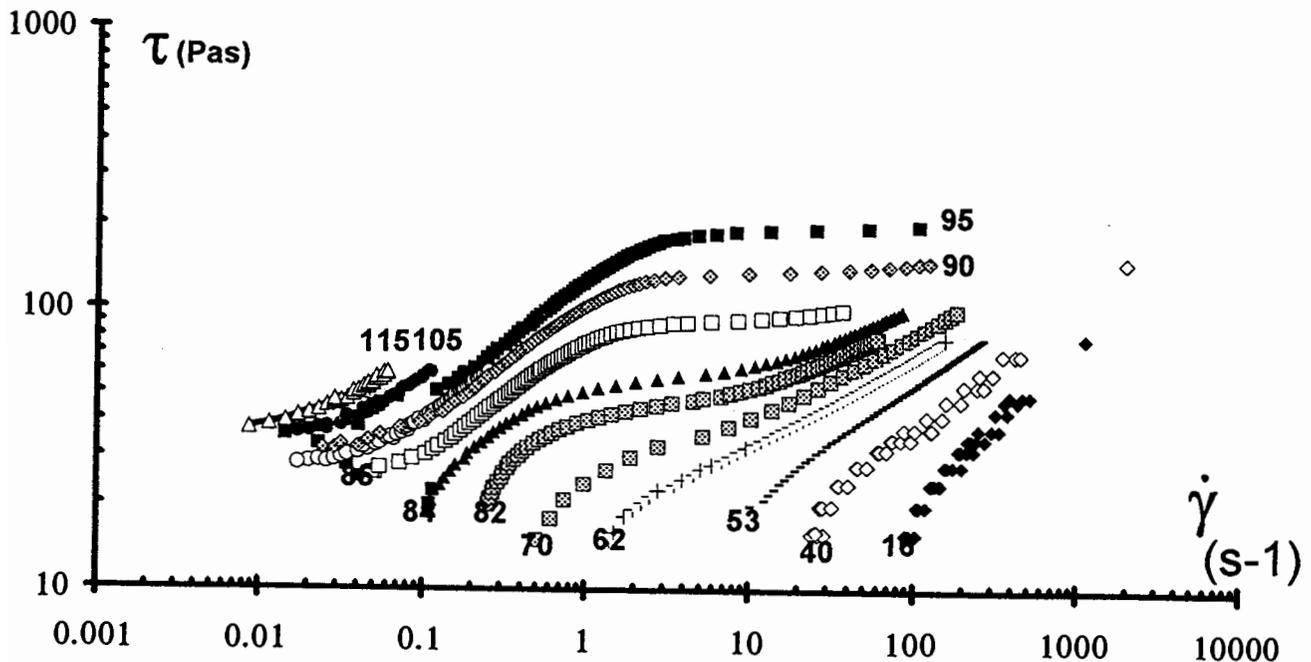


Figure 3a. Rhéogrammes instantanés caractérisant la cinétique à  $\tau_R = 40 \text{ Pa}$ . log $\tau$  en fonction log $\dot{\gamma}$  à divers instants indiqués en minutes.

Pour la cinétique sous la contrainte de référence de 40 Pa nous reportons Figure 3a dans une échelle double-logarithmique la dépendance de la contrainte  $\tau$  avec le gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

Les mêmes données sont représentées sur la Figure 3b : le logarithme de la viscosité apparente définie en (1) est tracé en fonction des contraintes  $\tau$ . Les phases I et II de la cinétique sont clairement identifiées (Figure 3b): dans toute la phase I le fluide possède une viscosité finie à gradient nul, la phase II coïncide avec l'apparition d'un seuil de contrainte  $\tau_s$  (viscosité infinie à gradient nul).

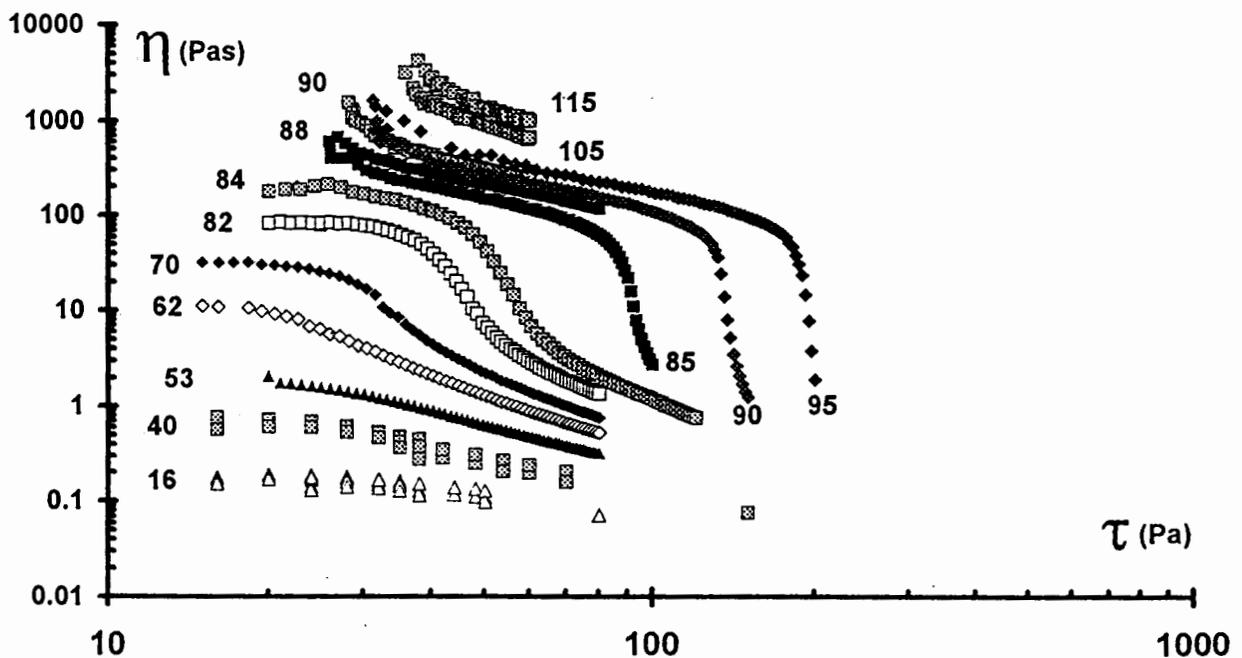


Figure 3b. Rhéogrammes instantanés représentant la viscosité apparente en fonction des contraintes pour la cinétique à  $\tau_R = 40$  Pa.

La transition de I vers II se produit au moment où les rhéogrammes présentent un pseudo-palier (Figure 3a) : l'écoulement devient instable, en quelques minutes le gradient mesuré à la contrainte de référence  $\tau_R$  passe d'une valeur élevée (branche de droite des rhéogrammes) à des valeurs faibles (branche de gauche), ces valeurs étant séparées par une à deux décades de gradient. La forme des rhéogrammes autour de  $t = 80$  min annonce bien le saut observé sur les enregistrements continus. Dans la phase II des cinétiques on voit également un deuxième palier en contrainte se développer rapidement qui correspond à une brusque perte de viscosité du milieu

(rhéofluidification). En examinant les courbes on s'aperçoit que cette rhéofluidification intervient à  $\dot{\gamma}_c \approx 3$  à  $4 \text{ s}^{-1}$ . On appellera  $\tau_{\text{coh}}$  ce deuxième palier. L'évolution temporelle de  $\tau_s$  et de  $\tau_{\text{coh}}$  est donnée Figure 4 pour tous les instants de la phase II (après le saut).

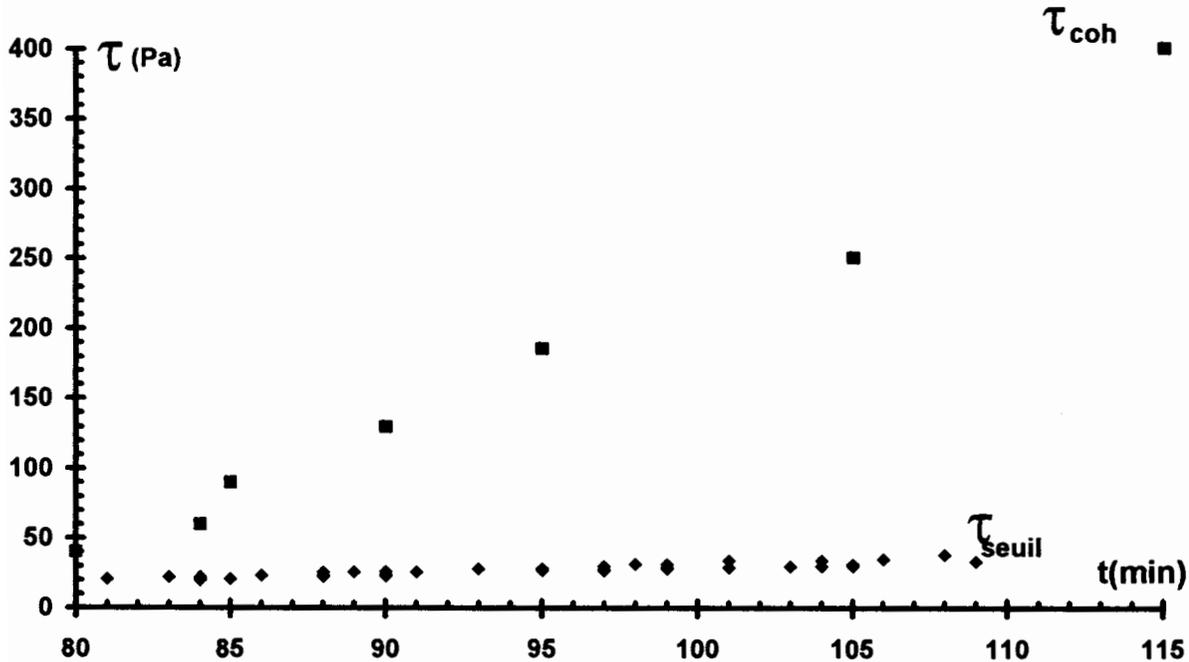


Figure 4. Evolution temporelle de  $\tau_s$  et de  $\tau_{\text{coh}}$  dans la phase II des cinétiques.

## Discussion

Il est difficile de donner une interprétation précise de ces cinétiques dans l'état actuel. La comparaison des rhéogrammes obtenus pour des gels formés au repos et des gels formés sous cisaillement (mesures effectués 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 donc de postuler la formation de structures d'agrégation différentes, qui sont contrôlées par le cisaillement<sup>(4)</sup>. Une possibilité est d'envisager la formation d'amas dont la cinétique de croissance est contrôlée par le cisaillement. Lorsque la fraction volumique de ces amas atteint une valeur critique, une transition de gélification se produit au cours de laquelle un gel-pâte se forme. Une contrainte supérieure à  $\tau_s$  entraîne la rupture des liens inter-amas et la mise en

écoulement du gel. Une deuxième contrainte seuil entraîne la fracturation de ces amas en amas plus petits. L'existence d'un gradient limite  $\dot{\gamma}_c$  révèle un temps caractéristique de formation/destruction de liens qui est indépendant de l'histoire de l'échantillon et qui apparaît comme une propriété moléculaire de la transition pelote-hélice. Un schéma de la structure des gels est donné Figure 5.

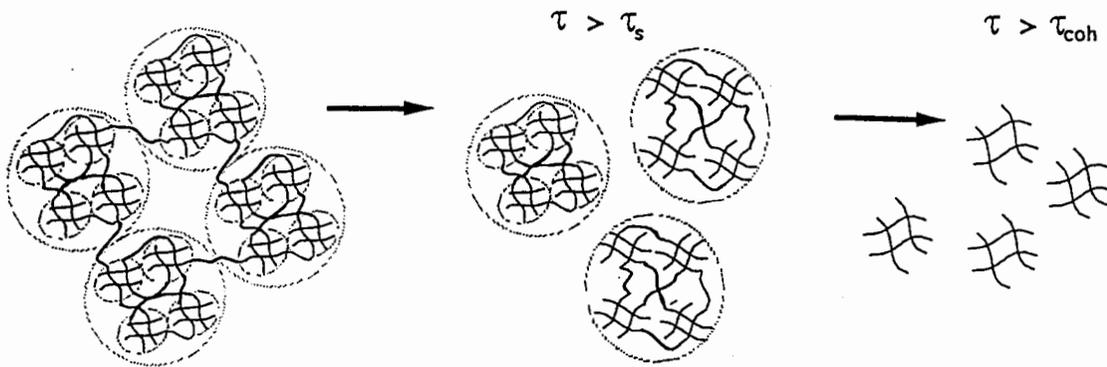


Figure 5. Schéma de la structure des gels formés sous écoulement; effet des différentes contraintes.

### Conclusion

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. Une interprétation des mesures rhéologiques devrait nous permettre de quantifier ces effets en définissant des paramètres de structure du fluide tels que les tailles des amas, le nombre de liens entre amas ou à l'intérieur des amas. La structuration des solutions par l'écoulement peut être permanente ou au contraire totalement ou partiellement réversible. Ce point doit être examiné plus avant pour le cas des gels de gélatine.

### Références

1. Djabourov M., Leblond J., Papon P., *J. Phys. (France)*, 1988, 18, 319; 333.
2. Djabourov M., *Polym. Intern.*, 1991, 25, 135.
3. Djabourov M., Bonnet N., Kaplan H., Favard N., Favard P., Lechaire J.P., Maillard M., *J. Phys. II, (France)*, 1993, 3, 611.
4. Quémada D., *Rev. Gén. Them. Fr.* 1985, 279, 174

### Remerciements

Cette étude a été réalisée avec l'aide de Sanofi-Bio-Industries et de ELF Aquitaine dans le cadre de l'action "Physico-chimie des gels". Elle a aussi bénéficié du soutien du Groupement de recherche CNRS-INRA "TIFAN".

## "THIXO-ELASTICITE" des FLUIDES COMPLEXES : Modélisation du Fluage et de l'Hystérésis mécanique

D. QUEMADA

Laboratoire de Biorheologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique,  
Université PARIS VII - 2 Pl. Jussieu, 75251 Paris-cedex 05

**Abstract** - Predictions of a *Non-Linear Maxwell-Jeffreys Model* --in which the viscosity factor is assumed to depend on the instantaneous structural state of the material-- are given in the case of creep tests and hysteresis cycles. This instantaneous structural state is governed by a kinetic equation which incorporates structural changes induced by shear forces. Effects of variations of parameters involved in this kinetic equation are discussed and compared to some experimental data.

**Résumé** - Les prédictions d'un *Modèle de Maxwell-Jeffreys Non-Linéaire* --dans lequel la viscosité est supposée dépendre de l'état structurel instantané du matériau-- sont présentées dans le cas d'essais de fluage et de cycles d'hystérésis. Cet état structurel instantané est régi par une équation cinétique qui inclut les modifications de structure induites par les forces de cisaillement. Les effets des variations des paramètres inclus dans cette équation cinétique sont discutés et comparés à des données expérimentales.

### INTRODUCTION

Les fluides complexes sont des fluides qui possèdent en commun des propriétés rhéologiques stationnaires et instationnaires tout à fait similaires à celles observées dans de nombreux systèmes dispersés. L'existence de *structures internes* (habituellement appelées microstructures, bien qu'elles soient observées à n'importe quelle échelle) et les changements de ces structures induits par l'écoulement, sont considérés comme responsables de ces propriétés communes.

Parmi les modèles rhéologiques, les *modèles structurels* jouent donc un rôle très important dans la modélisation de la thixotropie. De tels modèles reposent sur l'existence d'une relation quantitative  $\eta = \eta(S)$  entre la viscosité et une variable structurelle  $S$ , dont la variation temporelle  $S(t) \equiv S(t, \Gamma)$  décrit l'évolution de la structure sous l'action d'un écoulement, caractérisé par un cisaillement réduit  $\Gamma(t) = \sigma / \sigma_c$  ou  $\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c$ , où  $\sigma$  et  $\dot{\gamma}$  sont la contrainte et la vitesse de cisaillement à l'instant  $t$ ,  $\sigma_c$  et  $\dot{\gamma}_c$  étant des valeurs critiques. *En régime instationnaire, l'intérêt primordial des modèles structurels réside dans ce que le comportement rhéologique du fluide (i.e. sa thixotropie) résulte directement de la cinétique de la structure et, par conséquent, est décrit sans addition d'un nouvel ingrédient dans le modèle, puisque l'introduction de  $S(t)$  dans  $\eta(S)$  conduit directement à  $\eta(t)$ .*

De plus, une déformation instantanée réversible, si elle est assez faible, peut être appliquée à la structure sans qu'elle soit rompue, ce qui met en jeu les propriétés visco-élastiques linéaires. Souvent, ces dernières ne peuvent être observées que dans un domaine extrêmement étroit, la rupture ou la formation de structures pouvant apparaître rapidement, conduisant alors à la visco-élasticité non-linéaire. Néanmoins, une analyse correcte des données exigera leur modification pour prendre en compte les effets dus à l'inertie de l'appareil.

Le concept de modélisation structurelle conduit tout naturellement à généraliser les modèles mécaniques classiques de la visco-élasticité, *en introduisant des dépendances de leurs composants (ressorts  $R$  et amortisseurs  $A$ ) avec la structure*, ce qui revient à rendre non-

*linéaires* les éléments de Maxwell {M}={R+A en série} et de Kelvin-Voigt {KV}={R+A en parallèle}.

La forme initiale du modèle, appliqué aux relaxations de contrainte, a été basée sur l'équation de Maxwell, puis sur celle de Maxwell-Jeffreys [1], dans lesquelles la viscosité, le module élastique puis le temps de retard dépendaient de la structure. Plus récemment, une version simplifiée, appelée *modèle de Maxwell non-linéaire (modèle NLM)*, a été proposée et testée sur des mesures récentes de contraintes transitoires effectuées sur des mélanges Xanthane-Caroube [2]. Dans ce modèle NLM, le module élastique est supposé constant et seule la viscosité dépend de la structure suivant un modèle rhéologique développé pour les dispersions concentrées, qui précise la dépendance structurelle à travers une relation viscosité-concentration [3], dont les aspects principaux sont rappelés en Appendice.

Plus généralement, mais en gardant pour des raisons de simplicité la seule dépendance en  $\eta(S)$ , on étudiera les *modèles "non-linéaires" de Maxwell-Jeffreys* --{MJ}=(A+{KV} en série)-- *et de Burgers* --{B}=(M+{KV} en série)--, appelés respectivement dans la suite "modèles NLM-J et NLB"). Pour de tels modèles, nous proposons d'utiliser le néologisme "*thixo-élasticité*" pour désigner l'intervention de la thixotropie dans les phénomènes qui, dans le domaine linéaire, relèvent de la *visco-élasticité*.

L'objectif de cette modélisation structurelle est double. Il s'agit d'abord de prédire les différents comportements instationnaires en ajustant les paramètres décrivant la structure sur un certain nombre de données (\*): dans ce cas, le type de cinétique de structure est supposée connue (par ex. une cinétique de relaxation) et la prédiction résulte de la solution de l'équation différentielle représentant le modèle mécanique choisi, dans laquelle la dépendance  $\eta = \eta(t) \equiv \eta[S(t)]$  a été introduite. Le second objectif, résultant de l'inversion du problème, correspond à la question : quelles informations structurelles peut-on extraire des données rhéologiques? En particulier, peut-on identifier le(s) type(s) de cinétique à partir de la variation  $S(t)$  déduite de la mesure de  $\eta(t)$ ? Dans cette direction, une analyse récente [4], basée sur les représentations dans le plan  $(\dot{S}, S)$  de la relation  $S = S(t)$ , semble prometteuse.

Le modèle de viscosité structurelle (rappelé en Appendice) introduit 4 variables rhéologiques qui définissent la viscosité stationnaire (et seront déterminés à partir de données stationnaires) : les viscosités limites,  $\eta_{r\infty}$  et  $\eta_{r0}$  ; la contrainte ou le gradient de vitesse caractéristiques,  $\sigma_c$  ou  $\dot{\gamma}_c$ , et l'exposant  $p$ , décrivant le caractère rhéofluidifiant,  $\Gamma = (\sigma/\sigma_c)^p$  ou  $(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^p$ . Pour décrire le comportement instationnaire, il nous suffira de déterminer *seulement 2 nouvelles variables rhéologiques*, le temps de relaxation  $t_A$  associé au processus de formation de la structure et le module élastique de cisaillement  $G$  (Notons que sous écoulement constant, correspondant à la structure d'équilibre définie par  $S_{eq}(\Gamma)$ , le temps de relaxation de la structure vers cet équilibre est  $t_S = t_A S_{eq}$ ).

Après le rappel de quelques résultats du modèle NLM en relaxation de contrainte, seront discutées les caractéristiques générales des prédictions du modèle NLM-J pour des expériences de fluage et d'hystérésis, par comparaison avec quelques données expérimentales.

### 1.- LE MODELE NLM

Compte tenu des hypothèses précédentes [ $\eta = \eta(S) \equiv \eta(t)$  et  $G = \text{const.}$ ], l'équation classique de Maxwell s'écrit

$$\frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta(t)} = \dot{\gamma} \quad (\text{avec } \dot{g} \equiv \frac{dg}{dt} \text{ pour toute grandeur } g) \quad (1.1)$$

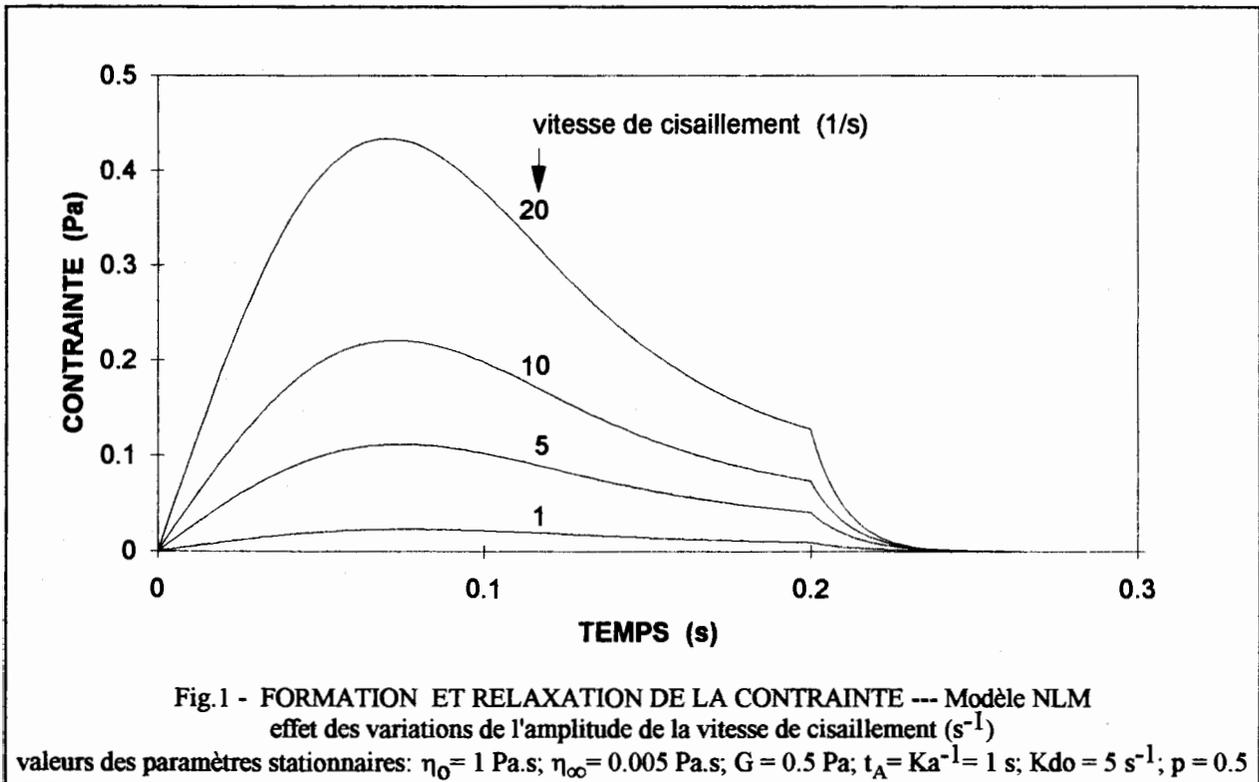
\* la validité du modèle sera alors d'autant plus renforcée que les prédictions couvriront un plus large champ de mesures : par ex., la prédiction de courbes de fluage ou d'hystérésis, les paramètres du modèle ayant été préalablement ajustés sur des mesures en relaxation de contrainte.

**1.1 - Modélisation des relaxations de contrainte ([2]).** Pour  $\dot{\gamma}(t)$  donnée, la solution générale de (1.1) est de la forme, en posant  $F(t, t') = \int_{t'}^t \frac{G}{\eta(t'')} dt''$ ,

$$\sigma(t) = \sigma(0) \cdot \exp[-F(t, 0)] + \int_0^t G \cdot \exp[-F(t, t')] \dot{\gamma}(t') dt' \quad (1.2)$$

Notons que la fonction  $\exp[-F(t, t')]$  dans (1.2) joue le rôle d'une fonction mémoire : elle se réduit en effet à  $\exp[-(t-t')/t_M]$  si le rapport  $\eta(t)/G=t_M$  est constant (ce qui correspond à la solution visco-élastique linéaire, avec  $\eta=Cte$ ). Cela montre que l'expression (1.2), bien que très voisine des équations constitutives (du type intégral) rencontrées dans les théories de la viscoélasticité [5], en diffère fondamentalement parce qu'elle n'utilise qu'un seul "temps de Maxwell",  $t_M(t)$ , dépendant du temps, égal au rapport  $\eta(S)/G$ , avec  $S=S(t)$ .

La Fig.1 montre les différentes formes de réponses à des vitesses de cisaillement croissantes  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  ;  $5 \text{ s}^{-1}$  ;  $10 \text{ s}^{-1}$  ;  $20 \text{ s}^{-1}$ . On observe l'influence croissante de la thixotropie, liée à une rupture de plus en plus importante de la structure, donnant des pics ("overshoots") de plus en plus élevés.

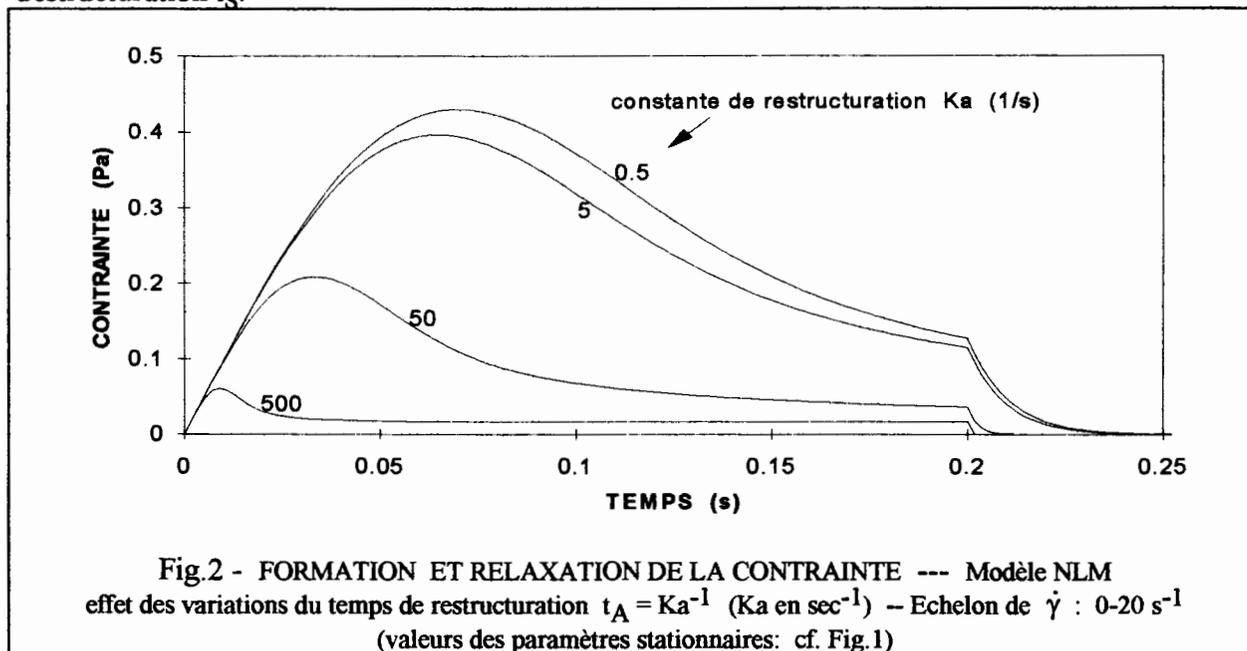


Plus généralement (cf.[1],[2]), le comportement viscoélastique, avec  $\eta$  voisin de  $\eta_0$ , est obtenu à faible  $\dot{\gamma}$ , et l'effet des variations de  $t_A$  à  $G = \text{const.}$  apparaît parfaitement distinct de l'effet des variations de  $G$  à  $t_A = \text{const.}$ : l'augmentation de  $G$  (à  $t_A = \text{const.}$ ) affine le pic en même temps qu'elle le déplace vers les faibles  $\dot{\gamma}$ , tandis que l'augmentation de  $t_A$  (à  $G = \text{const.}$ ) élargit le pic et le déplace vers les grands  $\dot{\gamma}$ . Pour la relaxation, on observe, comme attendu, des décroissances non-exponentielles, sans qui soit nécessaire d'introduire des relaxations fractionnelles [6], d'autant plus rapides que  $\dot{\gamma}$  est faible, réponses où la thixotropie se superpose aux effets élastiques.

**1.2 - Modélisation du fluage.** Pour  $\sigma(t)$  donnée, (1.1) donne directement  $\dot{\gamma}(t)$  et, par intégration directe, la déformation  $\gamma(t)$ . En particulier, sous un échelon de contrainte  $\sigma_0$ , la

compliance  $J(t) = \gamma(t)/\sigma_0$  sera donnée par  $J(t) = \frac{1}{G} + \int_0^t \frac{dt'}{\eta(t')}$ , où le second terme généralise le

terme de fluage  $t/\eta$  lorsque  $\eta = \text{const.}$ : avec une variation  $\eta(t)$ , on peut donc s'attendre à une croissance non linéaire de  $J(t)$ , rendant compte directement de l'effet de la thixotropie sur le fluage (bien évidemment, le premier terme représente la compliance instantanée identique à celle du fluage habituel). Notons que la thixotropie n'agit pas sur la recouvrance et que son effet sur le fluage ne sera observé que si la durée de l'expérience  $t_E$  est très supérieure au temps de déstructuration  $t_S$ .



Néanmoins, de nombreux matériaux montrent une compliance et une recouvrance retardées (qui correspondent à une relaxation de la déformation), lesquelles ne peut être décrites que par un modèle contenant un terme en  $\ddot{\gamma}$ : c'est le cas du modèle de Maxwell-Jeffreys.

## 2 - LE MODELE NLM-J

Sous les mêmes hypothèses, l'équation de Maxwell-Jeffreys s'écrit

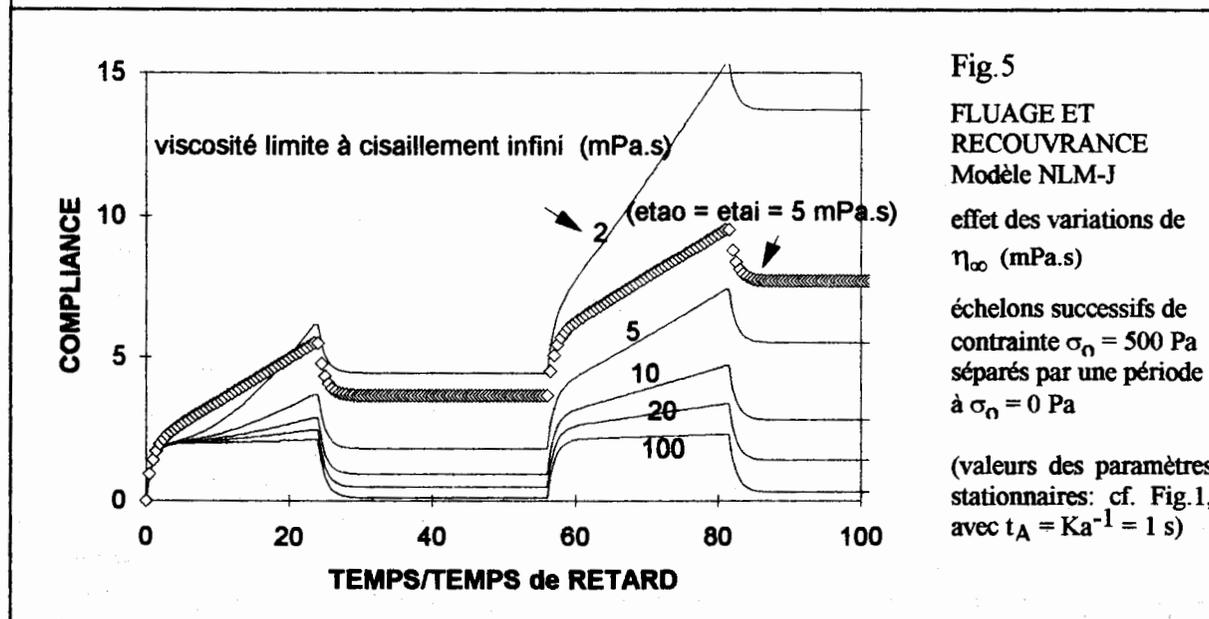
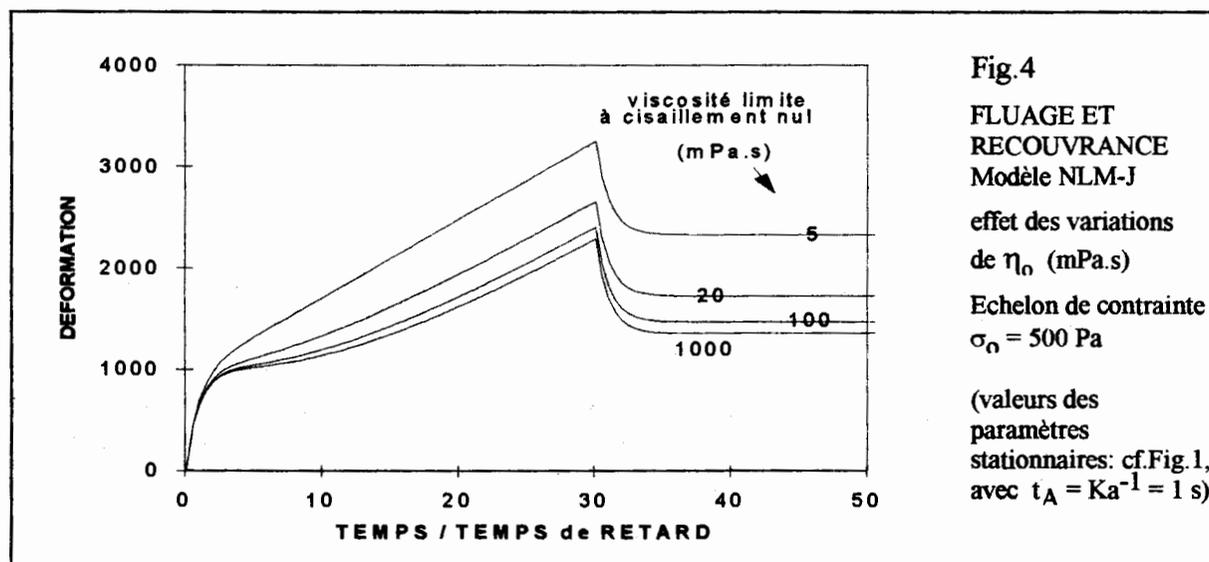
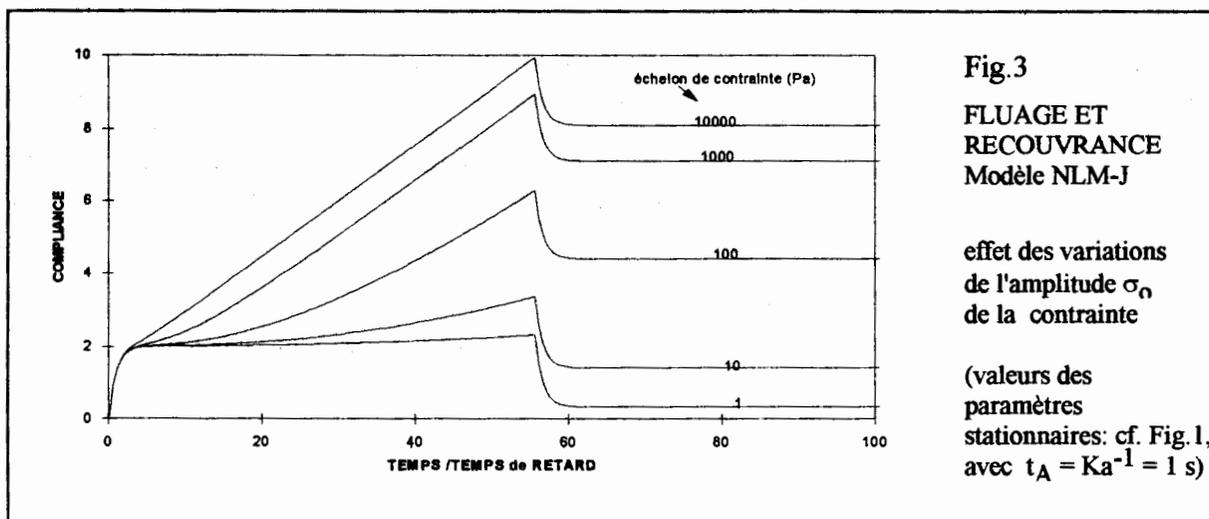
$$\frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta(t)} = \dot{\gamma} + t_R \ddot{\gamma} \quad (1.3)$$

où  $t_R$  est le temps de retard, supposé constant.

**2.1 - Modélisation des relaxations de contrainte.** Le modèle NLM-J donnera une réponse du type (1.2), avec le second membre de (1.3) à la place de  $\dot{\gamma}$ . En particulier, sous un échelon  $\dot{\gamma}_0$ , on obtiendra la solution  $\sigma_{\text{NLM}}$  du modèle NLM, eq(1.2), modifiée par un saut d'amplitude  $Gt_R \dot{\gamma}_0$ , c'est-à-dire  $\sigma(t) = \sigma_{\text{NLM}} + \varepsilon \cdot Gt_R \dot{\gamma}_0$ , pour l'établissement ( $\varepsilon=+1$ ) et la relaxation ( $\varepsilon=-1$ ) de la contrainte.

**2.2 - Modélisation du fluage.** Lorsque  $t_R \ll t_S$ , on retrouvera encore la solution du modèle NLM, excepté dans les premiers instants de l'expérience (idem pour la recouvrance) où le saut représentant la compliance instantanée ( $1/G$ ) est remplacé par une montée plus lente, sur un temps  $\approx t_R$ . La fig.3 montre l'effet de l'augmentation de l'amplitude  $\sigma_0$  de la contrainte appliquée: au fur et à mesure que  $\sigma_0$  augmente, la structure d'équilibre (qui correspond à une viscosité de plus en plus faible, donc à une pente du fluage de plus en plus grande) est de plus en plus rapidement atteinte, le temps  $t_S$  étant de plus en plus court. C'est pourquoi la réponse sera très modifiée lorsque  $t_S$  et  $t_R$  seront du même ordre de grandeur, ce qui rendra difficile

toute interprétation de la forme de la courbe de fluage (notamment des variations de pente en termes de thixotropie).



La fig.4 montre des effets de même nature, associés à des valeurs différentes de la viscosité  $\eta_0$  à  $\Gamma \rightarrow 0$  et on retrouve bien la limite classique lorsque le fluide est newtonien ( $\eta_0 = \eta_\infty$ ). La conséquence d'une restructuration incomplète au cours d'une période de repos suivant un premier fluage se manifeste clairement lors d'un second fluage, suivant immédiatement cette période de repos : on remarque que le second fluage est pratiquement rectiligne (i.e. celui d'un fluide newtonien), avec une pente très voisine de celle atteinte à la fin du premier fluage, montrant bien que toute la thixotropie s'est manifestée avant ce moment. Ces effets sont bien visibles sur la fig.5, qui montre les compliances associées à des valeurs différentes de la viscosité  $\eta_\infty$  à  $\Gamma \rightarrow \infty$ , comparées à celle du fluide newtonien pour  $\eta_0 = \eta_\infty$ .

Cependant, du fait de la relaxation de la déformation, le modèle NLM-J ne peut pas décrire l'élasticité instantanée : il faut ajouter en série un ressort au groupe {MJ}, ce qui conduit alors au modèle de Burgers.

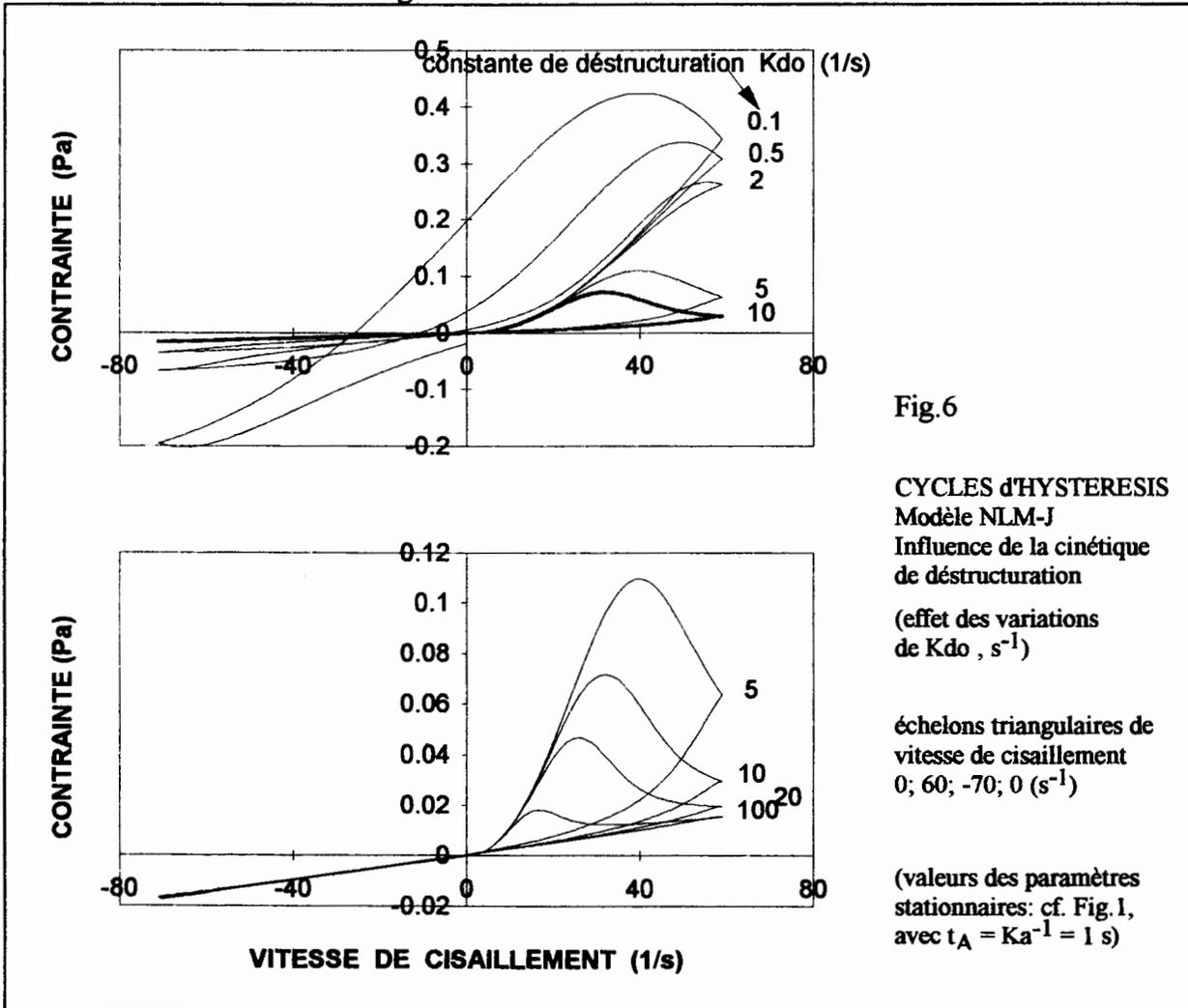


Fig.6

CYCLES d'HYSTERESIS  
Modèle NLM-J  
Influence de la cinétique  
de destruction

(effet des variations  
de  $K_{do}$ ,  $s^{-1}$ )

échelons triangulaires de  
vitesse de cisaillement  
0; 60; -70; 0 ( $s^{-1}$ )

(valeurs des paramètres  
stationnaires: cf. Fig.1,  
avec  $t_A = Ka^{-1} = 1$  s)

Sous les mêmes hypothèses, l'équation de Burgers s'écrit

$$t_R \frac{\ddot{\sigma}}{G_i} + \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta(t)} = \dot{\gamma} + t_R \ddot{\gamma} \tag{1.4}$$

où  $G_i$  est le module élastique instantané, supposé aussi constant (on retrouve l'équation de Maxwell-Jeffreys dans la limite  $G_i \rightarrow \infty$ ).

L'équation (1.4) en  $\sigma$  étant du second ordre (il n'existe donc pas de solution analytique en régime de relaxation), nous nous limiterons ici aux prédictions en régime de fluage : on

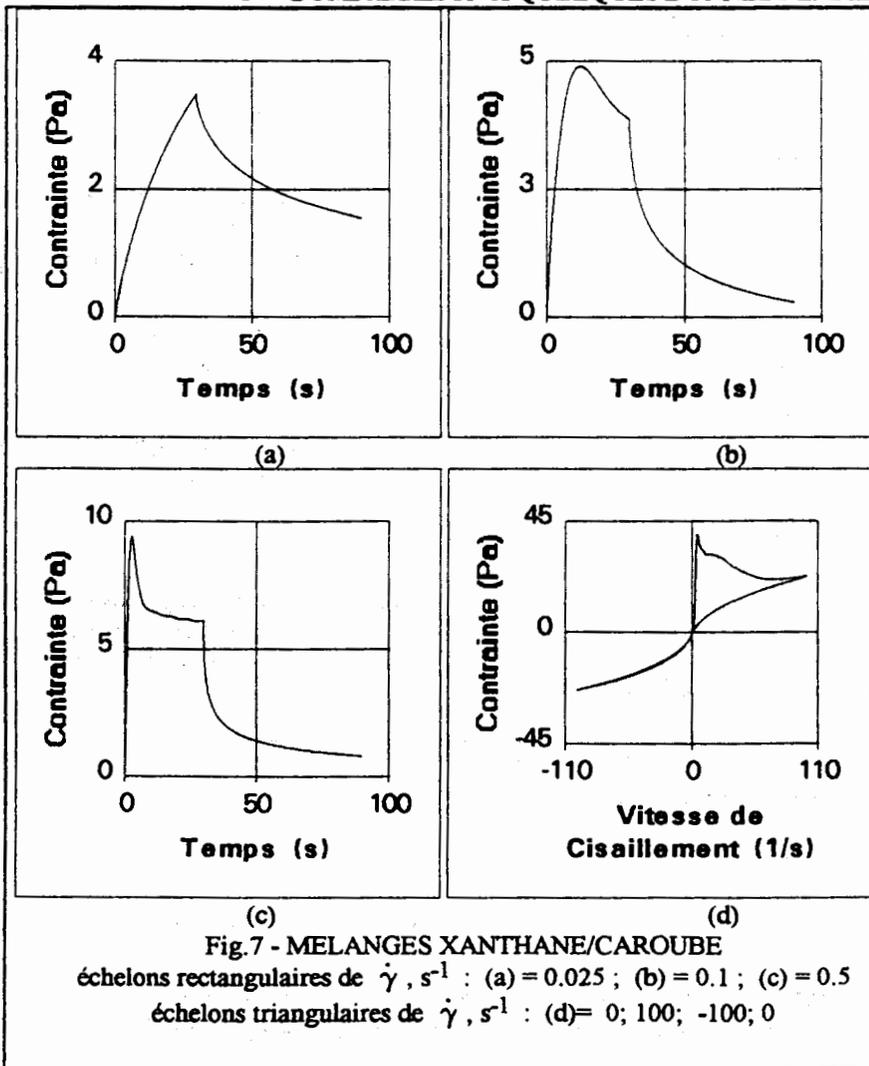
retrouve évidemment la réponse du modèle NLM-J, modifiée par les sauts de compliance aux débuts du fluage et de la recouvrance, sauts en  $(1/G_i)$  associés à l'élasticité instantanée.

#### 4 - PREDICTION DES COURBES D'HYSTERESIS MECANIQUE

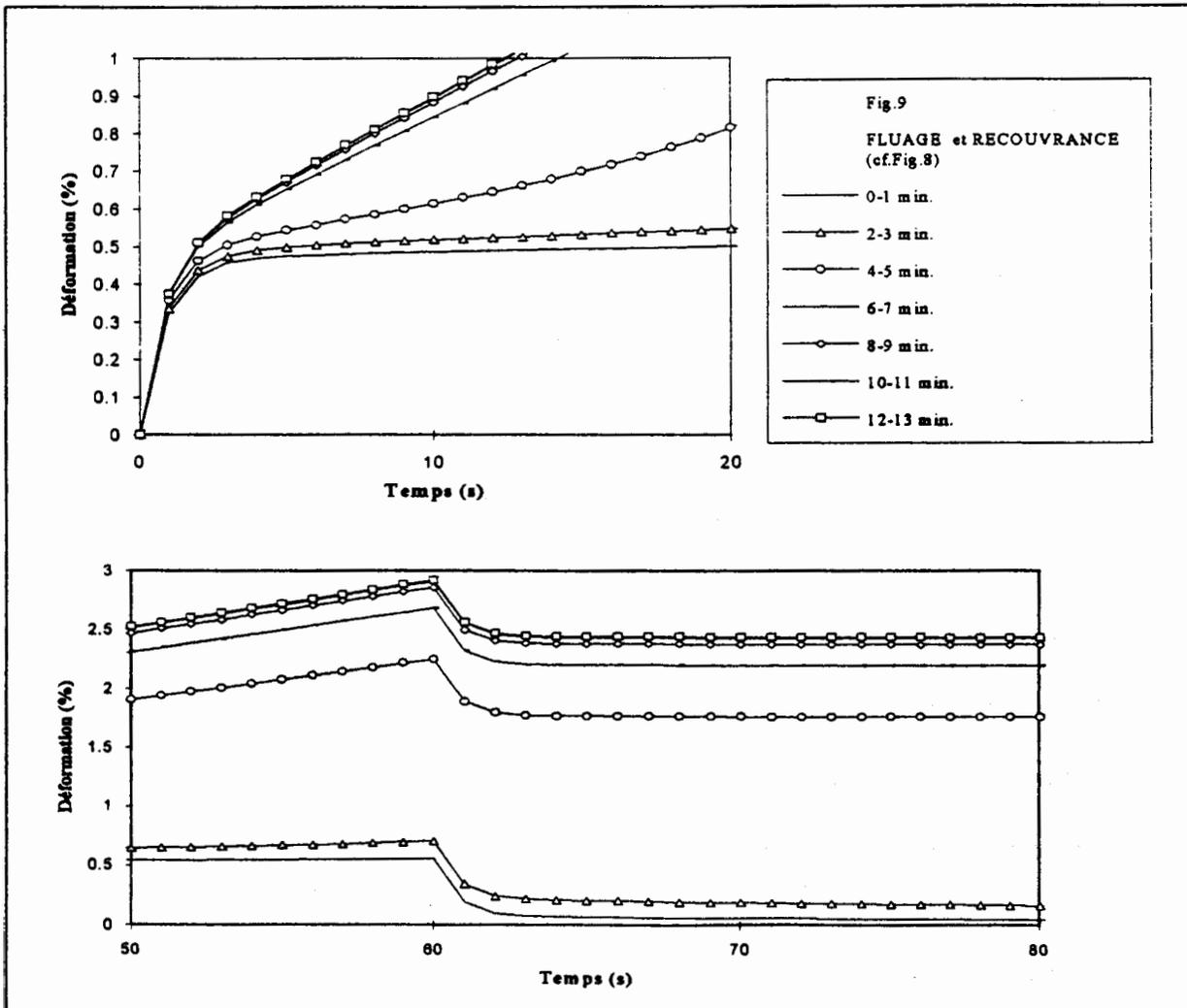
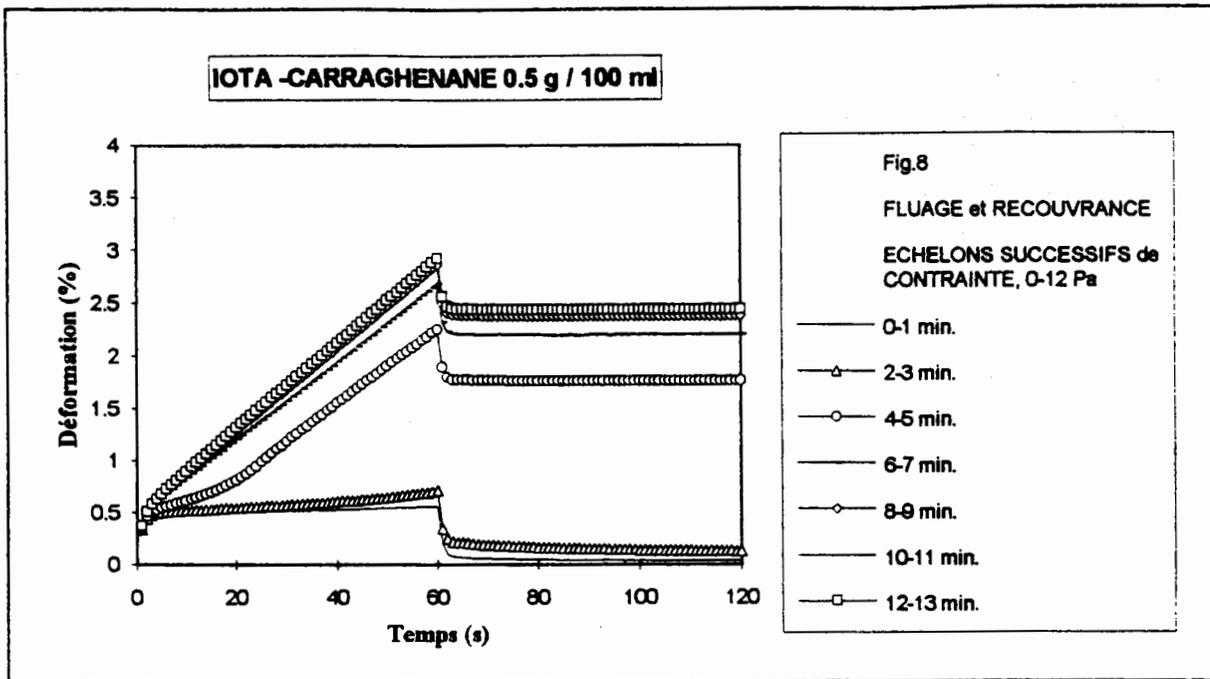
Le calcul des réponses  $\sigma(t)$  à une sollicitation donnée  $\dot{\gamma}(t)$  peut être effectué sans difficultés à partir des solutions de (1.1), (1.3) ou (1.4) --suivant que le système présente ou non de l'élasticité instantanée et/ou retardée--. Néanmoins, ces prédictions dépendront beaucoup de la dépendance de  $t_A$  en  $\Gamma$ , qui en général n'est pas connue, et dans la pratique, pour ajuster le modèle à des données expérimentales, il sera nécessaire d'effectuer une série de mesures en réponse à des échelons de cisaillement,  $\Gamma = \text{const}$ . Ces mesures, aux temps longs, permettront la détermination des paramètres stationnaires, puis celles de  $t_A = t_A(\Gamma)$  : les courbes d'hystérésis pourront alors servir à valider le modèle après coup, plutôt que de tenter de les utiliser au départ, pour l'ajustement des paramètres.

A titre d'exemple, les fig.6a et 6b donnent les réponses  $\sigma(t)$  à un échelon triangulaire  $(0;60;0 \text{ s}^{-1})$  de  $\dot{\gamma}(t)$ , pour différentes valeurs de la constante de restructuration  $K_d$  : on constate que malgré la simplicité du modèle, il est possible d'obtenir des réponses dont l'allure est très proche de celles observées expérimentalement.

#### 5 - COMPARAISON A QUELQUES DONNEES EXPERIMENTALES



Avec de tels réseaux de courbes théoriques, on conçoit facilement la possibilité de trouver des groupes de paramètres permettant de bons ajustements des modèles mécaniques "non-linéaires" sur des données expérimentales, et ce, d'autant plus qu'on doit, en principe, s'attendre à une dépendance en  $\Gamma$  de  $t_A$ , c'est-à-dire à des valeurs différentes de  $t_A$  pour l'établissement et pour la relaxation de la contrainte: les fig.7a-7d montrent un exemple portant sur des mélanges Xanthane-Caroube 5/95 [7], en particulier, une courbe d'hystérésis (fig.7d) guère plus compliquée que la dernière de la Fig.6b.



La fig.8 montre les réponses [4] d'un échantillon de Iota-Carraghénane en régime de fluage, sous l'effet de créneaux successifs de contrainte (12Pa, pendant 1 mn), séparés par des

périodes de repos de 1 mn (sur ces figures, pour commodité de la représentation, la déformation cumulée a été omise, c'est-à-dire que l'on a repris une déformation nulle au départ de chaque créneau de contrainte).

Avec une échelle de temps plus petite (Fig.9a et 9b), la présence de la relaxation de la déformation et l'absence d'élasticité instantanée (certainement due au protocole de préparation qui inclut l'application d'une pré-contrainte à l'échantillon [8]), permettent de vérifier la validité de l'utilisation du modèle de Maxwell-Jeffreys.

Bien entendu, pour des systèmes plus complexes, des modélisations plus élaborées restent possibles, notamment en introduisant des dépendances structurelles du temps de retard  $t_R$ , voire des modules élastiques  $G$  et  $G_1$ , et, au-delà, en prenant en compte des cinétiques de structure plus détaillées. Mais il semble déjà assez remarquable que, sous des hypothèses très simples (notamment celle d'une cinétique de structure de type relaxation, ce qui fixe les paramètres permettant de modéliser simplement le comportement rhéologique stationnaire), les réponses à des sollicitations instationnaires de grande amplitude puissent être prédites d'une manière très satisfaisante à l'aide d'un très faible nombre de paramètres supplémentaires.

### REFERENCES

- [1] QUEMADA, D. and DROZ, R. (1983). *Biorheology* 20, 635-651; QUEMADA, D. (1984). *Biorheology* 21, 423-436.
- [2] QUEMADA, D. et FLAUD, P. (1993) - *Traitement Industriel des Fluides Alimentaires Non-newtoniens*. (Strasbourg, 1992), Vol.V, pp.33-50.
- [3] QUEMADA, D. (1982). In: *Stability of Thermodynamic Systems*, J. Casas-Vasquez and J. Lebon (Eds), *Lect.Notes in Phys.164*, Springer, Berlin: pp.210-247.
- [4] BARAVIAN, C., QUEMADA, D. et FLAUD, P. (1994). *Traitement Industriel des Fluides Alimentaires Non-newtoniens* (Cologne du Gers, 1994) Vol.VII, (sous presse)
- [5] MEISTER, B.J. (1971) *Trans.Soc.Rheol.* 15, 63-89.
- [6] GLÖCKLE, W.G. et NONNENMACHER, T.F. - (1994) *Rheol Acta* 33, 337-343
- [7] DOUBLIER, J.L., CASTELAIN, C. et LEFEBVRE, J. (1993), in "Plant polymeric carbohydrates", F.Meuser, D.J.Manneurs, W.Zeible, eds., *Royal Soc.Chem.*, Cambridge, pp.76-85
- [8] BARAVIAN, C., QUEMADA, D., PARKER, A. et KRAVTCHENKO, T. - (en préparation)
- [9] QUEMADA D. (1991). In: *Rheological Modelling: Thermodynamical and Statistical Approaches*, J. Casas-Vasquez & J. Lebon (Eds), *Lect.Notes in Phys.* 381, Springer, Berlin: pp.210-247.

### APPENDICE - Modèle structurel pour la viscosité

En s'inspirant de l'exemple des suspensions concentrées, le développement du modèle structurel utilisé est basé sur les étapes suivantes

(i) la définition d'une *variable structurelle* qui, à l'évidence, doit dépendre à la fois du temps et des mécanismes conduisant à la formation et à la rupture de la structure (spécialement ceux induits par l'écoulement, lequel peut être caractérisé par une variable adimensionnée  $\Gamma$ ),

(ii) l'équation cinétique qui, à travers ces mécanismes, gouverne la variable structurelle et qui introduit tout naturellement des constantes de temps caractéristiques,

(iii) les dépendances de ces constantes de temps avec  $\Gamma$ , dépendances qui pourront aussi impliquer les autres variables structurelles (comme les concentrations,...)

(iv) les dépendances explicites des fonctions rhéologiques (ici réduites à celle de la viscosité) en fonction de la variable structurelle (Les principaux aspects de ces étapes sont décrites ailleurs [9], avec plus de détails).

**Variable structurelle  $S(t)$**  - Dans un système concentré, composé de  $N$  "particules" par unité de volume, les valeurs élevées de la fraction volumique  $\phi$  entraînent la formation d'amas dont la taille dépendra des conditions d'écoulement. Afin de se limiter à une description simple, on peut tenter d'utiliser pour  $S(t)$  une grandeur moyenne comme la fraction agrégée,

$n_A(t)$ , qui peut être exprimée en termes des fractions volumiques,  $\phi_A$  et  $\phi$ ,  $\phi_A$  étant la fraction volumique des particules constituant les amas,  $n_A = \phi_A / \phi$ . Mais compte tenu de la quantité de fluide suspendant immobilisé à l'intérieur des amas, ces derniers auront une fraction volumique effective  $\phi_{Aeff}$ , qui, avec la fraction volumique des particules individuelles,  $\phi_I$ , conduira à une fraction volumique effective pour l'ensemble de la suspension  $\phi_{eff} = \phi_I + \phi_{Aeff}$ . En prenant  $n_A(t)$  comme variable structurelle réduite simple (donc en identifiant  $n_A$  à  $S$ ),  $\phi_{eff}$  se met sous la forme (en posant  $1/C =$  compacité moyenne des amas)

$$\phi_{eff} = \phi [1 + (C-1)S(t)] \quad (A.1)$$

**Equation cinétique** - Dans le même esprit de simplicité, les processus impliqués dans les réactions de formation et de rupture des amas sont supposés du type relaxation, d'où pour la fraction agrégée  $n_A$ , l'équation cinétique

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{1 - n_A}{t_A} - \frac{n_A}{t_D} \quad (A.2)$$

où  $t_A$  et  $t_D$  sont les temps de relaxation moyens caractérisant la formation et la rupture de la structure (plus généralement ces temps peuvent être associés soit à l'organisation, soit à la désorganisation de la structure dans un sens très large, comme les processus orientation-désorientation dans une suspension de fibres, par ex.), d'où pour  $S(t)$  une équation qui s'écrit

$$t_A \frac{dS}{dt} = 1 - \frac{S}{S_{eq}} \quad (A.3)$$

où  $S_{eq}$  correspond à la structure d'équilibre atteinte sous conditions stationnaires ( $dS/dt = dn_A/dt = 0$ ), c'est-à-dire sous cisaillement constant  $\Gamma$  ( $\sigma / \sigma_c$  ou  $\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c$ )

$$S_{eq} = (1 + \theta)^{-1} \quad \text{avec } \theta = t_A / t_D = \theta(\Gamma) \quad (A.4)$$

**Constantes cinétiques dépendant du cisaillement** - Dans les systèmes concentrés, faute de connaître la dépendance en cisaillement des deux temps caractéristiques, leur rapport  $\theta(\Gamma)$  est écrit sous la forme, compatible avec les limites de  $S(\Gamma)$ , soit  $S(0) = 0$  et  $S(\infty) = \infty$ ,

$$\theta(\Gamma) = (\Gamma)^p \quad (A.5)$$

(Pour les prédictions discutées dans cet article, on a choisi  $t_A = Ka^{-1}$  et  $t_D = Kdo^{-1} \cdot (\sigma / \sigma_c)^p$ , avec  $\sigma_c = 1\text{Pa}$  et  $p = 1/2$ ,  $Ka$  et  $Kdo$  étant des constantes caractérisant la structuration et la déstructuration, respectivement.

**Viscosité en fonction de la variable structurelle** - Nous pouvons maintenant introduire l'expression de la fraction volumique effective définie par l'éq(A.1) dans l'équation de viscosité obtenue à partir de la minimisation de la dissipation visqueuse [3], conduisant ainsi à la viscosité relative

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (A.6)$$

Exprimée à l'aide de la variable structurelle réduite, l'éq(A.6) prend la forme

$$\eta_r(t) = \eta_{r\infty} [1 - (1 - \chi)S(t)]^{-2} \quad (1.9)$$

avec  $\chi = \frac{\eta_{r\infty}}{\eta_{r0}}$  et où  $\eta_{r\infty}$  et  $\eta_{r0}$  sont les viscosités stationnaires limites à  $\Gamma \rightarrow \infty$  et  $\Gamma \rightarrow 0$ ,

respectivement. La viscosité est ainsi reliée à la structure d'une manière non arbitraire, ce qui semble constituer un progrès, en comparaison avec les autres approches existant dans la littérature qui toutes ont introduit des relations ad hoc entre la viscosité et la structure, (par exemple, en posant a priori une relation linéaire entre  $\eta$  et  $S$ ).

## RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS TRES CONCENTREES EN GROSSES PARTICULES

*Philippe COUSSOT \* et Jean-Michel PIAU*

Laboratoire de Rhéologie,  
Domaine Universitaire, B.P. 53  
38041 Grenoble Cedex 9, France

**Résumé :** On admet généralement que la viscosité d'une suspension de particules solides grossières dans un fluide newtonien tend vers l'infini lorsque la concentration solide tend vers la concentration maximale d'entassement. Nous montrons ici expérimentalement que lorsque la fraction solide est sensiblement inférieure à cette limite, la suspension possède un seuil de contrainte et est thixotrope. En outre, dans certains cas, sa loi de comportement en cisaillement simple possède un minimum, qui induit l'instabilité de certains écoulements à contrainte contrôlée. L'ensemble de ces propriétés, et notamment la thixotropie, peuvent être expliquées par l'évolution de la configuration des particules et donc des interactions prédominantes au sein de la suspension (frictions, contacts lubrifiés, etc.). Nous proposons un modèle de loi de comportement microstructural qui prend en compte l'ensemble de ces phénomènes. Actuellement ce modèle permet seulement de reproduire qualitativement les propriétés observées.

### INTRODUCTION

De nombreux fluides industriels ou naturels sont des suspensions très concentrées : fluides alimentaires, boues, bétons frais, vases, etc.. En général, du fait des interactions particulières entre les particules et le fluide interstitiel, les lois de comportement de ces matériaux s'avèrent complexes. Notamment, ceux-ci sont souvent thixotropes et possèdent un seuil de contrainte [1-2]. En outre, les expériences de rhéométrie sur ce type de matériaux sont très délicates à réaliser [1] et relativement peu de mesures complètes et fiables ont été publiées jusqu'à présent. Rares sont les modèles théoriques tendant à prédire le comportement du fluide à partir des évolutions de la microstructure. Le présent travail a pour but de préciser les lois de comportement des suspensions très concentrées en particules "grossières" (mouvements browniens et interactions colloïdales négligeables).

---

\* Adresse actuelle : CEMAGREF, Division Protection contre les Erosions, Domaine Universitaire, B.P.76, 38402 Saint-Martin-d'Hères, France.

Dans le cas le plus simple d'une suspension diluée de sphères "grossières" dans un fluide newtonien, l'approche théorique a été fructueuse [3-5]. Pour des concentrations supérieures à quelques pour-cent, des modèles semi-empiriques ont été proposés, qui permettent de décrire correctement l'évolution de la viscosité lorsque la concentration solide augmente [6-7]. Lorsque cette dernière tend vers la concentration maximale d'entassement, un nouveau type de modèle a été proposé, qui s'appuie sur l'idée que les interactions dissipant le plus d'énergie sont alors les dissipations visqueuses dues aux mouvements (du type lubrification) du fluide interstitiel coincé entre deux particules voisines [8-10]. Cette approche a permis d'expliquer le résultat expérimental selon lequel la viscosité de la suspension tend vers l'infini lorsque la concentration solide tend vers la concentration maximale d'entassement. Cependant, ces modèles reposent la plupart du temps sur l'hypothèse que le comportement de la suspension est newtonien. Or ceci est vrai uniquement si les "interactions hydrodynamiques" sont prédominantes au sein de la suspension, et si la configuration des particules est statistiquement constante et isotrope. Lorsque la concentration solide est très élevée, on peut présumer que d'autres types d'interactions peuvent intervenir et que les évolutions de la configuration des particules peuvent jouer un rôle important sur le comportement de la suspension. Ces phénomènes pourraient suffire à induire l'existence d'un seuil de contrainte et un comportement thixotrope.

Trop peu d'expériences ont été réalisées jusqu'à présent dans ce domaine. Ceci est dû aux nombreuses difficultés expérimentales qui surgissent lors d'expériences de rhéométrie avec de tels matériaux : les effets de bords, le coincement des particules entre les outils de mesure, les hétérogénéités de concentration, le glissement aux parois, la fracturation ou la ségrégation des particules perturbent les expériences et rendent plus difficiles l'obtention de résultats représentatifs du comportement du fluide. Nous nous intéressons spécifiquement ici au cas des suspensions très concentrées en particules grossières. Notre but est de préciser les particularités du comportement de ces suspensions à la lumière de nouveaux résultats d'expériences de rhéométrie et d'une modélisation théorique.

## I EXPERIENCES

### I.1 Matériaux

Les suspensions étudiées ont été fabriquées en mélangeant différentes concentrations volumiques solides ( $\phi$ ) de sphères de polystyrène (Gedex) (densité : 1050 kg/m<sup>3</sup>, granulométrie étendue entre 100 et 200  $\mu$ m, concentration maximale d'entassement (lâche au hasard):  $\phi_m=61,5\%$ ) dans divers fluides : miel (produit alimentaire, densité : 1415 kg/m<sup>3</sup>, viscosité à 27°C\* : 7,5 Pa.S), mélanges eau-glycérol (à différentes concentrations volumiques (Cv), l'une d'entre elles (19%) était telle que la masse volumique

---

\* Température lors des expériences

du fluide interstitiel était égale à celle des particules suspendues à  $4.10^{-4}$  près), mélange eau-kaolinite (densité :  $1153 \text{ kg/m}^3$ , seuil de contrainte approximatif :  $1 \text{ Pa}$ ) et mélange eau-argile d'Eybens (densité :  $1326 \text{ kg/m}^3$ , seuil de contrainte approximatif :  $0,2 \text{ Pa}$ ).

## I.2 Appareils

Un rhéomètre à contrainte contrôlée (CARRI-MED C.S.) a été utilisé pour les estimations directes de seuil de contrainte. Deux rhéomètres à vitesse contrôlée (RMS et HAAKE Rotovisco RV20) ont été utilisés, respectivement pour les mesures sur les mélanges eau-argile-billes de polystyrène et pour la détermination des courbes d'écoulement des autres mélanges. Pour les tests, deux géométries à plans parallèles (Rayons respectifs :  $10 \text{ mm}$  et  $25 \text{ mm}$ ) avec un jeu variant entre  $2$  et  $5 \text{ mm}$  ont été utilisées. Les calculs de rhéométrie correspondants ont été effectués à l'aide de la formule théorique (complète) exprimant la contrainte tangentielle en fonction du gradient de vitesse à la périphérie de l'échantillon [11, 13].

## I.3 Procédure expérimentale

Pour parer aux nombreuses difficultés expérimentales qui surgissent avec ces suspensions lors d'expériences de rhéométrie, diverses précautions peuvent être prises qui ont déjà été largement discutées dans [1-2, 11]. A long terme il est probable que l'on sera capable d'interpréter ces difficultés en terme de comportement. Pour l'instant on se contente de chercher à les éviter au mieux pour obtenir des écoulements cisailés selon les hypothèses de calcul. Pour ce qui concerne les suspensions dont il est question ici, il convient de signaler les problèmes les plus importants :

- La sédimentation (dans notre cas : sédimentation inverse) des particules au cours de l'expérience est à craindre. On peut soit vérifier par le calcul que le temps de chute ou de remontée des particules est long devant le temps du test, soit vérifier que les contraintes enregistrées ne varient pas sensiblement au cours d'un temps assez long lorsqu'un niveau de vitesse constant est imposé, ce qui signifie que l'effet de la sédimentation est négligeable. Pour les expériences présentées ici nous étions dans l'un ou l'autre de ces cas.

- Les effets de bord sont cruciaux. Il convient de suivre (surtout pour les concentrations solides élevées) l'évolution de la périphérie de l'échantillon (qui a tendance à se creuser) au cours du test, pour, le cas échéant, tenir compte de la modification du volume de fluide effectivement cisailé dans le calcul de la contrainte [1-2]. Lorsque  $\phi$  est très proche de la concentration maximale d'entassement, ce creusement peut facilement dégénérer en fracturation. L'idéal est de parvenir à réaliser les expériences suffisamment rapidement pour que ces effets n'aient pas le temps de se développer sensiblement. Par ailleurs, pour plus de sécurité, il est essentiel de réaliser les mesures en alternant des niveaux de vitesse élevés et faibles. Les résultats expérimentaux présentés ici correspondent à des situations pour lesquelles nous avons jugé ces effets de bord négligeables. Le bon accord entre les résultats obtenus sur le même matériau avec différents jeux nous a confirmé que ces effets de bord avaient été suffisamment maîtrisés.

- Lorsque la concentration solide est très proche de la concentration maximale d'entassement il devient très difficile de déformer le fluide en l'écrasant. De ce fait la mise en place de l'échantillon dans un rhéomètre à plans parallèles nécessite que l'on procède par une succession de descentes suivies de légères remontées du plan supérieur, ou en imposant des oscillations.

- Aux concentrations solides élevées et lorsque le fluide interstitiel est peu visqueux, même quand sa densité est égale à celle des particules suspendues, le fluide peut avoir tendance à s'échapper du mélange à la périphérie de l'échantillon, causant ainsi une augmentation de la concentration solide du matériau cisailé. Ceci est dû au fait que les particules qui entrent en contact peuvent former localement des "pontages" qui résistent aux efforts et à l'écoulement du fluide interstitiel.

On estime que l'erreur maximum possible sur les résultats expérimentaux présentés dans la suite est de 30%. On notera que deux des problèmes décrits précédemment (sédimentation et évolution du bord), lorsqu'ils se produisent sans être décelés par l'expérimentateur, peuvent laisser croire que le fluide est fortement thixotrope.

#### I.4 Résultats expérimentaux

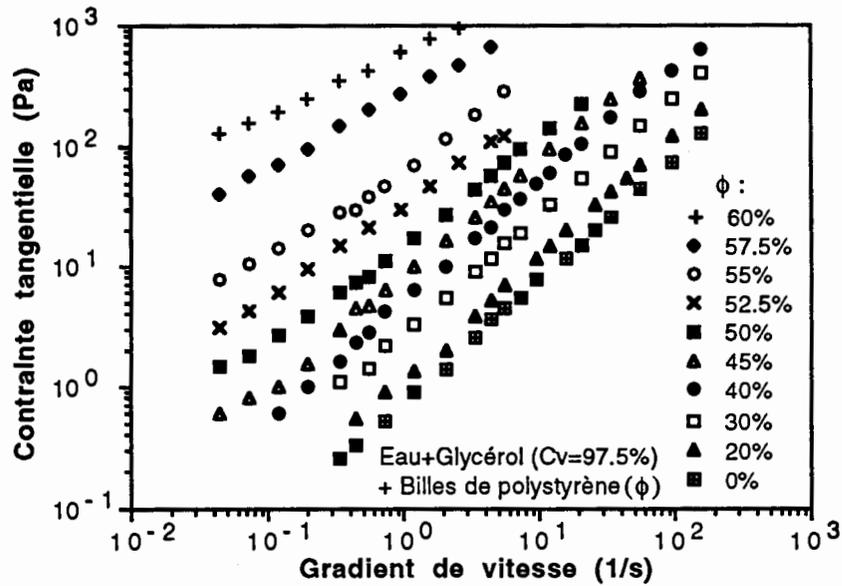
##### \* Viscosité

Un premier type d'expérience a consisté à déterminer la courbe d'écoulement en cisaillement simple de diverses suspensions concentrées, à l'aide d'expériences à vitesse contrôlée. On a d'abord pu vérifier que le comportement d'une suspension est newtonien (dans notre gamme de gradient de vitesse) tant que la concentration solide est environ inférieure à 45% (Cf Fig. 1). En revanche, au-delà de cette concentration on observe que la pente de la courbe d'écoulement diminue sensiblement vers les gradients de vitesse faibles (Cf Fig. 1-2). Lorsqu'elle a pu être déterminée, la partie de la courbe correspondant aux forts gradients de vitesse est linéaire de pente 1 (dans un diagramme logarithmique). Au passage on constate que la viscosité correspondante augmente plus rapidement que le prévoit le modèle de Frankel & Acrivos [8] pour une concentration solide supérieure à 50% (Cf Fig. 3). Plus la concentration est grande, plus le caractère non-newtonien s'accroît dans notre gamme de gradient de vitesse : la pente de la courbe d'écoulement est nettement inférieure à 1, on a donc affaire à des fluides rhéofluidifiants; la courbe d'écoulement semble tendre vers une valeur de contrainte non nulle lorsque le gradient de vitesse tend vers zéro, on a donc vraisemblablement affaire à des fluides à seuil (Cf Fig. 1, 2 et 4).

##### \* Seuil de contrainte

L'existence d'un seuil de contrainte aux fortes concentrations solides est confirmé par des expériences à contrainte contrôlée. Lorsqu'on impose successivement des niveaux de contrainte croissants (on relâche cette contrainte entre chaque niveau et on laisse au repos l'échantillon pendant quelques secondes), la déformation enregistrée semble tendre vers une limite finie, il n'y a pas à proprement parler écoulement [1-2]. Lorsqu'on dépasse cette contrainte critique, on obtient un écoulement permanent. La

valeur de la contrainte appliquée pour maintenir cet écoulement est la valeur du seuil de contrainte estimé par cette technique.



Figures 1 et 2 : Courbes d'écoulement de différents mélanges eau-glycérol-billes de polystyrène.

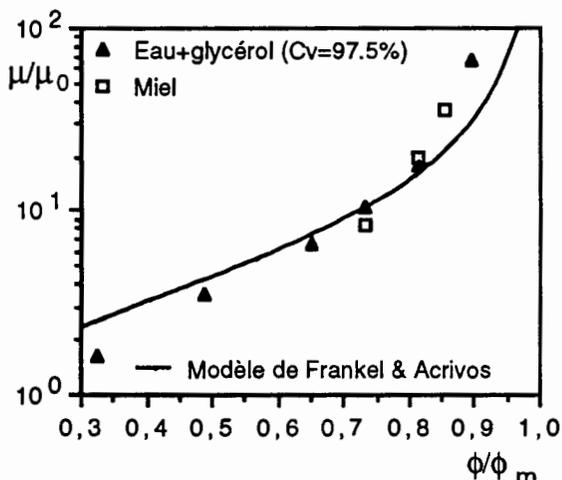
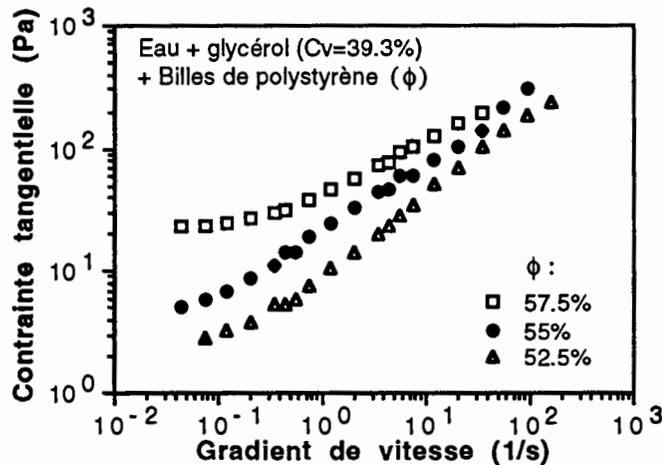


Figure 3 : Evolution de la viscosité (rapportée à la viscosité du fluide interstitiel) des suspensions concentrées aux forts gradients de vitesse en fonction de  $\phi$  (rapportée à la concentration maximale d'entassement).

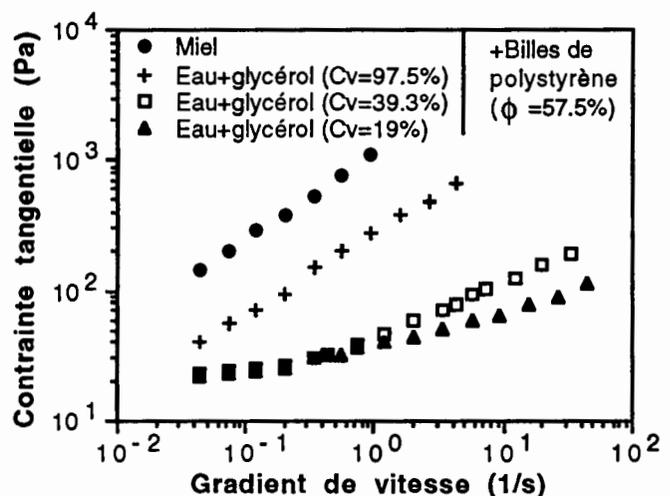


Figure 4 : Loi de comportement en cisaillement simple de suspensions de billes de polystyrène ( $\phi$  fixe) dans différents fluides (viscosités :  $1,8 \cdot 10^{-3}$  Pa.s,  $5,4 \cdot 10^{-3}$  Pa.s,  $0,75$  Pa.s,  $7,5$  Pa.s).

On a aussi pu constater que le seuil de contrainte de ces suspensions semble surtout dépendre de la concentration en particules grossières et non de la viscosité du fluide interstitiel. En effet, lorsqu'on trace, dans un même diagramme, les courbes d'écoulement correspondant à différentes suspensions (à même concentration solide), ces courbes semblent tendre vers une même valeur vers les petits gradients de vitesse (Cf par exemple Fig. 4). Ceci est confirmé par l'ensemble des résultats (Cf Fig. 5) de mesures de seuil de contrainte. Au passage, sur la Figure 5, on observe aussi un assez bon accord entre les deux techniques de détermination du seuil : extrapolé par des mesures à vitesse contrôlée ou estimé par des mesures à contrainte contrôlée.

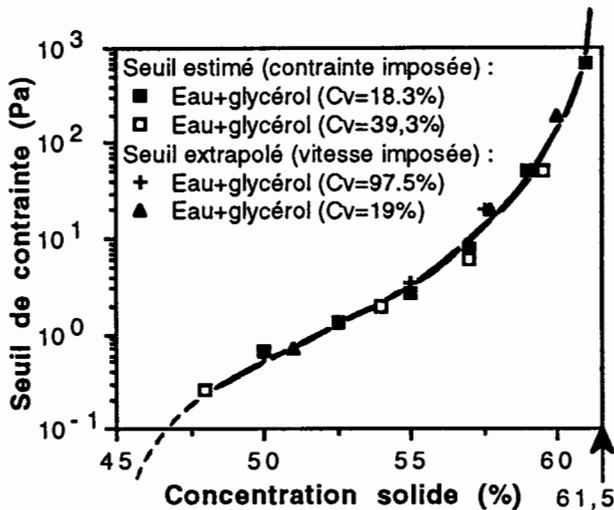


Figure 5 : Evolution du seuil de contrainte de diverses suspensions concentrées en fonction de la concentration volumique solide.

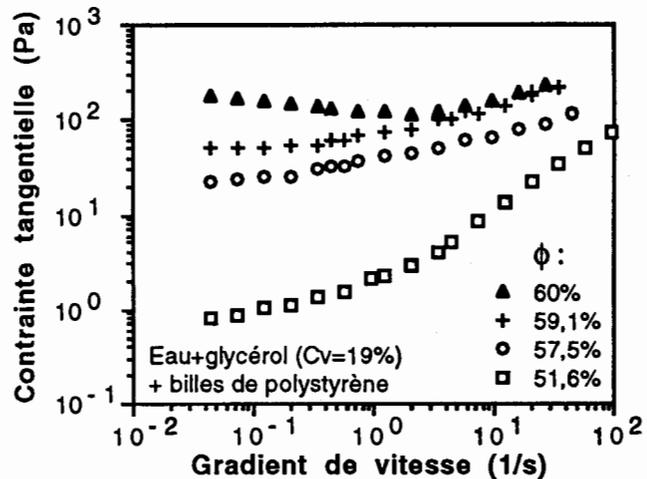


Figure 6 : Loi de comportement en cisaillement simples de suspensions de billes de polystyrène dans un mélange eau-glycérol de même densité.

#### \* Loi de comportement des suspensions extrêmement concentrées

Lorsque la concentration solide approche de très près (à quelques pour-cent) la concentration maximale d'entassement, des effets particuliers apparaissent. Pour les mélanges (eau-glycérol ou miel)-billes de polystyrène, à vitesse contrôlée, il n'a été possible de relever des mesures pertinentes que dans le cas de deux suspensions [eau-glycérol (Cv=19%) + billes de polystyrène ( $\phi=59,1\%$  et  $60\%$ )] (Cf Fig. 6). Dans les autres cas en effet, la périphérie de l'échantillon évolue trop rapidement d'un niveau de vitesse à un autre. Pour certains mélanges très concentrés en sphères, on a pu noter, lors d'expériences à contrainte contrôlée, que la courbe d'écoulement semble posséder un minimum : lorsque la contrainte imposée devient supérieure au seuil, la vitesse induite passe soudain d'une valeur très faible à une valeur très forte. Ce résultat est en accord avec celui obtenu pour une des suspensions de la Figure 6. Des résultats analogues mais plus complets ont été obtenus avec les mélanges eau-argile-billes de polystyrène [Les fluides interstitiels de ces suspensions ne sont pas newtoniens mais il est très probable (Cf [11]) que les caractéristiques macroscopiques observées ne tirent pas leur origine de fait]. Pour ces fluides on observe ainsi non seulement un minimum dans la courbe d'écoulement (Fig. 7) mais aussi des

effets thixotropes très particuliers (Cf Fig. 8-9-10) lors d'un changement brusque de niveau de vitesse imposée [Les fluides interstitiels de ces suspensions ne sont (apparemment) pas thixotropes et a fortiori ne possèdent pas les propriétés particulières et marquées que l'on observe pour ces suspensions]. Le minimum de la courbe d'écoulement induit des réactions d'instabilité lors d'écoulements à contrainte contrôlée, du type de ceux décrits précédemment. Ces caractéristiques avaient déjà été observées pour des suspensions concentrées très différentes (mélanges eau-bentonite [2] ou boues rocailleuses [11]).

## II DISCUSSION

### II.1 Le seuil de contrainte des suspensions concentrées de particules grossières

Nos expériences prouvent qu'il existe une concentration critique au-delà de laquelle une suspension concentrée possède un seuil de contrainte. La valeur de cette concentration critique est cependant difficile à déterminer compte-tenu de la précision des rhéomètres actuels et des difficultés expérimentales. La valeur approximative déduite des présents résultats est 45%, alors que la valeur suggérée par Barnes et al [14] est de 56%. Dans tous les cas, pour préciser cette valeur, il serait par exemple nécessaire de réaliser des mesures à de plus faibles gradients de vitesse mais il faudrait pour cela être capable de s'affranchir des effets perturbateurs des expériences.

En analogie avec la théorie de la percolation, cette rupture du comportement peut être associée à l'existence d'un réseau continu d'interactions directes entre particules [15]. Pour initier le mouvement du fluide il faut imposer un niveau de contrainte minimum capable de briser ce réseau, initiant ainsi le mouvement relatif de chaque particule par rapport à sa voisine. Ce réseau est évidemment d'autant plus serré que la concentration solide est grande et le seuil de contrainte du fluide augmente en conséquence. L'idée que seules des interactions directes du type friction induisent ce seuil de contrainte est naturelle, puisque le fluide interstitiel est newtonien. Cette idée est en outre supportée par le fait que le seuil de contrainte du fluide ne dépend pas sensiblement de la viscosité du fluide interstitiel (Cf Section I). L'existence d'un réseau de "liens" susceptible d'expliquer le seuil de contrainte d'un fluide a déjà été proposé dans diverses situations (Cf les références citées dans [12]). Le rapport entre la concentration critique (pour l'apparition d'un seuil) avancée ici (45%), et la concentration maximale d'entassement, est relativement faible : 0,732. Ceci n'est pas réellement surprenant. La concentration critique pour laquelle apparaît un seuil de contrainte correspond à un seuil de percolation d'une structure désordonnée "lâche" entre les particules, alors que le seuil d'entassement correspond à la percolation d'une structure désordonnée "dense". Il est d'ailleurs intéressant de noter que la valeur du rapport obtenu est proche de celle que l'on obtiendrait pour des structures ordonnées telles que des cristaux : le rapport entre la concentration de percolation "lâche" d'un cristal, 52,4%

(configuration cubique simple), et la concentration maximale d'entassement, 74% (hexagonale compacte) vaut 0,707.

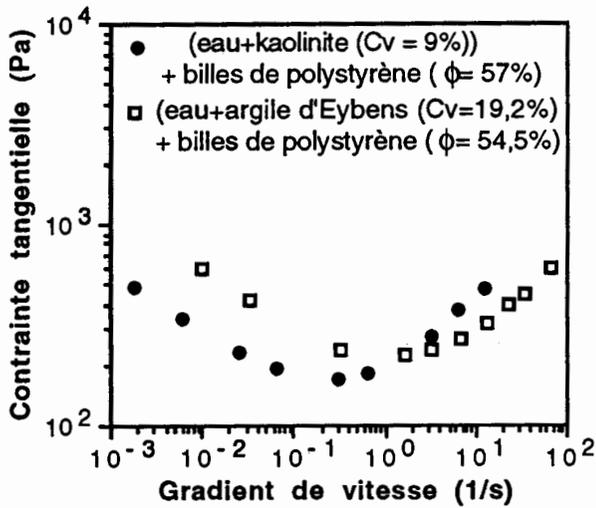


Figure 7 : Courbe d'écoulement de deux mélanges eau-argile-billes de polystyrène.

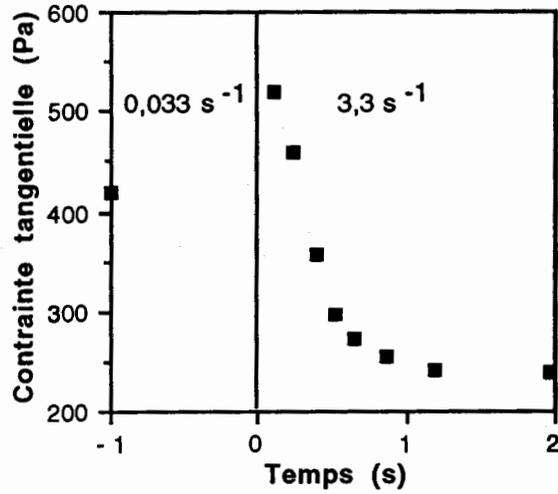
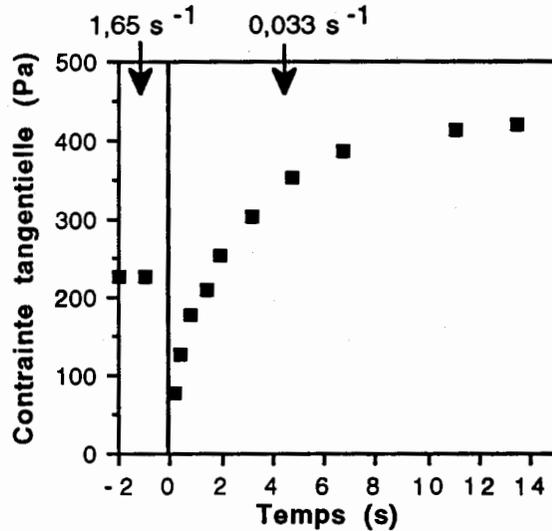
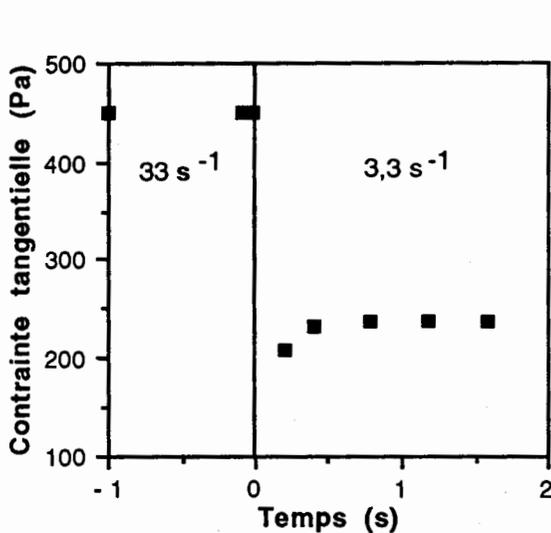


Figure 8



Figures 8-9-10 : Mélange eau-kaolinite ( $C_v=9\%$ ) +billes de polystyrène (57%) : Evolution de la contraite tangentielle lors d'un changement brutal de gradient de vitesse imposée à partir d'un écoulement permanent.

## II.2 La rhéofluidification des suspensions concentrées

Le seuil de contraite a été précédemment attribué à un réseau d'interactions directes entre particules. Or ce réseau est nécessairement associé à une configuration particulière des particules. Lorsque la vitesse de cisaillement tend vers zéro, en régime permanent, ce réseau se déforme très lentement. A des vitesses moyennes ou élevées, il se brise, au moins momentanément, pour permettre l'écoulement. Localement, les particules peuvent alors se trouver pendant un temps relativement court dans une configuration "dispersée", i.e. séparées les unes des autres par du fluide interstitiel. Si cette configuration existait partout dans le fluide au-delà d'une certaine vitesse et persistait à des vitesses plus élevées, on observerait un comportement newtonien à ces vitesses. Au contraire on peut constater que la suspension est (Cf Fig. 1) rhéofluidifiante (au moins dans la zone des

faibles gradients de vitesse), comme d'ailleurs de nombreux autres types de suspensions ou dispersions [12]. Il est possible d'attribuer ceci au fait que la configuration moyenne (dans l'espace et le temps) évolue d'un gradient de vitesse à l'autre. Aux faibles gradients de vitesse, des fractions de réseau se reforment momentanément pendant l'écoulement. De ce fait, la contrainte à imposer n'est pas simplement due à des interactions hydrodynamiques. Mais la part de contrainte relative à la rupture d'une fraction de réseau diminue avec le gradient de vitesse. Aux plus forts gradients de vitesse, en revanche, la configuration reste "dispersée" et on observe alors un comportement newtonien (Cf Fig. 1, pour  $\phi$  inférieur à 52.5%). Pour des concentrations solides très grandes, nos mesures partielles (à cause des difficultés expérimentales) ne permettent pas de savoir si ces hypothèses sont encore valides.

### II.3 Thixotropie et minimum dans la courbe d'écoulement

Les évolutions de la configuration d'un gradient de vitesse à un autre expliquent la thixotropie de ce type de fluide : le changement de configuration interne n'est pas instantané. Pour des suspensions concentrées de particules dans un fluide interstitiel suffisamment visqueux, la thixotropie nous est apparue peu marquée. En revanche, lorsque le fluide interstitiel est peu visqueux, les évolutions de la configuration entre les faibles et les forts gradients de vitesse induisent des variations importantes de contrainte et la thixotropie est plus marquée. Ces caractéristiques expliquent aussi le minimum dans la loi de comportement : aux faibles gradients de vitesse, une contrainte élevée est nécessaire pour maintenir le mouvement parce qu'un réseau d'interactions est sans cesse reformé; à de plus forts gradients de vitesse une contrainte plus faible peut être suffisante pour maintenir le mouvement parce que la configuration est dispersée et les contacts directs sont rares pendant l'écoulement. Cette explication est analogue à celle fournie dans [2] pour expliquer les particularités de la loi de comportement de certains mélanges eau-bentonite : un réseau d'interactions fortes existent au repos, une contrainte élevée est nécessaire pour briser ce réseau; pour des écoulements rapides, les particules interagissent directement beaucoup plus rarement et les interactions "hydrodynamiques" fournissent l'essentiel des dissipations d'énergie, or ces dernières sont faibles car le fluide interstitiel est peu visqueux.

## III MODELE THEORIQUE

Nous allons maintenant exposer les bases d'un modèle théorique de loi de comportement dont les hypothèses et les développements complets seront présentés en détail dans un article actuellement en préparation. Ce modèle, fondé sur les évolutions des interactions au niveau de la microstructure au cours de l'écoulement, a pour but de décrire la loi de comportement d'une suspension très concentrée en particules solides grossières.

### III.1 Hypothèses générales

Nous considérons une suspension de particules solides grossières (granulométrie non uniforme) dans un fluide newtonien. On s'intéresse uniquement au cisaillement simple de ce matériau. On admet que la concentration volumique solide est suffisamment élevée pour que les interactions prédominantes entre particules puissent être séparées en deux catégories distinctes : les interactions par contacts directs, du type "friction"; les interactions hydrodynamiques entre particules très proches séparées par une épaisseur de fluide faible devant le rayon des particules, il s'agit donc d'interactions du type "lubrifié". On appellera respectivement  $N$  et  $N'$  le nombre moyen de contacts lubrifiés et directs autour d'une particule. Compte-tenu de la forte concentration volumique solide, on suppose que le nombre total de contacts (lubrifiés ou directs) varie peu lors des écoulements du fluide. On a donc :

$$N_0 = N + N' = f(\phi) = \text{Cste} \quad (1)$$

où  $N_0$  est le nombre maximum de contacts. Lors des variations de la configuration, c'est la répartition selon ces deux catégories qui peut changer notablement. On a ainsi deux types de configurations extrêmes : "serrée" lorsque le nombre de contacts directs est maximum et "dispersée" lorsqu'il est minimum. Seul l'arrangement des particules se modifie, le volume englobant ces particules ne change pas. Notre hypothèse principale concernant les évolutions de la configuration est que le nombre de contacts directs en régime permanent ( $N'_s$ ) diminue lorsque le gradient de vitesse ( $\dot{\gamma}$ ) augmente :

$$\frac{dN'_s}{d\dot{\gamma}} < 0 \quad (2)$$

On suppose par ailleurs une loi d'évolution de  $N'$  très simple :

$$\frac{dN'}{dt} = \frac{1}{\theta} (N'_s - N') \quad (3)$$

où  $\theta$  est un temps caractéristique.  $\theta$  et  $N'_s$  sont des fonctions de  $\dot{\gamma}$  uniquement. Le nombre de contacts directs tend vers une valeur différente de  $N_0$  parce la configuration correspondante peut être difficile à atteindre en cisaillement simple. En revanche, aux très fortes vitesses de cisaillement le nombre de contacts directs tend vers 0. On a donc  $N'_s \rightarrow qN'_0$  quand  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  où  $0 < q < 1$  et  $N'_s \rightarrow 0$  quand  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ . On pose par ailleurs :

$$N' = N'_0 \xi ; N = N'_0 (1 - \xi) \quad (4)$$

$\xi$  est un paramètre de configuration qui prend des valeurs dans l'intervalle  $[0, q]$  et qui représente la fraction instantanée de contacts directs (par rapport au nombre total possible de contacts). Enfin on suppose qu'il n'y a pas de mouvement des particules solides au repos, donc  $1/\theta = 0$  quand  $\dot{\gamma} = 0$

### III.2 Expression de la contrainte tangentielle

En cisaillement simple, les deux principaux types d'interaction donnent lieu à deux termes de contrainte tangentielle distincts qu'il faut ajouter pour

obtenir  $\sigma$  la contrainte totale. Si les contacts lubrifiés se développent de manière isotrope et de manière analogue quel que soit leur nombre, le terme de contrainte correspondant ( $\tau_1$ ) est proportionnel à N. Si en outre la configuration des particules et la direction des mouvements relatifs des particules ne dépend pas de la viscosité du fluide,  $\tau_1$  est proportionnel à la viscosité du fluide interstitiel et au gradient de vitesse apparent. Finalement, on a :

$$\tau_1 = aN\mu\dot{\gamma} \quad (5)$$

où a est une constante qui ne dépend pas de la configuration et du gradient de vitesse mais dépend de la granulométrie et de la concentration solide. a est lié à la distance moyenne séparant deux particules voisines et augmente rapidement avec la concentration solide.

Dans la suspension, chaque contact direct donne lieu à une force qui dépend grossièrement de la force normale entre les deux particules. On fait maintenant l'hypothèse forte que l'intensité de cette force normale ne dépend pas du nombre de contacts directs, de la configuration et de l'intensité du cisaillement. Cette force pourrait être estimée en mesurant la pression exercée sur un mur poreux au contact avec le fluide au repos, ainsi que le nombre et la direction des contacts directs sur ce mur. La force normale locale serait alors égale au rapport de la pression et du nombre moyen de contacts directs par unité de surface pondérés par le cosinus de l'angle entre leur direction et la normale au mur. Finalement chaque contact direct donne lieu à un effort tangentiel dont le module est  $f_c$ . Avec en outre les mêmes hypothèses que précédemment pour les contacts lubrifiés concernant la disposition de ces contacts, on obtient :

$$\tau_2 = bN'f_c \quad (6)$$

où  $\tau_2$  est la contrainte due aux contacts directs et b dépend de la structure du réseau granulaire (supposé isotrope et constant ici). Le système d'équations complet décrivant les évolutions du fluide est finalement :

$$\sigma = N_0[a\mu\dot{\gamma}(1-\xi) + bfc\xi] ; \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\theta} [\xi_s - \xi] \quad (7)$$

$\sigma$  dépend essentiellement des fonctions inconnues  $\theta(\dot{\gamma})$  et  $\xi_s(\dot{\gamma})$ . En régime permanent, sa valeur est  $\sigma_s$  donnée par :

$$\sigma_s = N_0[a\mu\dot{\gamma}_s(1-\xi_s) + bfc\xi_s] \quad (8)$$

Ce fluide possède un seuil de contrainte égal à  $qbfcN'_0$ . Cependant, en pratique, le seuil d'écoulement du fluide dépend de l'histoire des déformations avant l'arrêt et peut notamment être plus faible que la valeur maximum donnée ci-dessus si le fluide s'est arrêté dans une configuration dispersée. La courbe d'écoulement possède au moins un minimum lorsque :

$$\left(\frac{d\sigma_s}{d\dot{\gamma}_s}\right)_0 < 0 \quad \text{c'est à dire : } a\mu < bfc \left(\frac{d\xi_s}{d\dot{\gamma}_s}\right)_0 \quad (9)$$

Les évolutions temporelles de la contrainte lors d'un changement brutal de vitesse imposée sont alors très particulières [11] et en accord, au moins qualitativement avec nos résultats expérimentaux.

## CONCLUSION

Nous avons montré qu'au-delà d'une concentration solide critique, les suspensions concentrées de particules solides grossières sont non-newtoniennes. Notamment elles possèdent un seuil de contrainte et peuvent être thixotropes. Ceci a été imputé à l'existence d'un réseau continu de contacts directs entre particules et aux évolutions de la configuration des particules. Sur ces bases, nous avons proposé un modèle de loi de comportement microstructurel. Ce modèle ne permet pas encore de prévoir correctement la loi de comportement d'une suspension concentrée. Ceci est essentiellement dû au fait que les évolutions de la configuration des particules au cours des écoulements sont encore mal connues. Le modèle présenté permet cependant d'expliquer tous les phénomènes observés expérimentalement.

L'étude des lois de comportement des suspensions très concentrées de particules grossières paraît être la base nécessaire à la compréhension, d'un point de vue microstructurel, des lois de comportement des suspensions concentrées complexes. De plus il est vraisemblable que des progrès dans cette voie pourraient aussi apporter beaucoup à la compréhension des lois de comportement des sols ou des milieux granulaires.

## Références

- [1] Coussot, P., and Piau, J.-M., (1993), "Techniques de rhéométrie en cisaillement simple dans le cas de suspensions et dispersions concentrées", Les Cahiers de rhéologie, Groupe Français de Rhéologie, XII, N°1, pp.1-13.
- [2] Coussot, P., Leonov, A.I., and Piau, J.-M., (1993), "Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 46, pp.179-217.
- [3] Einstein, A., (1956), in Investigation of the brownian movement, Dover, New-York, p.49, [English translation of Ann. Physik, 19, p.286 (1906), et 34, p.591, (1911)].
- [4] Batchelor, G.K., and Green, J.T., (1972), "The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order  $c^2$ ", Journal of Fluid Mechanics, 56, p.375.
- [5] Batchelor, G.K., (1970), "The stress system in a suspension of force free particles", Journal of Fluid Mechanics, 41, pp.545-570.
- [6] Kamal, M.R., and Mutel, A., (1985), "Rheological properties of suspensions in newtonian and non-newtonian fluids", Journal of Polymer Engineering, 5, N°4, pp.293-382.
- [7] Utracki, L.A., (1988), "The rheology of two-phase flows", in *Rheometrical Measurement*, Edited by A.A. Collyer and D.W. Clegg, Elsevier Applied Science, Chapter 15, pp.479-594.
- [8] Frankel, N.A., and Acrivos, A., (1967), "On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres", Chemical Engineering Science, 22, pp.847-853.
- [9] Goddard, J.D., (1977), "An elastohydrodynamic theory for the rheology of concentrated suspensions of deformable particles", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2, pp.169-189.
- [10] Marrucci, G., and Denn, M.M., (1985), "On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres", Rheologica Acta, 24, pp.317-320.
- [11] Coussot, P., (1992), "Rhéologie des laves torrentielles - Etude de dispersions et suspensions concentrées -", thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique, Grenoble, France, 420p.
- [12] Coussot, P. and Piau, J.-M., (1994), "On the behaviour of fine mud suspensions", Rheologica Acta, 33, pp.175-184.
- [13] Piau, J.-M., (1979), "Fluides non-newtoniens", Techniques de l'Ingénieur, A710-711.
- [14] Barnes, H.A., Jomha, A.I., Lips, A., Merrington, A., and Woodcock, L.V., (1991), "Recent developments in dense suspension rheology", Powder Technology, 65, pp.343-370.
- [15] de Gennes, P.G., (1979), "Conjectures on the transition from Poiseuille to plug flow in suspensions", Journal de Physique, 40, pp.783-787.

## ETUDE DU COMPORTEMENT THIXOTROPE D'UNE ENCRE D'IMPRIMERIE

Anne BLAYO, Alessandro GANDINI et Jean-François LE NEST  
*Laboratoire Matériaux Polymères,  
Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques de  
Grenoble  
461, rue de la Papeterie; BP 65; 38402 SAINT-MARTIN-D'HERES*

### Résumé

Les encres pour impression offset présentent en général un caractère thixotrope, ce qui influence leur comportement sur la presse d'impression. Par exemple, un mauvais transfert de l'encre peut être dû à sa viscosité trop élevée, du fait de restructurations trop rapides. Dans cette étude, le comportement thixotrope de certaines encres offset a été mis en évidence à l'aide d'un rhéomètre à géométrie cône-plan. Ces expériences ont permis de déterminer un "indice de thixotropie" relié à la surface d'une boucle d'hysteresis. En particulier, on a étudié l'incidence de la composition de l'encre sur ses propriétés thixotropes. L'influence de la température sur ce type de comportement rhéologique a également été considérée.

### Introduction:

Bien qu'elles se présentent sous la forme d'un matériau apparemment homogène, les encres d'imprimerie sont un mélange de constituants de natures bien différentes. Quel que soit le procédé d'impression, on peut diviser ces composants en trois catégories :

- la matière colorante: c'est le plus souvent un pigment (ou un mélange de pigments) très finement divisé, en suspension colloïdale dans la phase fluide. Pour certaines encres (c'est le cas les encres pour

la flexographie et pour l'héliogravure), des colorants solubles sont utilisés.

- le véhicule: cette phase fluide, encore appelée vernis, est constituée d'un mélange de polymères ("résines" ou "liants") et de solvants. Son rôle est de lier le pigment au support d'impression et de le protéger en formant un film continu. Le choix du type de véhicule détermine le processus de séchage de l'encre.

- des additifs: ces produits de nature variée sont ajoutés à l'encre pour améliorer certaines de ses propriétés, soit dans son état liquide au cours de l'impression par exemple (catalyseurs de séchage, modificateurs de rhéologie...), soit lorsque le film d'encre est sec (résistance à l'abrasion, propriétés de glissant...).

Si les pigments sont généralement le dénominateur commun à toutes les encres, le véhicule et les additifs auront par contre une composition et des propriétés entièrement déterminées par la nature du procédé d'impression. Ainsi, on distingue deux grandes catégories d'encres: les encres "grasses" de viscosité relativement élevée (2 à 40 Pa.s à 20°C) et les encres "liquides" de faible viscosité (inférieure à 1 Pa.s à 20°C). Les encres grasses sont utilisées dans les procédés offset et la typographie, tandis que les encres liquides sont réservées à la flexographie et à l'héliogravure. Dans ce qui suit, on ne s'intéressera qu'à certains types d'encres offset.

Le procédé offset est actuellement un procédé d'impression très répandu. C'est le plus commun en Europe (depuis quelques années, pour certains types d'imprimés, il est devancé par la flexographie aux USA). Ce succès est dû à sa souplesse et sa facilité à s'adapter à une grande variété de produits, dans une gamme de tirage assez large. En outre, ce mode d'impression fournit des produits de bonne qualité, à un coût relativement peu élevé. Parmi les applications, on trouvera notamment des imprimés de toutes sortes ainsi que des emballages. Les unités d'impression sont des machines à feuilles ou des rotatives. Deux points principaux caractérisent l'impression offset:

1) le transfert de l'image est indirect: l'image est d'abord reportée de la forme imprimante (plaque en aluminium) sur une surface intermédiaire, le blanchet (composite caoutchoutique) puis sur le papier ou un autre support d'impression.

2) la forme imprimante en offset est quasiment planographique, contrairement aux autres grands procédés graphiques (forme en relief pour la flexographie et la typographie, en creux pour l'héliogravure):

sur une plaque offset, les différences de relief sont de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . La discrimination entre les zones imprimantes et les zones non imprimantes repose uniquement sur un ensemble de physico-chimiques. Actuellement, il faut distinguer deux variantes du procédé: l'offset conventionnel, ou offset "humide", et l'offset sans mouillage.

Dans le premier cas, le principe de l'offset est fondé sur l'incompatibilité de deux liquides, l'eau et l'encre grasse. Ainsi, une surface non imprimante de la plaque offset (de l'aluminium anodisé avec une fine couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la plupart des cas) est hydrophile. Son énergie de surface est environ  $60\text{-}70 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Elle accepte facilement un liquide polaire tel la solution de mouillage. Par contre, une zone imprimante de la plaque a une énergie de surface assez basse ( $35\text{-}40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) avec une composante polaire assez faible. Lipophile, elle accepte facilement l'encre grasse, dont la tension superficielle est de  $30$  à  $36 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  [1,2,3,4]. Sur la presse en offset conventionnel, les toucheurs du dispositif de mouillage apportent d'abord une mince pellicule d'eau de mouillage sur l'ensemble de la plaque offset, puis la plaque rencontre le premier toucheur du train d'encrage. L'encre peut chasser l'eau des parties imprimantes, mais aussi émulsionner l'eau. La zone imprimante n'est donc pas recouverte d'encre seule, mais plutôt d'une émulsion eau/encre, dont la qualité est fondamentale pour l'impression offset.

Dans le cas de l'offset sans mouillage, la plaque offset est enduite d'une couche de photopolymère elle-même enduite d'une couche de silicone. Le principe de l'offset sans mouillage repose sur la répulsion de l'encre par le silicone, le silicone jouant le rôle de la solution de mouillage de l'offset "humide"[5]. Cette nouvelle conception des interactions encre/plaque permet la reproduction de détails très fins, ce qui est particulièrement adapté aux travaux de qualité. Les caractéristiques rhéologiques des encres pour offset sans mouillage sont particulières et leur sont conférées par des résines spécifiques. Le principal problème rencontré en l'absence d'eau de mouillage est le contrôle de la température. D'autre part, il est possible d'imprimer dans de bonnes conditions avec le système sans mouillage et des encres pour offset conventionnelles à condition de modifier celles-ci à l'aide d'un additif dit "durcisseur", qui confère à l'encre les caractéristiques rhéologiques requises.

### Etude du caractère thixotrope d'une encre offset:

Depuis sa fabrication jusqu'à son séchage sur le support d'impression, une encre est soumise à des conditions caractérisées par des gradients de vitesse très variés. La sédimentation des pigments et le nivellement de l'encre, par exemple, ont lieu à des gradients de vitesse très faibles ( $10^{-6}$  à  $10^{-4}$  s $^{-1}$ ). Par contre, l'écoulement de l'encre dans la zone d'impression correspond à des gradients de vitesse très élevés ( $10^5$  à  $10^6$  s $^{-1}$ ) [6].

Dans le cas de l'offset, l'imprimeur reçoit une encre prête à l'emploi, dont la formule a été optimisée pour un travail précis (le cas des encres liquides \_ qui n'est pas traité dans cette étude \_ est très différent, puisque c'est l'imprimeur qui ajuste la viscosité de l'encre, selon les conditions d'impression, par addition de solvant). Par ailleurs, il faut noter que le comportement rhéologique des encres offset conventionnel est rendu complexe à cause de l'émulsification de l'eau de mouillage dans l'encre [7,8].

De manière générale, les encres étudiées ont un écoulement rhéofluidifiant, qui peut être modélisé par le modèle de Cross [9]:

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K \cdot \dot{\gamma})^m$$

- où:  $\eta_0$  est la valeur asymptotique de la viscosité aux gradients très faibles  
 $\eta$  est la valeur asymptotique de la viscosité aux gradients très élevés  
 $K$  est un temps de relaxation,  
et  $m$  une constante adimensionnelle.

Ce modèle a été récemment utilisé par Chou [10] pour mettre en équation des profils de viscosité de différentes encres commerciales.

Le modèle de Cross présente cependant l'inconvénient de nécessiter la connaissance de quatre paramètres,  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$ ,  $K$ , et  $m$ . C'est pourquoi on utilise aussi fréquemment le modèle d'Herschel-Bulkley, qui fournit de bonnes corrélations:

$$\text{pour } \sigma > \sigma_s \quad \sigma = \sigma_s + (K\dot{\gamma})^n$$

$$\text{pour } \sigma < \sigma_s \quad \dot{\gamma} = 0$$

où  $\sigma_s$  est la contrainte de seuil apparente définie comme la contrainte en dessous de laquelle il n'y a pas d'écoulement du liquide,  $K$  et  $n$  sont des constantes, avec  $n < 1$ .

Le caractère thixotrope des encres est connu des utilisateurs: au cours de l'impression, l'encre est destructurée par compression, extension, cisaillement dans les zones de pincement successives, pendant des temps très brefs. Ailleurs, la plupart du temps, l'encre est au repos sur la presse, et se "restructure", partiellement ou totalement. Les vitesses de destructuration et de restructuration doivent être équilibrées suivant les conditions de la presse. Un mauvais transfert (défaut de moutonnement, par exemple) peut être dû à une viscosité excessive du fait de "restructurations" trop rapides de l'encre. Le cas contraire peut conduire à un élargissement excessif du point de trame [10,11,12].

Dans le cas des encres d'imprimerie, plusieurs descriptions quantitatives de la thixotropie ont été proposées à partir de mesures expérimentales. Goodeve et Whitfield [13] ont étudié la thixotropie de dispersions de pigments noirs dans des huiles minérales à l'aide de deux paramètres: un "coefficient de thixotropie", défini comme la pente du graphe  $\eta = f(1/\dot{\gamma})$ , où  $\eta$  est assimilé à un coefficient de viscosité plastique, et une "viscosité résiduelle", qui est la valeur d'équilibre de la viscosité, une fois que l'effet dépendant du temps s'est estompé.

Des expériences en cisaillements transitoires ont été effectuées pour simuler les situations subies par l'encre sur la presse: Pangalos et al [14] ont étudié notamment les réponses de plusieurs encres (de type presse) à une succession de gradients de vitesse. Ces gradients de vitesse de cisaillement sont imposés à l'encre pendant un temps très court, et un temps de repos variable sépare chaque expérience.

L'enregistrement de la contrainte de cisaillement permet de suivre la destructuration et la restructuration de l'encre.

Enfin, plus récemment, en effectuant un cycle de mesure par contrainte de cisaillement croissante, puis décroissante, Chou et Bain [15] ont défini un indice de thixotropie  $\theta$  par (voir figure 1):

$$\theta = \frac{\text{Surface de la boucle d'hystérésis}}{\text{Surface sous la courbe "montée"}}$$

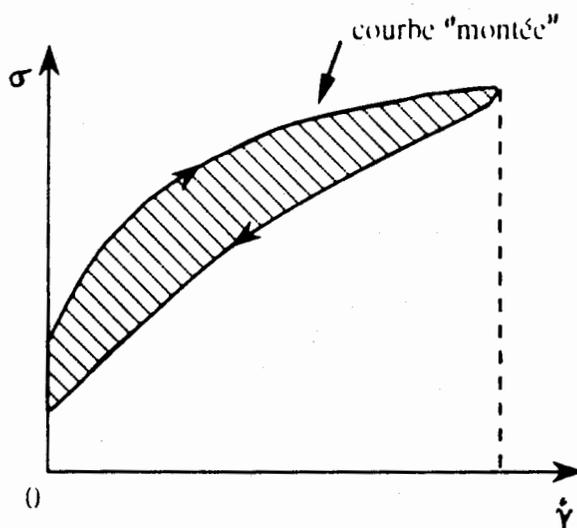


Figure 1: Rhéogramme illustrant le calcul de l'indice de thixotropie  $\theta$  (d'après Chou et Bain [15])

## Partie expérimentale

### *Encres étudiées*

Trois types de produits industriels ont été analysés. Leurs compositions indicatives figurent dans le tableau 2.

1. Une série d'encres offset (conventionnel) pour machine à feuilles (Jaune, Magenta, Cyan et Noir). Dans la suite, ces encres seront désignées par la lettre C.

2. Une série d'encres conçues pour l'offset sans mouillage. Dans la suite, ces encres seront désignées par la lettre W.

3. Une série d'encres obtenues par modification des encres C, par l'addition d'un modificateur de rhéologie (l'additif "durcisseur" évoqué plus haut). Cet additif doit rendre les encres C conventionnelles aptes à

l'impression sans mouillage. Il a une action efficace et rapide. Des analyses IR ont permis de déterminer sa structure: il appartient à la famille des polyamides. Dans la suite, nous désignerons la série d'encres modifiées par la lettre C'.

	Encres C	Encres W
Pigments	15-20 %	13,5-19 %
Résines solides	30 %	49-58 %
Huiles végétales	20 %	
Huiles minérales	25 %	23-26 %
Additifs	5-10 %	5-9 %

Tableau 2: Compositions indicatives des encres utilisées  
(% en poids)

#### *Mesures effectuées*

Les mesures des propriétés rhéologiques des encres ont été effectuées en mode écoulement sur un rhéomètre cône-plan Carrimed à contrainte imposée. Les paramètres expérimentaux sont les suivants:

- cône de diamètre 2 cm et d'angle au sommet 4 degrés,
- temps de stabilisation: 1 min
- contrainte maximum de cisaillement: 1000 N.m-2
- variation de la contrainte linéaire
- temps de montée: 1 min
- temps de descente: 1 min
- température: constante pendant la durée de l'expérience, prise entre 25°C et 50°C, par intervalle de 5 °C.

Pour chaque encre, et pour chaque température, on a tracé la boucle d'hystérésis obtenue à l'issue d'un cycle de mesure.

Un indice de thixotropie a été calculé pour ces conditions de mesure d'après la méthode décrite ci-dessus:

$$\theta = \frac{\text{Surface de la boucle d'hystérésis}}{\text{Surface sous la courbe "montée"}}$$

Ces surfaces ont été évaluées à partir de l'intégration des courbes "montée" et "descente", linéarisées par le modèle d'Herschel-Bulkley.

### Résultats et discussion

Les exemples de résultats obtenus sont présentés ici pour les encres jaunes de chaque série.

#### *Analyse des rhéogrammes obtenus:*

La figure 2 présente un exemple de boucle de thixotropie classiquement obtenu pour les encres étudiées. L'indice de thixotropie  $\theta$  peut être considéré comme la proportion de l'énergie fournie par le rhéomètre dissipée par la déstructuration (partielle, ici) de l'encre.

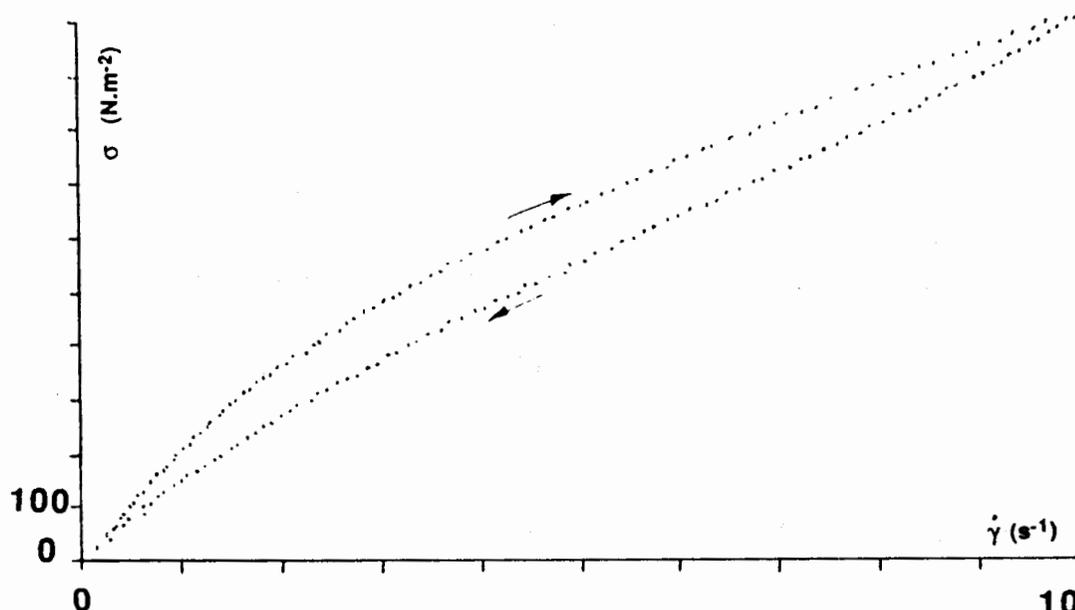


Figure 2: Boucle de thixotropie obtenue pour l'encre W jaune à 30°C

Les encres étudiées ont toutes un comportement rhéofluidifiant et thixotrope. Ce comportement est notamment dû à la présence de pigments à une concentration relativement élevée. Les liaisons pigments-véhicule créent la "structure interne" de l'encre, qui peut se briser sous l'effet du cisaillement.

L'additif "durcisseur" a pour effet d'augmenter la viscosité de

l'encre C: on a obtenu une augmentation de 10 à 15 % du coefficient de viscosité plastique.

*Comparaison des indices de thixotropie:*

Le tableau 3 donne les résultats obtenus pour les indices de thixotropie des encres jaunes des séries C, C' et W, à différentes températures.

	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
C	0,17	0,21	0,17	0,17	0,16	0,15
C'	0,03	0,06	0,10	0,09	0,11	0,12
W	0,14	0,14	0,10	0,06	0,09	0,09

Tableau 3: Indices de thixotropie  $\theta$  des encres jaunes C, C' et W.

L'encre C pour offset conventionnel présente le caractère thixotrope le plus prononcé. En plus d'une augmentation de la viscosité, l'effet de l'additif "durcisseur" sur l'encre C est de diminuer son caractère thixotrope. Les valeurs de l'indice de thixotropie  $\theta$  pour les encres C' et W sont similaires.

Il est difficile, à partir de l'indice de thixotropie  $\theta$  calculé, de dégager une tendance claire quant à l'influence de la température sur la thixotropie de ces encres.

### Conclusions et perspectives

Le caractère thixotrope des encres d'imprimerie a été relativement peu étudié, bien qu'il présente un intérêt fondamental lors de l'impression. Les encres offset forment une famille d'encres dont le comportement rhéologique et en particulier thixotrope varie suivant leur composition.

La caractérisation du caractère thixotrope de ces séries d'encres est actuellement poursuivie au laboratoire, et notamment par des expériences en cisaillement constant, de manière à évaluer le temps de restructuration de ce type d'encres.

## Bibliographie

1. Aspler J.S. and P. Lepoutre, The transfer and setting of ink on coated paper, *Progress in Organic Coating*, **19**, p 333-357, 1991.
2. Karttunen A., U.Lindqvist and J.Virtanen, Physico-chemical characterization of fountain solutions containing IPA and substituting additives, *TAGA proceedings*, p 393-408, 1990.
3. Schlapfer K., Wettability phenomena and their significance in the lithographic printing process, *Advances in Printing Science and Technology*, **14**, p 85-100, 1978.
4. Fetsko J., Relationship of ink/water interactions to printability of lithographic printing inks. Part 2: surface interactions, *National Printing Ink Research Institute report*, 1986.
5. Krishnan R. and D. Klein, *TAGA proceedings*, p 478, 1991.
6. Barnes H.A., J.F. Hutton and K. Walters, An introduction to rheology, Elsevier Editor, 1989.
7. Chou S.M. and T.A. Fadner, Shear stability of Fountain Solution Emulsified in Lithographic Inks, *TAGA proceedings*, p 37-62, 1986.
8. Chou S.M. and M. Cher, Rheological Studies of Emulsion Ink Stability, *TAGA proceedings*, p 257-280, 1989.
9. Cross M.M., Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudo-plastic systems, *J. Colloid Sci.*, **20**, p 417-437, 1965.
10. Chou S.M., Viscosity measurements of viscoelastic inks at high shear rates, *TAGA proceedings*, p 388-409, 1992.
11. Chou S.M., T.A.Fadner and L.J.Bain, Structural recovery of printing inks studied by steady shear rheometry, *TAGA proceedings*, p 280-312, 1990.
12. Chou S.M., Study of ink structure by creep technique, *TAGA proceedings*, p 351-369, 1991.
13. Goodeve C.F. and Whitfield, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, p 511, 1938.
14. Pangalos G., J.M. Dealy and M.B. Lyne, Rheological properties of news inks, *J.Rheol.*, **29**, n°4, p 471-491, 1985.
15. Chou S.M. and L.J. Bain, Rheological characteristics: keyless versus conventional lithographic newsinks, *TAGA proceedings*, p 371-396, 1987.

## **INSTABILITES DES ECOULEMENTS EN CAPILLAIRE D'UN FLUIDE THIXOTROPE**

**Albert Magnin, Abdoulaye Touré et Jean Michel Piau**

Laboratoire de Rhéologie, Université de Grenoble (U.J.F. et I.N.P.G.),  
associé au CNRS (URA 1510), BP 53 X, 38041 Grenoble Cedex 9

### **RESUME**

Des instabilités dans les écoulements en capillaire d'un gel thixotrope sont mises en évidence à partir de la visualisation du champ cinématique. L'instabilité de l'écoulement est observé durant la phase transitoire du démarrage de l'écoulement ainsi que dans le régime permanent. Une explication de ces instabilités en lien avec la thixotropie est proposée.

### **INTRODUCTION**

Des produits aussi variés que les argiles, les produits pétroliers, les peintures, les produits alimentaires sont thixotropes. La maîtrise de leur élaboration, de leur traitement et de leur transport est fortement liée à la prise en compte des changements de propriétés mécaniques et des temps caractéristiques associés à la thixotropie ainsi qu'à la compréhension des écoulements complexes. Malgré cet intérêt, la mécanique des fluides thixotropes a fait l'objet de peu d'études aussi bien expérimentales que théoriques (Cheng et Whittaker, 1972; Sestak et al, 1988; Billingham et Ferguson, 1993, Pearson, 1994).

Le but de cette étude est d'identifier l'effet de la thixotropie sur la cinématique des écoulements en charge et sur leur stabilité. Pour mener à bien cette recherche, des matériaux modèles transparents finement caractérisés d'un point de vue rhéométrique (Magnin et Piau, 1990; Magnin et al, 1993) sont mis en circulation dans une conduite droite de section circulaire. Plusieurs techniques de visualisation sont mises en oeuvre pour identifier l'instabilité de l'écoulement en régimes transitoire et permanent.

### **I - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

Un écoulement capillaire est réalisé à partir d'un dispositif expérimental transparent en verre (Fig. 1).

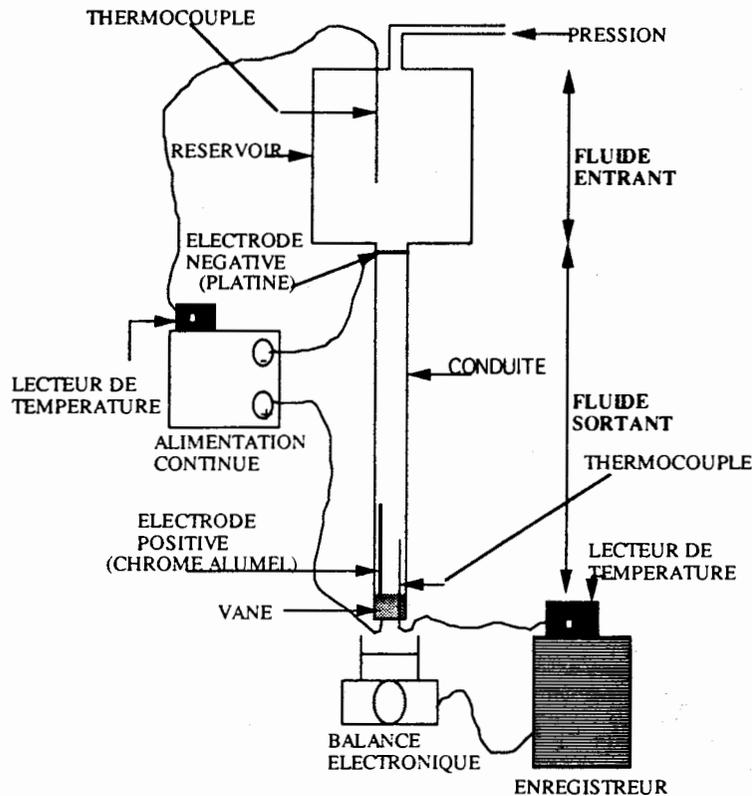


Fig. 1 : Installation expérimentale

Le fluide est mis en mouvement dans une conduite circulaire à partir d'un réservoir pressurisé. Il est recueilli dans une balance électronique reliée à un enregistreur pour obtenir le débit instantané. La température ambiante ainsi que les températures à l'entrée et à la sortie de la conduite sont contrôlées par des thermocouples. Le champ cinématique est étudié par chronophotographie, par émission de bulles d'hydrogène et utilisation de colorant ne modifiant pas la rhéologie du fluide. Les visualisations sont effectuées le long de la conduite et en fonction du temps à partir de l'ouverture de la vanne d'arrêt à l'aval de la conduite. Pour les résultats présentés ici, une conduite de diamètre  $D=10$  mm et de longueur  $L=1000$  mm a été utilisée. Avant le début des expériences le fluide est laissé au repos dans l'installation pendant 8 heures. Le fluide thixotrope utilisé a alors repris totalement sa consistance. On appelle "fluide entrant" le fluide provenant du réservoir et "fluide sortant" le fluide initialement dans la conduite. Les expériences sont effectuées à inertie négligeable.

## II - FLUIDES MODELES UTILISES

Un gel thixotrope transparent modèle a été mis au point à partir de la CMC Na 7MF commercialisée par Hercules. La préparation du gel est faite en ajoutant la poudre de polymère humidifiée avec de l'éthylène

glycol à l'eau déminéralisée, sous agitation à l'aide d'une turbine défloculeuse. Ensuite, le mélange est homogénéisé sous vide à l'aide d'un agitateur à pâles. Une étude rhéométrique en cisaillement simple a permis de déterminer le seuil d'écoulement ainsi que les échelles de temps de restructuration et de déstructuration de la thixotropie (Magnin et al, 1993). La Fig. 2. montre l'évolution de la contrainte, dans un essai de démarrage à vitesse de cisaillement imposée en fonction du temps de repos. Dans les premiers temps, le matériau se déforme élastiquement, puis flue lentement avant de se mettre en écoulement (régime de déstructuration).

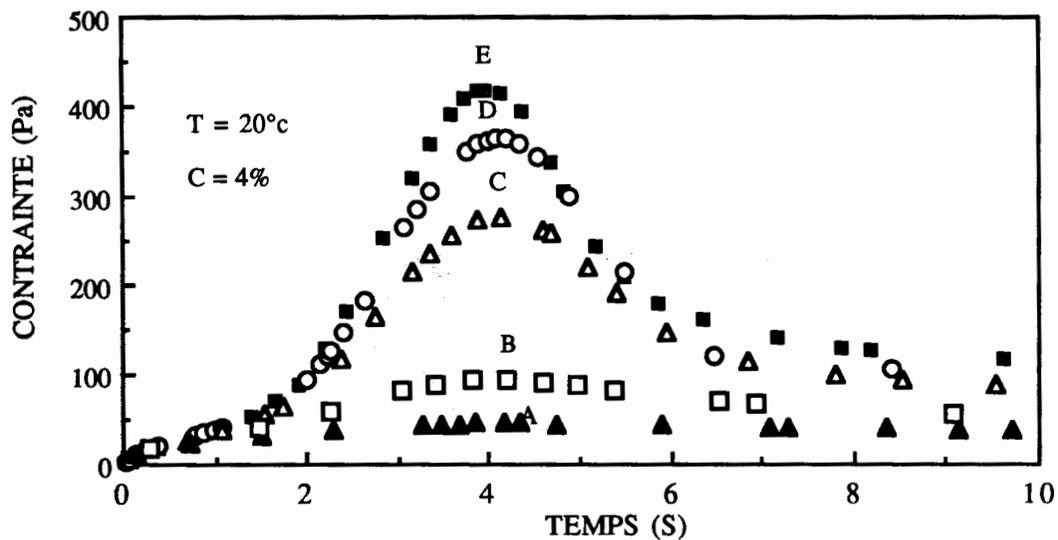


Fig. 2 : Evolution de la contrainte en fonction du temps de repos dans un essai de démarrage. Précisaillement :  $10\text{s}^{-1}$ . Cisaillement :  $1\text{ s}^{-1}$ . Temps de repos (mn) : A=0,5; B=5; C= 240; D=480; E= 860.

On observe une augmentation des contraintes avec le temps de repos caractéristique de la thixotropie. Au bout de 8 heures, le fluide est presque totalement restructuré. La fig. 3. présente la contrainte en fonction du gradient de cisaillement à différentes étapes de la déstructuration. On note que la thixotropie affecte le seuil d'écoulement et les propriétés visqueuses. La cinétique de déstructuration peut être approchée par une loi exponentielle décroissante  $\tau - \tau_e = (\tau_0 - \tau_e) \cdot e^{-\frac{t}{\alpha}}$  ; avec un taux de destruction fonction du gradient de vitesse  $\frac{1}{\alpha} = 0,42\dot{\gamma}^{0,8}$ . La contrainte maximale  $\tau_0$  et la contrainte à l'équilibre  $\tau_e$  ont respectivement pour expressions:  $\tau_0 = 275 + 70\dot{\gamma}^{0,29}$  et  $\tau_e = 35 + 22\dot{\gamma}^{0,5}$ .

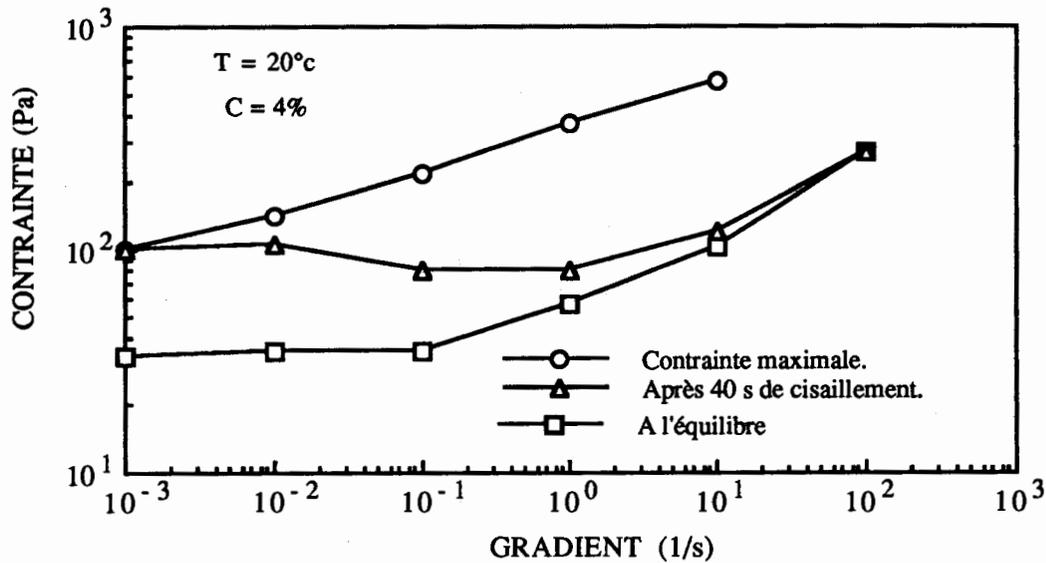


Fig. 3 : Courbes d'écoulement à différents niveaux de déstructuration. Temps de repos : 480 mn.

Pour distinguer les effets de la thixotropie des effets de seuil d'écoulement, un gel aqueux obtenu à partir de la résine Carbopol 940 BF Goodrich Company a été choisi comme matériau à seuil modèle sans thixotropie. Son seuil d'écoulement est similaire à celui du gel thixotrope.

### III - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### III - 1 - Effet de la déstructuration sur le débit

Les courbes de débits en fonction du temps (adimensionnalisé par le temps  $t_v$  de vidange de la conduite), sont présentées sur la Fig. 4.

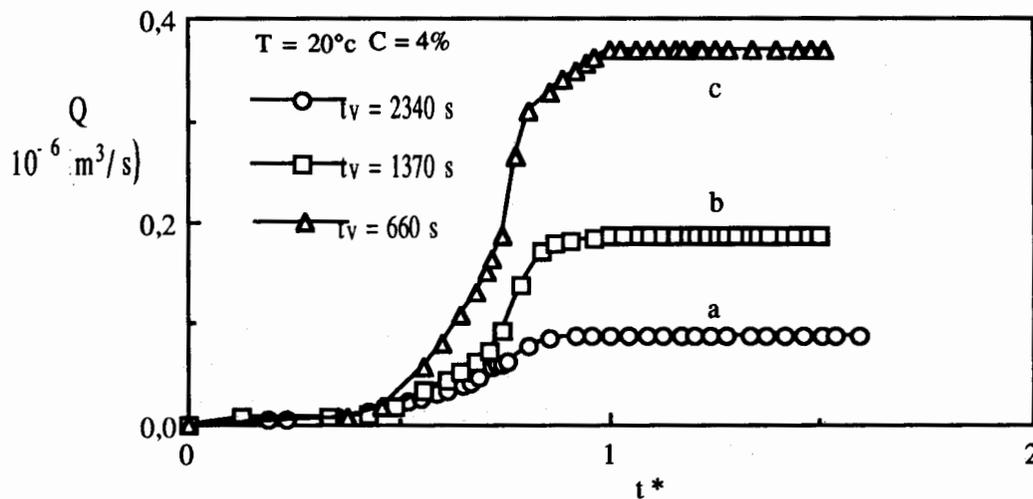


Fig. 4 : Evolution du débit en fonction du temps adimensionnalisé par le temps de vidange de la conduite  $t_v$ . Temps de repos : 480 mn.  $D = 10\text{mm}$ .  $L = 1000 \text{ mm}$ . Différence de pression  $DP(\text{KPa})$  :  $a = 31,2$ ;  $b = 37,2$ ;  $c = 47,2$ .

Chaque courbe se compose de trois parties. Dans un premier temps on note une phase de fluage. Puis on observe une phase transitoire correspondant à la désorganisation de la structure (mise en écoulement) puis un régime permanent. Lorsque la différence de pression entre l'entrée et la sortie du réservoir augmente le taux de destruction du fluide augmente faisant diminuer le temps de vidange de la conduite  $t_v$  ainsi que le temps d'atteinte du régime permanent. Nous allons examiner les champs cinématiques associés à ces évolutions de débit.

### III - 2 - Champ cinématique

#### III - 2 - 1 - Régime transitoire

La figure 5 montre l'évolution de l'interface entre le "fluide entrant" (coloré) et le "fluide sortant" durant la phase transitoire.

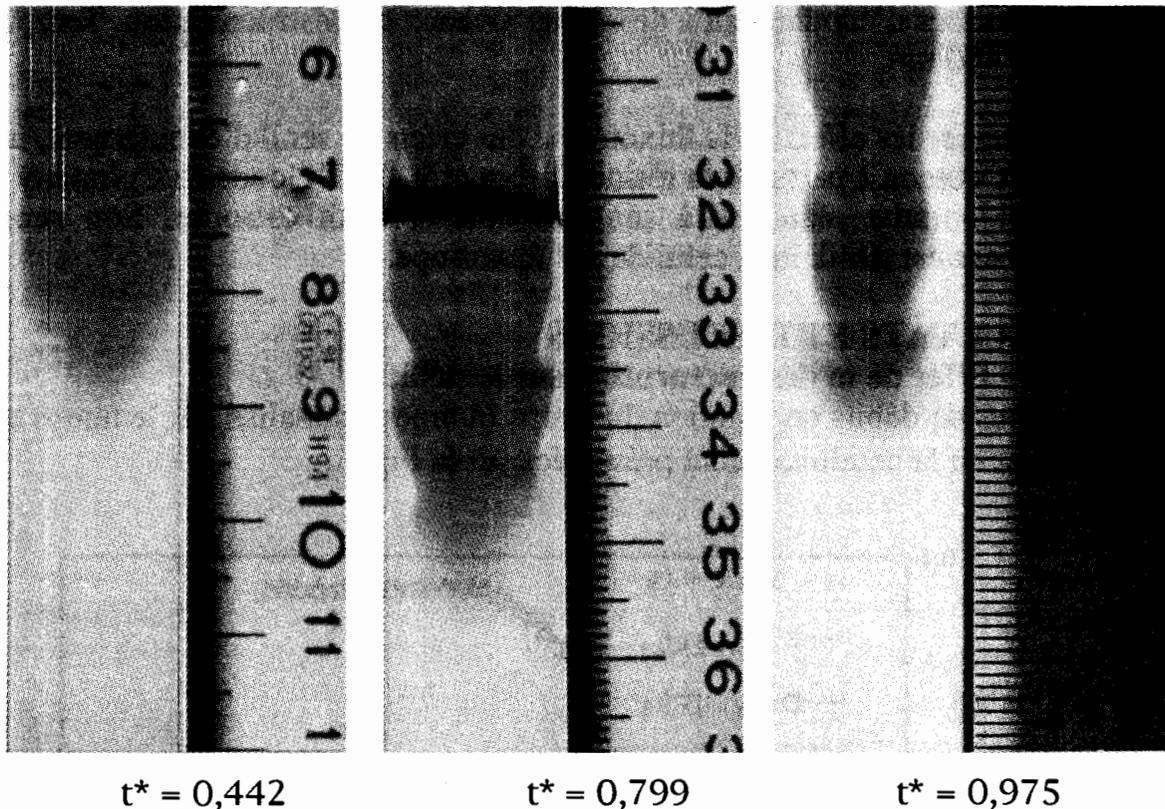


Fig. 5: Profils de l'interface entre le "fluide entrant" et le "fluide sortant" pendant la phase de démarrage. Gel thixotrope. Temps de repos = 480 mn. Différence de pression  $\Delta P(\text{KPa}) = 47,2$ .  
 $D = 10 \text{ mm}$ ,  $L/D = 100$ .

Aux premiers instants de l'application de la pression, l'interface entre les deux fluides est stable. Au fur et à mesure que le débit augmente (le cisaillement devient plus intense), on assiste à un phénomène de digitation caractérisé par la déstabilisation de l'interface qui prend une

forme ondulée. L'écoulement devient asymétrique et instable. Le "fluide entrant" coule au centre de la conduite tandis que le "fluide sortant" coule plus lentement à la paroi. Aux temps  $t^* > 1$ , le "fluide sortant", initialement dans la conduite, est complètement chassé de la conduite.

### III - 2 - 2 - Régime permanent

La figure 6 montre l'évolution d'une ligne de bulles d'hydrogène dans le plan méridien du champ d'écoulement en régime permanent. La ligne de bulles initiale se déforme et prend un caractère instable asymétrique lors de la progression dans la conduite.

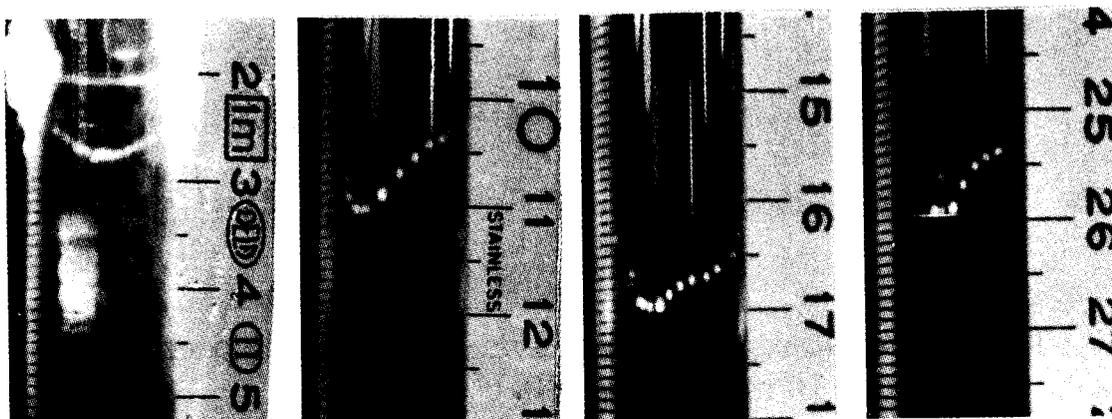


Fig.6 : Evolution d'une ligne de bulles d'hydrogène initialement droite. Le régime est permanent en débit  $Q(\text{m}^3/\text{s}) \cdot 10^{-8} = 8,7$ . Gel thixotrope. Temps de repos = 480 mn. Différence de pression  $\Delta P(\text{KPa}) = 31,2$ .  $D = 10$  mm;  $L/D = 100$ .  $t^* \gg 1$ .

L'instabilité en régime permanent est associée à la thixotropie. En effet, la figure 7 montre, dans des conditions de régime permanent, les trajectoires de traceurs dispersés dans le fluide, dans un écoulement d'un fluide à seuil sans thixotropie et dans un écoulement du gel thixotrope. On examine le plan méridien de la conduite. Le fluide à seuil sans thixotropie montre des trajectoires rectilignes, caractéristiques d'un écoulement laminaire stable. Par contre, les trajectoires observées avec le gel thixotrope ne sont pas rectilignes et sont changeantes le long de la conduite. Les fluctuations apparaissent plus importantes près de la paroi. On observe également durant l'écoulement que les traceurs ne restent pas toujours dans le plan méridien.

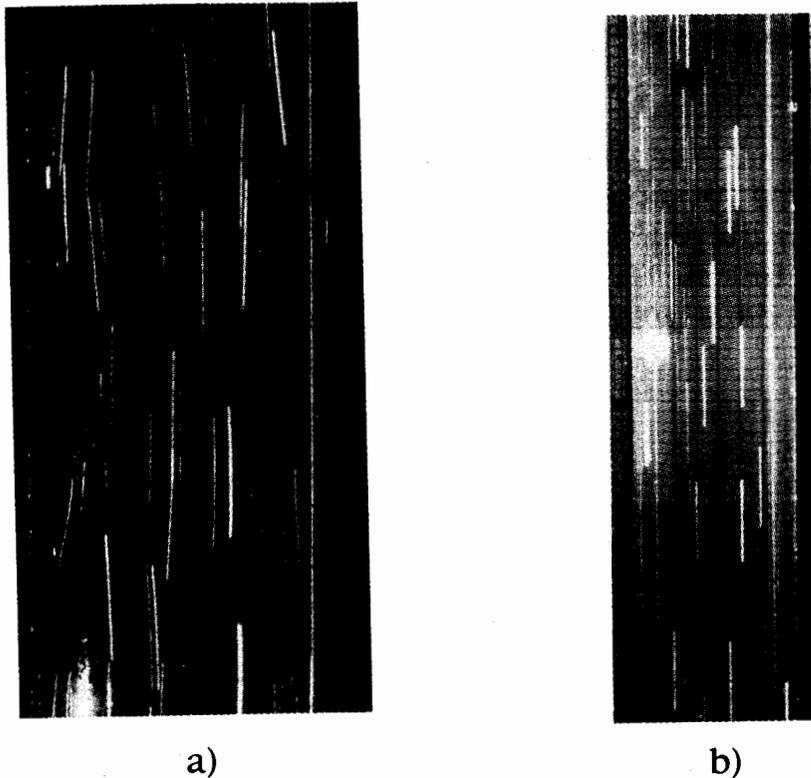


Fig.7 : Trajectoires au régime permanent. Différence de pression  $\Delta P(\text{KPa}) = 31,2$ .  $D = 10 \text{ mm}$ ;  $L/D = 100$ .  $t^* \gg 1$ .  
 a) Gel thixotrope. Temps de repos = 480 minutes.  
 b) Fluide à seuil sans thixotropie.

### II -3 - Thixotropie et instabilités

Dans la phase de démarrage, l'instabilité de l'écoulement est provoquée par la digitation du fluide provenant du réservoir au travers du fluide initialement dans la conduite. Cette digitation n'est rendue possible que par la variation des propriétés mécaniques dues à la thixotropie. Une simulation expérimentale de la thixotropie au moyen d'un "fluide entrant" newtonien moins visqueux poussant soit un fluide rhéofluidifiant plus visqueux ou un fluide à seuil sans thixotropie montre également l'existence d'instabilités similaires.

En régime permanent, la non homogénéité de l'histoire de cisaillement est à l'origine de la variation spatiale des propriétés mécaniques du fluide thixotrope provoquant une stratification des propriétés mécaniques. Or, les écoulements stratifiés en cisaillement simple de deux fluides aux propriétés mécaniques différentes telles que la viscosité (Daniel et al, 1984; Wong et Jeng, 1987) ou l'élasticité (Kang, 1991), se sont révélés instables à des perturbations infinitésimales.

### CONCLUSION

Cette étude met en évidence que la thixotropie peut être la source d'instabilité dans les écoulements de cisaillement. Des efforts théoriques et expérimentaux sont poursuivis pour établir les critères d'existence de ces instabilités et les relier au degré de thixotropie.

### BIBLIOGRAPHIE

Billingham J., Ferguson J.W.J, "Laminar unidirectional flow of a thixotropic fluid in a circular pipe", *Journal of non - Newtonian fluid Mechanics*, Vol. 47, (1993), 21 - 55.

Calerton A.J, Cheng D.C.-H, Whittaker W, "Determination of the rheological properties and Start - up in pipeline flow of waxy crude and fuel oils", *Institute of Petroleum Technic Paper*, IP 74-009, (1974).

Cheng D.C.-H, Whittaker W, "A methode for assessing the thixotropic property of fluids carried in pipelines", *Hydrotransport 2, The Second International Conference on the Hydraulic Transport of Solids in Pipes*, September, (1972).

Daniel D., Michael R., Yuriko R., "Instability of the flow of two immiscible liquids with different viscosities in a pipe", *Journal of fluid Mechanics*, Vol. 141, (1984), 309 - 317.

Kang P.C, "Interfacial instability due to elastic stratification in circular coextrusion of two viscoelastic fluids", *Journal of non - Newtonian fluid Mechanics*, Vol. 40, (1991), 155 - 175.

Magnin, A. et J.M. Piau, ""Cone and Plate Rheometry of Yield Stress Fluids. Study of an Aqueous Gel," *J. Non Newtonian Fluid Mech.*, 36 (1990) 85

Magnin A, Piau J.M, Touré A" Time scales of structure build - up and destruction in thixotropic gels", *Euromech Colloquium 301 "Rheology of complex fluids: food processing and similar applications"*, Nancy, 25 - 27 Mai, (1993).

Pearson J.R.A, "Flow curves with a maximum", *Journal of Rheology*, Vol. 38, (1994), 309 - 331.

Sestak J., Charles M.E, Cawkwell M.G, Houska M., "Start - up of gelled crude oil pipelines", *Journal of pipelines*, Vol. 6, (1987), 15 - 24.

Wong W.T, Jeng C.C "The stability of two concentric non - Newtonian fluids in circular pipe flow", *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 22, (1987), 359 - 380.

### NOTATIONS

t	temps
t*	temps adimensionnalisé par $t_v$
$t_v$	temps de vidange de la conduite
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement
$\tau$	contrainte de cisaillement
$\tau_e$	loi d'écoulement représentant l'état d'équilibre
$\tau_0$	loi d'écoulement représentant l'état à partir duquel la destruction commence
D	diamètre de la conduite
L	longueur de la conduite
Q	débit