

*Les Cahiers de Rhéologie*



**1ères journées des Jeunes Rhéologues  
AUTRANS - 6 et 7 juin 1996**

Volume XIV, Numéro 4

Décembre 1996

Edités par :

Le Groupe Français de Rhéologie

*Les Cahiers de Rhéologie*



**GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

---

Président : R. GAUDU

Trésorier : J-F. TASSIN

Secrétaire : J. BOUTON

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

---

**SOUSCRIPTION AUX CAHIERS ET ABONNEMENTS**

Les Cahiers paraissent deux à trois fois par an.

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

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

---

# *Les Cahiers de Rhéologie*

SOMMAIRE DU VOLUME XIV, n° 4  
DÉCEMBRE 1996

## ARTICLES

- Analyse rhéologique de divers polybutadiènes en masse ..... p. 693  
M-H. Klopffer, L. Bokobza, L. Monnerie  
Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire  
ESPCI - PARIS
  
- Comportement rhéologique des polymères linéaires amorphes depuis la zone terminale jusqu'à l'état vitreux : modèle rhéologique fractionnaire ..... p. 703  
L-I. Palade, P. Attané  
Laboratoire de Rhéologie - Grenoble  
V. Verney  
ADEME - Clermont-Ferrand
  
- Compression et recouvrance d'élastomères synthétiques ..... p. 715  
S. Puttajukr, J-F. Tassin  
Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire, Université du Maine - Le Mans  
J-L. Mary, G. Boccaccio  
CTTM - Département Matériaux - Le Mans
  
- Identification de paramètres rhéologiques par l'analyse inverse d'un modèle éléments finis ..... p. 727  
A. Gavrus, Y. Tillier, N. Billon, E. Massoni  
Centre de Mise en Forme des Matériaux, CEMEF, ENSM de Paris, Sophia Antipolis
  
- Contribution du glissement dans l'origine des instabilités interfaciales. Etude expérimentale appliquée à la coextrusion des polymères fondus ..... p. 737  
L. Celarier, C. Carrot, J-P. Piaux  
Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques - Saint-Etienne
  
- Etalement forcé d'un fluide viscoélastique sur une surface plane ..... p. 747  
D. Mathieu, D. Dupuis  
Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles - Mulhouse

## AVANT-PROPOS

Les 1ères Journées Jeunes Rhéologues du GFR se sont tenues les 6 et 7 Juin 1996 à Autrans dans le Vercors. Ce colloque, réservé aux étudiants en fin de thèse ou aux jeunes doctorants, rentre dans le cadre d'un effort particulier du GFR en direction de ses nouveaux membres.

Cette initiative s'est révélée répondre à une attente puisqu'une trentaine d'inscriptions en provenance de plus d'une vingtaine de centres universitaires et industriels ont été prises.

La limite de deux jours et le parti pris adopté de communications sous forme orale seulement ont rendu ces journées denses. Trois conférenciers, MM. Quemada, Launay, Schill ont introduit des sessions fructueuses où tous ont pu s'exprimer, débattre et prendre connaissance de travaux très divers, des suspensions aux poudres, des polymères aux bitumes, de l'injection au collage. A ce titre ces journées ont été un fidèle témoin de la vitalité de la Rhéologie en France.

La qualité des travaux exposés a conduit les organisateurs à lancer un appel à publications dans Les Cahiers de Rhéologie. Les douze propositions d'articles retenues ont permis de composer ce numéro dédié aux travaux présentés à Autrans.

Les organisateurs des  
1ères Journées Jeunes Rhéologues

Pierre ATTANÉ et Nadia EL KISSI

Laboratoire de Rhéologie

## ANALYSE RHEOLOGIQUE DE DIVERS POLYBUTADIENES EN MASSE

*M-H. Klopffer, L. Bokobza et L. Monnerie*

Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire  
ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05

### Résumé

L'analyse du comportement viscoélastique d'une série de polybutadiènes présentant différentes microstructures a été effectuée sur une large gamme de températures. Ces mesures dynamiques ont permis de déterminer un paramètre important, le coefficient de frottement monomère  $\zeta_0$ . Il a été montré que, pour l'ensemble des polybutadiènes,  $\zeta_0$  est une fonction uniquement de  $(T-T_g)$ .

### Abstract

The rheological behavior of a series of polybutadienes presenting different microstructures has been characterized over a wide range of temperatures. The dynamic measurements allow the determination of the monomeric friction coefficient  $\zeta_0$ , which has been shown to be a relevant parameter in the dynamic processes of polymeric materials. It has been found that  $\zeta_0$  is a unique function of  $(T-T_g)$  for all microstructures.

*Mots-clés : polybutadiènes, coefficient de frottement monomère, mobilité, coefficients viscoélastiques, transition vitreuse.*

### Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une analyse des propriétés dynamiques de composés macromoléculaires appréhendée par différentes techniques spectroscopiques : fluorescence excimère, RMN<sup>(1-4)</sup>. Cette analyse requiert la connaissance du comportement viscoélastique de ces matériaux et notamment la détermination des coefficients  $C_1$  et  $C_2$ .

Un paramètre essentiel dans l'étude de la dynamique locale des chaînes s'est révélé être le coefficient de frottement monomère  $\zeta_0$  qui caractérise la résistance rencontrée par une unité monomère se

déplaçant dans son environnement. La présente étude est consacrée à la détermination de ce paramètre et de son évolution avec la température, ainsi qu'à l'influence de la structure chimique ou de la microstructure de divers élastomères sur ce coefficient.

## Partie expérimentale

### Echantillons

Nous avons étudié une série de polybutadiènes présentant un rapport (% d'unités cis) sur (% d'unités trans) quasi constant et un taux d'unités vinyloxy croissant, c'est-à-dire selon la nomenclature utilisée les PB1 à 7, ainsi qu'un polybutadiène composé de 79 % d'unités cis, le PB8. Nous avons ensuite élargi notre étude à deux copolymères styrène-butadiène différant par la teneur en poids de motifs styrène. Les échantillons ont été fournis par la société MICHELIN. Le tableau 1 récapitule la microstructure, la masse moléculaire moyenne en poids (déterminée par GPC), l'indice de polymolécularité et la température de transition vitreuse (déterminée par DSC à une vitesse de chauffage de 5°C.min<sup>-1</sup>) pour ces divers polymères. Comme on peut le voir, les deux échantillons PB8 et SBR2330 sont très polymoléculaires.

Tableau 1 : Caractéristiques des élastomères étudiés

Polymère	Nom	Microstructure				M <sub>w</sub>	$\frac{M_w}{M_n}$	T <sub>g</sub> (°C)
		% cis	% trans	% vinyl	% styrène			
Polybutadiènes	PB1	40	49	11		141700	1,1	-93
	PB2	38	38	24		128900	1,1	-85
	PB3	29	37	34		123000	1,2	-75,5
	PB4	21	24	54		140900	1,6	-59
	PB5	14	17	69		116100	1,2	-44
	PB6	10	14	76		158700	2,3	-32,5
	PB7	3	13	84		159600	1,7	-23,5
	PB8	79	17	4		276300	3,7	-100
Copolymères	Cop 152-8	38	50	12	18	135700	1,2	-75
Styrène-butadiène	SBR 2330	24	51	25	41	182300	2,3	-33

### Mesures viscoélastiques

Les mesures viscoélastiques ont été réalisées sur un appareil Rheometrics RDAII avec comme géométrie d'essai, des plateaux parallèles crantés de 25 mm de diamètre, afin d'éviter les problèmes de glissement du polymère sur la paroi des plateaux. Les pastilles d'élastomères ont été moulées pendant une heure sous une pression de 50 bars et à une température de (T<sub>g</sub>+60°C). Nous avons effectué des

tests de balayage en fréquence, de 0.1 à 100 rad.s<sup>-1</sup>, à différentes températures, après avoir vérifié que la condition de linéarité était satisfaite. La gamme de températures étudiée pour chaque polymère s'étend de (T<sub>g</sub>+20°C) jusqu'à une température suffisamment élevée pour permettre l'obtention de la zone d'écoulement, c'est-à-dire la zone où G'(ω) ~ ω<sup>2</sup> et G''(ω) ~ ω. Cette température dépend donc de la température de transition vitreuse ainsi que de la masse moléculaire moyenne en poids de chaque échantillon. Nous avons systématiquement étudié au moins deux pastilles d'un même élastomère afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

En appliquant le principe de superposition temps-température aux modules dynamiques, c'est-à-dire en effectuant des glissements horizontaux et verticaux des courbes à différentes températures par rapport à une courbe à une température de référence T<sub>0</sub>, nous obtenons une courbe maîtresse. La figure 1 représente, à titre d'exemple, celle obtenue à 25°C pour le polybutadiène PB4.

Il a été montré empiriquement par Williams, Landel et Ferry<sup>(5)</sup> que la dépendance en température des coefficients de glissement a<sub>T/T<sub>0</sub></sub>, dans la gamme de températures T<sub>g</sub> < T < T<sub>g</sub>+100°C, est décrite par une relation du type :

$$\log a_{T/T_0} = \frac{-C_1^0 (T-T_0)}{C_2^0 + (T-T_0)} \quad (1)$$

où C<sub>1</sub><sup>0</sup> et C<sub>2</sub><sup>0</sup> sont les coefficients viscoélastiques à la température de référence T<sub>0</sub>. Pour un polymère donné :

$$T_0 - C_2^0 = T_g - C_2^g = T_\infty \quad (2)$$

Cette température, dite température de Vogel, représente la température à laquelle la viscosité du polymère devient infinie, l'indice g est relatif à la température de transition vitreuse T<sub>g</sub>.

$$C_1^0 C_2^0 = C_1^g C_2^g \quad (3)$$

Ces coefficients viscoélastiques dépendent de la structure chimique du polymère et sont reliés à la théorie du volume libre <sup>(6)</sup> par les expressions suivantes :

$$C_1^g = \frac{B}{2,303 f_g} \quad C_2^g = \frac{f_g}{\alpha_f} \quad \text{donc} \quad C_1^g C_2^g = \frac{B}{2,303 \alpha_f} \quad (4)$$

où f<sub>g</sub> est la fraction de volume libre à la température de transition vitreuse T<sub>g</sub>, α<sub>f</sub> le coefficient d'expansion thermique du volume libre et B une constante proche de l'unité.

Dans le cas de polymères linéaires enchevêtrés, il est possible de déterminer le coefficient de frottement à partir de différentes fonctions viscoélastiques<sup>(7)</sup>. La théorie de Rouse, modifiée pour les polymères en

masse, prévoit qu'au point de croisement de la zone de transition, de coordonnées  $(\omega_c, G_c)$  (cf fig.1), on a :

$$G'(\omega) = G''(\omega) = \frac{ap\mathcal{N}}{4M_0} \sqrt{\frac{\zeta_0 kT}{3}} \omega^{1/2}$$

soit en exprimant  $\zeta_0$  :

$$\zeta_0 = \frac{48M_0^2 G_c^2}{a^2 \rho^2 R \mathcal{N} T \omega_c} \quad (5)$$

où  $M_0$  représente la masse de l'unité monomère,  $\rho$  la masse volumique du polymère à la température  $T$ ,  $\mathcal{N}$  la constante d'Avogadro,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $a^2$  la distance quadratique moyenne par unité monomère.

Bien que basée sur une théorie relative aux polymères non enchevêtrés, cette équation est largement utilisée pour calculer la valeur du coefficient de frottement<sup>(8)</sup>.

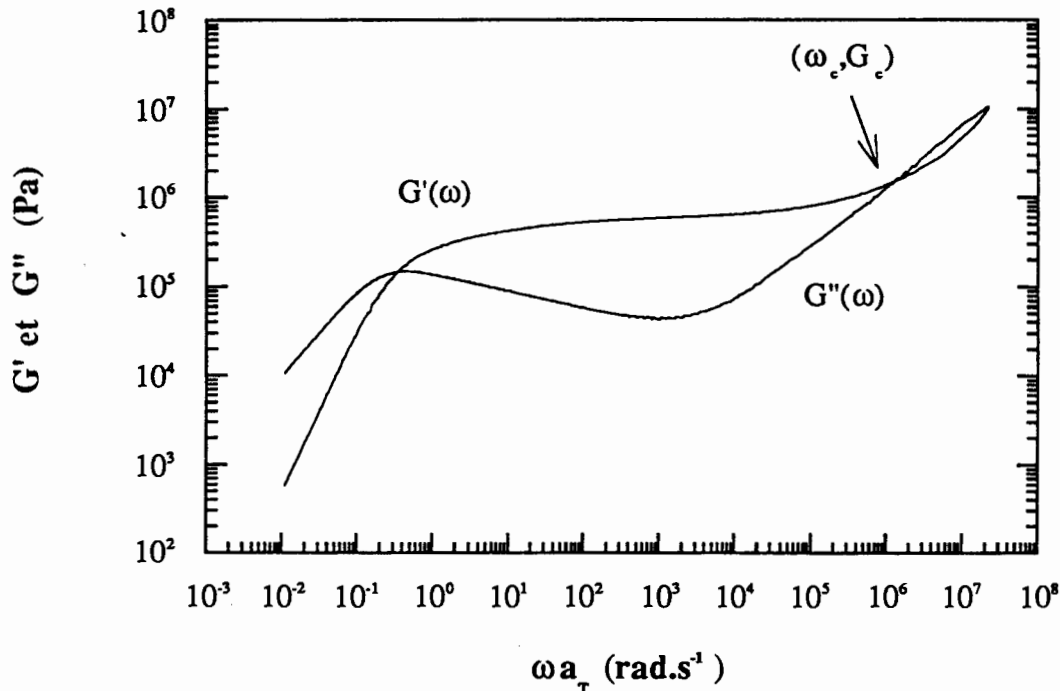


Figure 1 : Courbe des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la pulsation réduite à la température de référence  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  pour le PB4. Le point de coordonnées  $(\omega_c, G_c)$  représente le point de croisement de  $G'$  et  $G''$  dans la zone de transition.

La dépendance en température du coefficient de frottement  $\zeta_0$  est également décrite par la loi WLF. En faisant apparaître la température de Vogel, définie précédemment, cette relation s'écrit :

$$\log \zeta_0(T) = \log \zeta_0(T_g) - C_1^g + \frac{C_1^g C_2^g}{T - T_\infty} \quad (6)$$



## Résultats

La figure 2 illustre la détermination des coefficients viscoélastiques, à 20°C, à partir des facteurs de glissement. Les relations (2) et (3) permettent ensuite de déduire la valeur de  $C_1$  et de  $C_2$  à la température de transition vitreuse, ainsi que la valeur de la température de Vogel  $T_\infty$ .

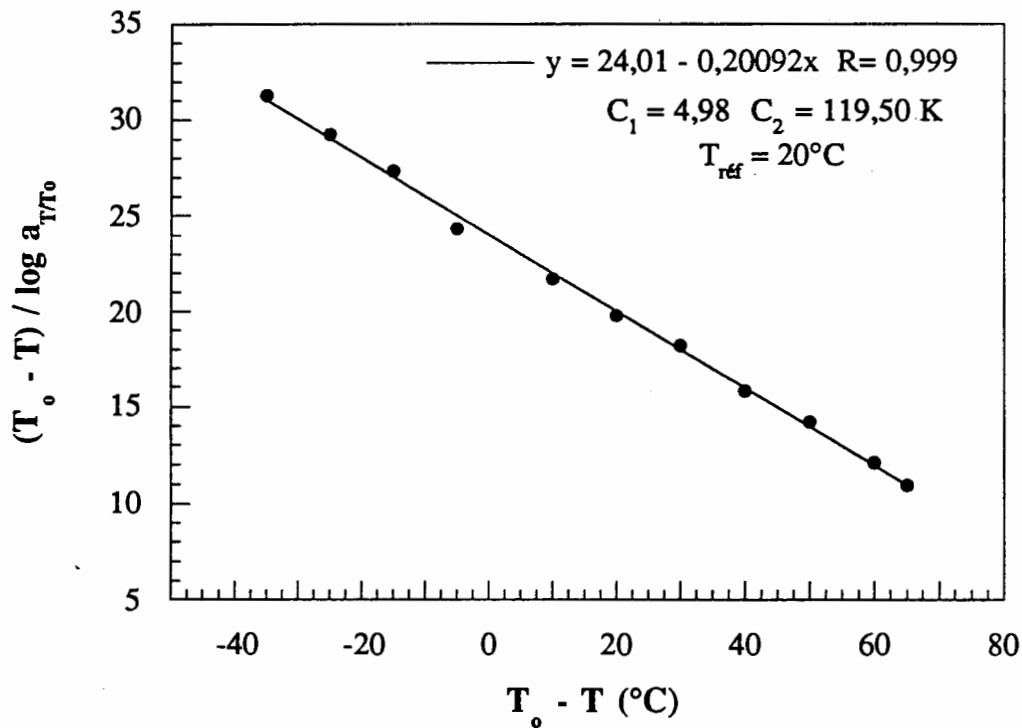


Figure 2 : Détermination des coefficients  $C_1^0$  et  $C_2^0$  à partir des facteurs de glissement  $a_{T/T_0}$  ( $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ) pour lePB4.

Le tableau 2 regroupe les valeurs de ces coefficients dans le cas des polybutadiènes de diverses microstructures, valeurs moyennées sur différents tests et différentes pastilles d'un même polymère, ainsi que les résultats relatifs aux deux copolymères.

Il apparaît donc, qu'aux erreurs expérimentales près, les différents polybutadiènes présentent des valeurs semblables de  $C_1^g$  et  $C_2^g$  soit :

$$C_1^g \approx 14 \quad \text{et} \quad C_2^g \approx 43 \text{ K.}$$

Cela signifie que le produit  $C_1 C_2$  (valeur moyenne 603 K) et donc le coefficient d'expansion thermique du volume libre  $\alpha_f$  sont indépendants de la teneur en groupements vinyls tout comme la fraction de volume libre à la température de transition vitreuse  $f_g$ . Ceci est en bon accord avec l'étude effectuée par Carella et coll.<sup>(9)</sup> sur des polybutadiènes de fortes masses, de faibles polymolécularités et de différentes

microstructures, où à  $T_0=(T_g+55^\circ\text{C})$  sont obtenus les coefficients viscoélastiques suivants :

$$C_1^0 = 5,78 \quad \text{et} \quad C_2^0 = 94,8 \text{ K} \quad \text{soit} \quad C_1 C_2 = 548 \text{ K.}$$

Tableau 2 : Coefficients viscoélastiques et températures de Vogel pour les polybutadiènes et les deux copolymères.

Nom	$T_\infty$ (°C)	$C_1 \cdot C_2$ (K)	$C_1^g$	$C_2^g$ (K)
PB1	- 137 ± 2	605 ± 21	13,8	44
PB2	- 132 ± 2	639 ± 25	13,6	47
PB3	- 120 ± 3	628 ± 22	14,1	44,5
PB4	- 101 ± 3	606 ± 27	14,4	42
PB5	- 85 ± 2	593 ± 22	14,5	41
PB6	- 74 ± 2	573 ± 20	13,8	41,5
PB7	- 67 ± 3	577 ± 36	13,3	43,5
PB8	- 137 ± 4	494 ± 31	13,4	37
Cop 152-8	- 116 ± 3	618 ± 44	15,1	41
SBR 2330	- 84 ± 3	692 ± 36	13,6	51

Un seul jeu de coefficients viscoélastiques et la valeur de la  $T_g$  gouvernent donc la dépendance en température de la réponse viscoélastique pour ces polybutadiènes, indépendamment de la teneur en unités vinyloxy.

La comparaison des résultats relatifs au PB1 et au Cop152-8, dont la microstructure de la phase butadiène est identique, montre que la présence des motifs styrènes affecte peu les coefficients  $C_1^g$  et  $C_2^g$ . Seules la température de transition vitreuse, et par conséquent la température de Vogel, sont modifiées en raison de la  $T_g$  élevée du polystyrène ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ). Le copolymère SBR 2330 encore plus riche en motifs styrènes, possède des coefficients légèrement plus élevés mais, compte-tenu de la polymolécularité de cet échantillon et des erreurs expérimentales, il est difficile de se prononcer quant à une influence de la fraction en poids de motifs styrène.

Le calcul du coefficient de frottement, par l'équation (5), requiert la connaissance de différents paramètres notamment de la distance quadratique moyenne par unité monomère  $a^2$ . Cette caractéristique est reliée à la distance bout-à-bout de la chaîne, à sa masse moléculaire moyenne en nombre et à la masse de l'unité monomère selon :

$$a^2 = \frac{\langle r_0^2 \rangle}{M_n} M_0$$

Dans le cas de 4 polybutadiènes de différentes microstructures, Fetters et coll.<sup>(10)</sup> reportent quelques valeurs du rapport  $\langle r_0^2 \rangle / M$  ainsi que Zhongde<sup>(11)</sup> pour un PBvinyl. Leur évolution en fonction du pourcentage d'unités vinyloxy est représentée sur la figure 3.

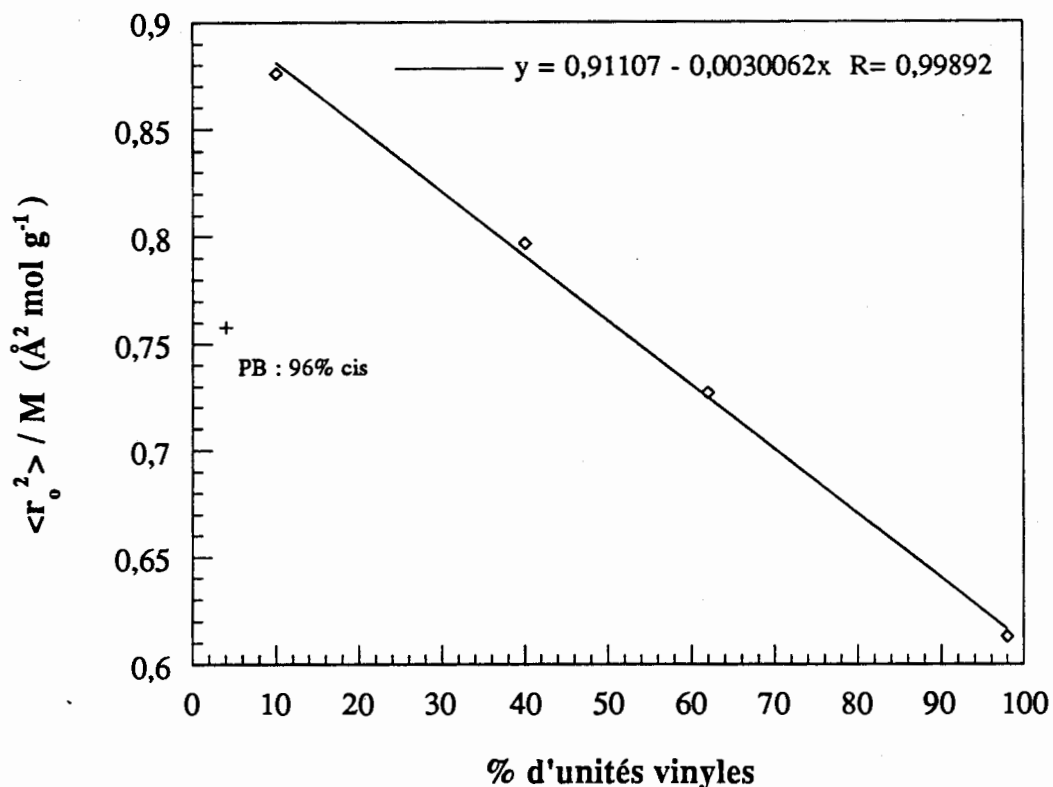


Figure 3 : Evolution de  $\frac{\langle r_0^2 \rangle}{M}$  en fonction du pourcentage d'unités vinyloxy<sup>(10,11)</sup>.

$\langle r_0^2 \rangle / M$  semble dépendre linéairement du taux d'unités vinyloxy, à l'exception du polymère à fort taux d'unités cis. Les valeurs de  $a$  adoptées pour le calcul de  $\zeta_0$  pour les PB1 à 8, celles utilisées pour les copolymères ainsi que la masse de l'unité monomère, figurent dans le tableau 3. Il est à noter que les valeurs de  $a$  ne sont pas du tout en accord avec celles proposées par Liu<sup>(12)</sup>.

Nous avons considéré que  $a$  était constant sur toute la gamme de températures étudiée, les valeurs de masse volumique utilisées proviennent de la littérature<sup>(9,13,14)</sup>.

La figure 4 représente l'évolution du coefficient de frottement monomère en fonction de l'écart à la température de transition vitreuse pour les différents élastomères.

Tableau 3 : Valeurs de  $a$  et  $M_0$  pour tous les élastomères étudiés.

Nom	PB1	PB2	PB3	PB4	PB5	PB6	PB7	PB8	Cop152-8	SBR2330
$M_0$ (g/mol)	54	54	54	54	54	54	54	54	63	74,5
$a$ (Å)	6,9	6,7	6,6	6,4	6,2	6,1	6	6,4	6,7(7)	6,7(7)

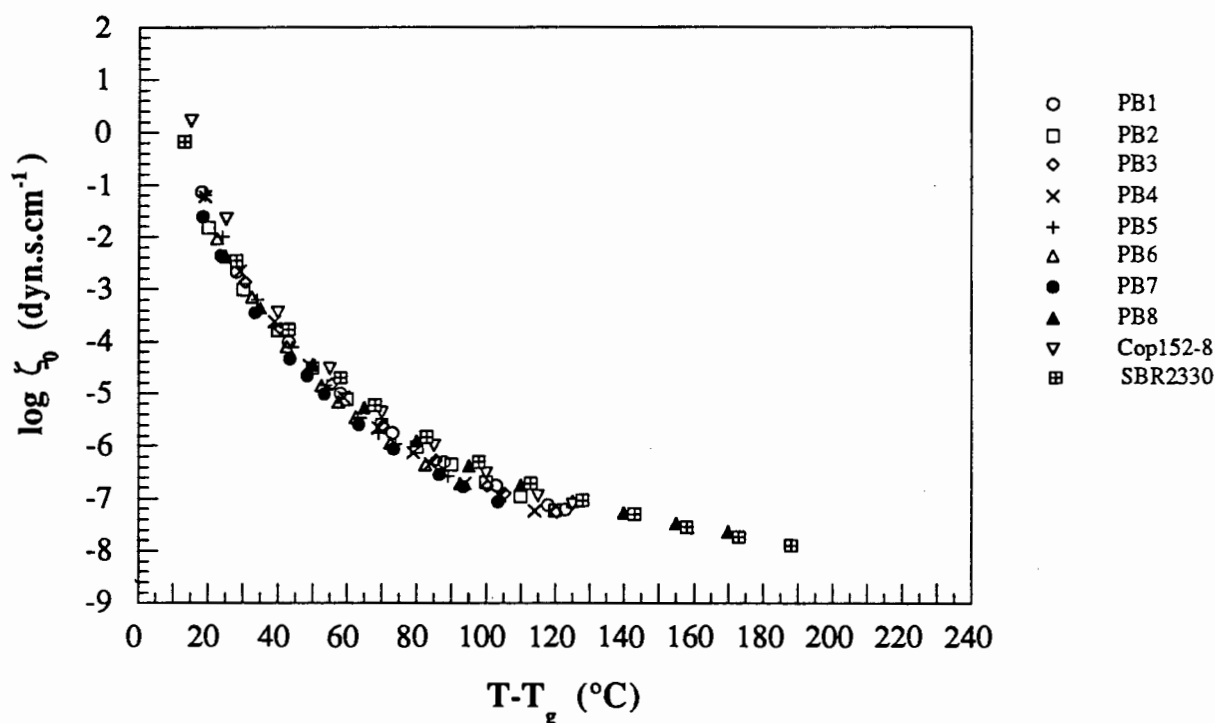


Figure 4 : Evolution du coefficient de frottement monomère en fonction de  $(T - T_g)$  pour tous les élastomères étudiés.

Les résultats relatifs à la famille de polybutadiènes se placent sur une courbe maîtresse, ceci signifie qu'indépendamment de leur microstructure, ces polymères présentent une même valeur du coefficient de frottement monomère lorsque l'on se place à un même écart par rapport à  $T_g$ . Nous avons montré précédemment, que les coefficients  $C_1^g$ ,  $C_2^g$  et  $C_1C_2$  étaient pratiquement identiques. La courbe 4 nous montre qu'en plus, le coefficient de frottement à la température de transition vitreuse  $\zeta_0(T_g)$ , qui représente l'ordonnée à l'origine de cette courbe, est unique pour cette famille.

Il semble que l'introduction de motifs styrène décale légèrement vers les hautes températures, d'environ 10°C, la courbe maîtresse du frottement relative aux copolymères par rapport à celle des PB.

## Conclusion

Les résultats obtenus sur des polybutadiènes de différentes microstructures montrent que ces polymères possèdent le même jeu de coefficients WLF et la même valeur du coefficient de frottement monomère lorsqu'on se place à un même écart par rapport à la température de transition vitreuse.

## Références bibliographiques

1. Pham-Van-Cang, C.; Bokobza, L.; Monnerie, L.; Vandendriessche, J. and De Schryver, F. C., *Polymer Communications*, **27**, (1986).
2. Pham-Van-Cang, C., *Thèse de Doctorat d'Etat* (Paris 6, 1987).
3. Bokobza, L., *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 337 (1990).
4. Lauprêtre, F.; Bokobza, L. and Monnerie, L., *Polymer*, **34**, 468 (1993).
5. Williams, M. L.; Landel, R. F. and Ferry, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
6. Doolittle, A. K., *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951).
7. Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New York, 1980.
8. Ferry, J. D.; Landel, R. F. and Williams, M. L., *J. Appl. Phys.*, **26**, 359 (1955).
9. Carella, J. M.; Graessley, W. W. and Fetters, L. J., *Macromolecules*, **17**, 2775 (1984).
10. Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A. and Zirkel, A., *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994).
11. Zhongde, X.; Hadjichristidis, N.; Carella, J. M. and Fetters, L. J., *Macromolecules*, **16**, 925 (1983).
12. Liu, W.; Yang, Y. and He, T., *Polymer*, **29**, 1789 (1988).
13. Handbook', P., *Eds. J. Brandrup and E. H. Immergut*, John Wiley, New York, 1975.
14. Glass, S. M. and Dole, M., *Macromolecules*, **12**, 965 (1979).

## Comportement rhéologique des polymères linéaires amorphes depuis la zone terminale jusqu'à l'état vitreux : modèle rhéologique fractionnaire

L. I. Palade<sup>1</sup>, V. Verney<sup>2</sup>, P. Attané<sup>1</sup>

<sup>1</sup>) Laboratoire de Rhéologie (U. J. F., I. N. P. G., UMR 5520), BP 53, Domaine  
Universitaire, 38041 Grenoble Cedex-9

<sup>2</sup>) A. D. E. M. E., 63 Bd. Berthelot, 63000 Clermont-Ferrand

### Résumé :

Le principe de la superposition temps - température (*psst*) permet l'obtention des courbes maîtresses sur une plage de fréquences (ou temporelle) qui n'est généralement pas accessible en spectrométrie mécanique. Il a été appliqué dans le passé lors des études sur des polymères à des températures supérieures à la température calorimétrique de transition vitreuse,  $T_g$ . Nous montrons que les courbes maîtresses obtenues peuvent être modélisées à l'aide d'un spectre continu de temps de relaxation composé d'un terme auto similaire pour la zone de dispersion terminale et d'un terme fractionnaire pour la zone de transition vitreuse et de la relaxation  $\alpha$  (dispersion vitreuse principale).

### Abstract:

Time temperature - superposition principle allows to obtain master curves over a frequency window much wider than the experimental available one. For polymeric systems it is generally assumed to be valid at temperatures above the calorimetric glass transition temperature  $T_g$ . However it was found that for high molecular linear polybutadienes it is still valid at temperatures lower than  $T_g$ . We show that the master curves thus obtained could be modelled by using a continuum time relaxation spectrum formed by a self similar term for describing the terminal dispersion and fractional one for the softening dispersion.

### 1. Introduction

La relaxation des matériaux polymères met en évidence une large distribution de temps de relaxation. Ceci peut être observé expérimentalement en mesurant les parties réelle et imaginaire du module complexe de dispersion du matériau :  $G'$  et  $G''$  en spectroscopie mécanique,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en spectroscopie diélectrique, etc. La largeur de la fenêtre expérimentale fréquentielle étant limitée techniquement, pour obtenir des courbes maîtresses du module de relaxation sur une plage de fréquences assez étendue, il est

-----  
**Mots clés :** Viscoélasticité linéaire, Polybutadiènes, Superposition temps - température, Transition vitreuse, Calcul fractionnaire.

toutefois nécessaire d'appliquer le principe de la superposition temps - température, *pstt*, [Ferry 1980]. Si la validité de ce dernier est soutenue par de nombreuses études expérimentales portant sur des polymères à l'état fondu ou en solution dans la zone terminale et du plateau caoutchoutique, elle est encore sujet de débats quant à l'état vitreux.

Par ailleurs, peu d'études théoriques ont été consacrées jusqu'à présent à l'obtention d'une expression analytique capable de décrire, en utilisant des paramètres ayant un sens physique, le module de relaxation depuis la dispersion terminale jusqu'à la relaxation vitreuse  $\alpha$ . La théorie moléculaire faisant le plus d'autorité de nos jours est le modèle de Doi - Edwards proposé en 1978 et basé sur le concept de reptation proposé par de Gennes en 1971 : elle permet d'expliquer un bon nombre des phénomènes observés dans la zone terminale et dans une partie du plateau caoutchoutique. Bien que d'autres contributions théoriques aient été proposées pendant la décennie 1985 - 95 pour élargir le domaine des prédictions par la prise en compte du comportement hautes fréquences, les prédictions sont encore d'ordre qualitatif. Pour parvenir à une description quantitative, nous nous sommes donc tourné vers des concepts issus de la mécanique des milieux continus et nous proposons dans le troisième paragraphe un spectre de temps de relaxation capable de décrire le comportement viscoélastique linéaire, en relaxation, pour des polymères linéaires amorphes à chaînes flexibles, depuis la zone terminale jusqu'à la relaxation vitreuse  $\alpha$ . L'intérêt de cette démarche phénoménologique réside dans le faible nombre de paramètres utilisés dont la plupart ont un sens physique.

## **2.Comportement viscoélastique linéaire des polybutadiènes**

Notre étude porte sur une série de polybutadiènes linéaires monomoléculaires à même architecture chimique au niveau structurel: 11% de 1,2 vinyle, 48% de 1,4 trans. Les poids moléculaires et les températures calorimétriques de transition vitreuse sont donnés dans le tableau suivant.

Les mesures de spectroscopie mécanique ont été réalisées avec un rhéomètre Rheometrics RMS-800 pour une plage de températures comprise entre +80° et -115°C en utilisant comme agent thermique de régulation l'azote liquide. En dessous de  $T_g$  nos résultats sont à l'équilibre thermodynamique (pas d'effet de vieillissement physique).

Echantillon	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	I. P.	T <sub>g</sub> [°C]
TV514	50000	51260	1.12	-86.9
TV510	70000	70600	1.16	-86.5
LV498	87000	85800	1.12	-86.2
TV506	210000	228500	1.16	-86
TV504	320000	464400	1.14	-85

Le *psst* ayant été trouvé valable dans la zone terminale, nous avons obtenu des courbes maîtresses pour les parties réelle G' et imaginaire G'' du module complexe de relaxation G\*, dans le domaine de la viscoélasticité linéaire (petites déformations); elles seront présentées au paragraphe suivant. La largeur du plateau caoutchoutique est proportionnelle à la masse moléculaire en poids M<sub>w</sub> et la viscosité aux basses fréquences, η<sub>0</sub> à M<sub>w</sub><sup>3.41</sup> [Palade et al. 1995]. Dans la zone dite de viscosité newtonienne (ce qui correspond à la dispersion terminale en termes de modules) on observe expérimentalement la règle de Cox-Merz : les viscosités mesurées à une pulsation donnée soit :

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{1}{\omega} (G'^2(\omega) + G''^2(\omega))^{1/2} \quad (1)$$

et la viscosité en régime permanent à la vitesse de cisaillement correspondante sont égales en module (voir la figure 1, pour les échantillons TV 510 et LV 498).

En ce qui concerne la validité du *psst* dans la zone de transition vitreuse et à l'état vitreux, peu d'études y ont été consacrées dans le passé. Travaillant sur des polystyrènes (M<sub>w</sub> / M<sub>e</sub>=5.5), Cavallé et al. [1987] ont montré la non - superposition des courbes tg δ = G''/G' sur une plage de températures avoisinant la transition vitreuse. Nous avons également observé ce type de comportement pour l'échantillon TV 514 de poids moléculaire faible (M<sub>w</sub>/M<sub>e</sub>=27), mais pas pour ceux ayant des poids moléculaires plus importants. Ceci nous a permis d'affirmer que le *psst* reste valable, localement, à la transition vitreuse et à l'état vitreux. De l'application du *psst* résulte des facteurs de translation, a<sub>T</sub>. Leurs variations en fonction de la température est décrite par deux lois de



type WLF, [Ferry 1980], une pour la zone terminale et de plateau caoutchoutique - index  $\eta$  - et une autre pour la relaxation  $\alpha$  - index  $\alpha$ , figure 2. Elles sont reliées entre elles via les coefficients de couplage prédits par le modèle de couplage de Ngai [Ngai et al. 1987]:

$$\beta_{\eta} \log(a_T)_{\eta} = \beta_{\alpha} \log(a_T)_{\alpha} \quad (2)$$

Les paramètres de couplage  $\beta_{\eta, \alpha}$  s'obtiennent à partir des courbes de  $G''$  en ajustant numériquement sur les données expérimentales une exponentielle étirée,  $\exp(-t/\tau)^{\beta}$  [Palade et al. 1995].

### 3. Modèle fractionnaire de spectre de temps de relaxation

On sait que tout fluide viscoélastique peut être modélisé par un modèle de Maxwell généralisé correspondant à un spectre discret de temps de relaxation  $\lambda_k$  affectés des modules élastiques  $g_k$ , [Bird et al. 1987], soit un module complexe de la forme :

$$G^*(\omega) = G' + iG'' = \sum_{k=1}^N g_k \frac{i\omega\lambda_k}{1 + i\omega\lambda_k} \quad (3)$$

Nous donnons figure 3 les spectres calculés pour obtenir la meilleure représentation des courbes maîtresses des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en minimisant  $N$ . Les courbes maîtresses à 25°C étant obtenues pour des pulsations variant de  $10^{-3}$  rd/s à  $10^{13}$  rd/s on obtient un spectre de temps de relaxation s'étendant de  $10^{-14}$  à  $10^2$  s. Bien qu'une telle approche simule parfaitement le comportement expérimental, elle utilise donc un très grand nombre de paramètres qui n'ont pas de sens physique.

Par contre il a été remarqué [Baumgaertel et al. 1992] que les spectres discrets obtenus pour divers polymères linéaires amorphes présentaient deux zones avec un comportement de type loi en puissance. Ces auteurs proposent donc un spectre continu permettant d'introduire des paramètres dont certains présentent un sens physique comme le module de plateau  $G_N^0$ , et le temps de relaxation maximum  $\lambda_{\max}$  :

$$G^*(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{i\omega\lambda}{1 + i\omega\lambda} d \ln \lambda$$

où :

$$\begin{aligned}
H(\lambda) &= n_\eta G_N^0 \left[ \left[ \frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right]^{n_\eta} + \left[ \frac{\lambda}{\lambda_\alpha} \right]^{-n_\alpha} \right] \quad \text{pour } \lambda < \lambda_{\max} \\
&= 0 \quad \text{pour } \lambda > \lambda_{\max}
\end{aligned} \tag{4}$$

Le spectre se compose d'une partie responsable de la relaxation aux temps longs, d'exposant  $n_\eta$ , et une autre pour les temps courts, d'exposant  $-n_\alpha$ . Malgré un certain succès dans les zones terminale et caoutchoutique, ce spectre ne décrit pas l'intégralité de la transition vitreuse et l'état vitreux [Palade et al. 1996].

Une autre généralisation possible du modèle de Maxwell est celle comportant des dérivées fractionnaires à la place de celles au sens élémentaire du terme. Cela est possible en utilisant des opérateurs intégr-différentiels de type Riemann - Liouville. Ce type de modèle a été utilisé dans le passé pour modéliser le comportement viscoélastique vitreux des matériaux polymères. Ce genre d'opérateurs trouvent de plus en plus d'applications de nos jours, notamment pour la modélisation du mouvement brownien dans des espaces à dimension fractale [Glöckle et Nonnenmacher 1993].

Nous proposons l'expression suivante pour le spectre global de temps de relaxation [Palade et al. 1996] :

$$\begin{aligned}
H(\lambda) &= H_\eta(\lambda) + H_\alpha(\lambda) \quad \text{si } \lambda < \lambda_{\max} \\
&= 0 \quad \text{si } \lambda > \lambda_{\max}
\end{aligned} \tag{5}$$

avec :

$$H_\eta(\lambda) = n_\eta G_N^0 \left[ \frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right]^{n_\eta}$$

et

$$H_\alpha(\lambda) = \frac{G_\alpha}{\pi} \left[ \frac{\lambda}{\lambda_\alpha} \right]^{a-b} \frac{\sin(\pi b) + \left[ \frac{\lambda}{\lambda_\alpha} \right]^{-a} \sin(\pi[b-a])}{\left[ \frac{\lambda}{\lambda_\alpha} \right]^{-a} + 2\sin(\pi a) + \left[ \frac{\lambda}{\lambda_\alpha} \right]^a}$$

où le terme  $H_\alpha$  est obtenu à partir d'un modèle de Maxwell fractionnaire. Les exposants  $a$  et  $b$  sont les ordres de dérivation fractionnaire,  $G_\alpha$  le module vitreux et  $\lambda_\alpha$  un temps caractéristique pour la partie hautes fréquences. Le modèle utilise un nombre réduit de

paramètres :  $G_N^0$ ,  $n_\eta$ ,  $G_\alpha$ ,  $\lambda_\alpha$ ,  $\lambda_{\max}$ , qui est le temps de coupure vers les temps longs, peut être remplacé par la viscosité limite à bas gradient  $\eta_0$  en utilisant la relation :

$$\lambda_{\max} = \frac{\eta_0}{G_N^0} \frac{1+n_\eta}{n_\eta} \quad (6)$$

Sur la figure 4 est présenté l'allure du spectre donné par l'éq. (5) pour le produit TV 510 choisi comme exemple. Figures 5a et b nous comparons les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux. Sont également présentées les deux contributions individuelles basses et hautes fréquences. Les résultats concernant les autres produits sont donnés dans les figures 6a et b. Pour toutes ces simulations nous avons pris  $b-a=0.025$  et  $G_\alpha=8 \cdot 10^8$  Pa, b étant déterminé par ajustement numérique. Les valeurs numériques des paramètres intervenant dans le modèle sont présentées dans le tableau ci-après.

L'ordre de grandeur des temps  $\lambda_\alpha$  est en très bon accord avec celui obtenu à température ambiante pour des polybutadiènes ayant une configuration chimique similaire aux nôtres, à partir des mesures de diffusion quasi élastique de neutrons effectuées pour déterminer les temps de relaxation des mouvements donnant pour la relaxation principale  $\alpha$  [Arbe et al. 1996 ].

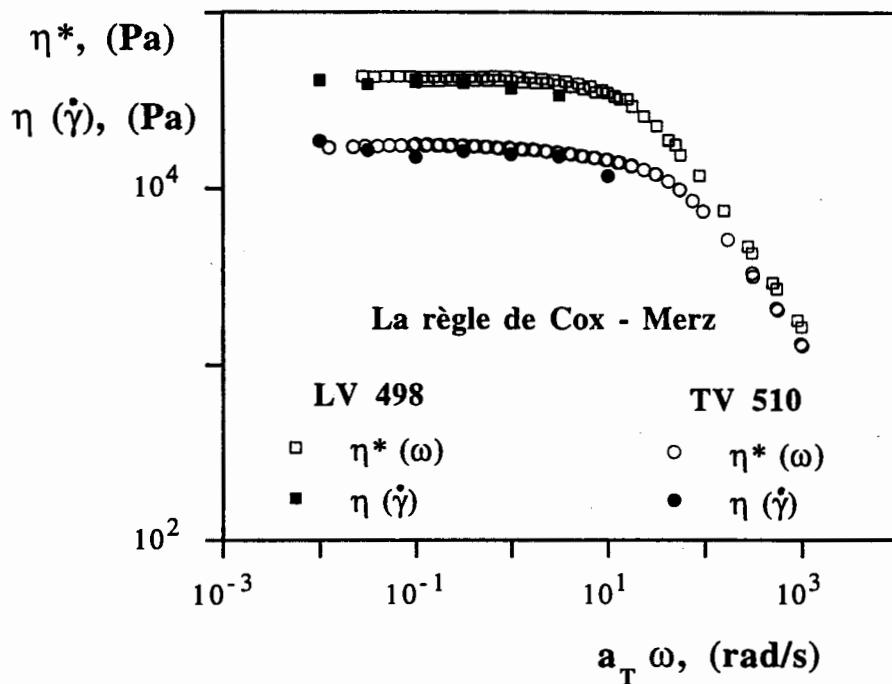
Echantillon	$\eta_0$ [Pa.s]	$G_N^0 \cdot 10^{-6}$ [Pa]	$\lambda_{\max}$ [s]	$n_\eta$	b	$\lambda_\alpha \cdot 10^{-11}$ [s]
TV510	$1.7 \cdot 10^4$	2	0.064	0.16	0.64	2
LV498	$4.2 \cdot 10^4$	2.15	0.14	0.16	0.65	5
TV506	$1.1 \cdot 10^6$	1.8	4.1	0.16	0.69	6
TV504	$8.1 \cdot 10^6$	1.7	24	0.23	0.70	10

#### 4. Conclusions :

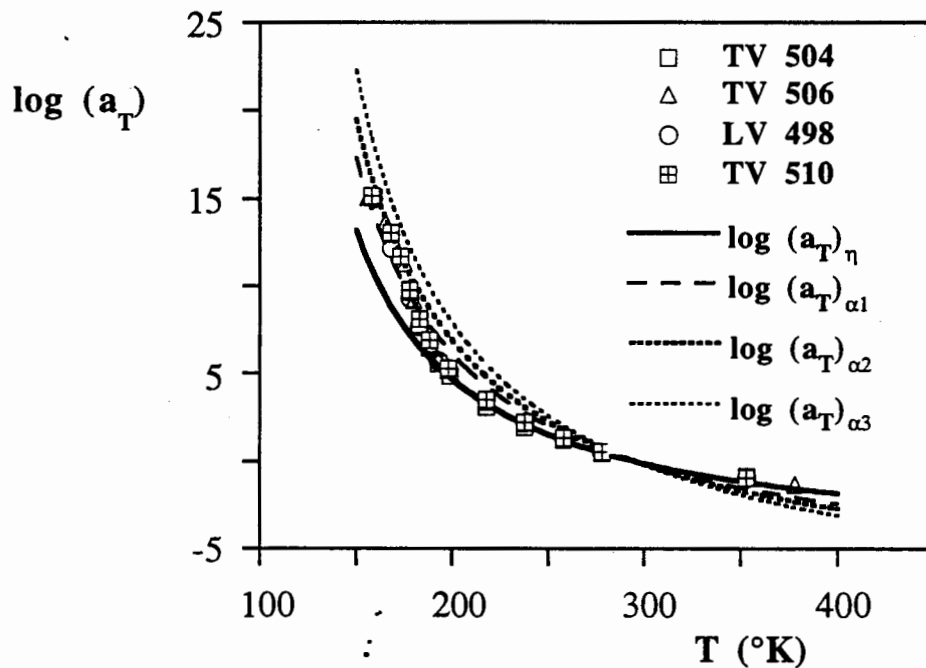
Nous avons obtenu, pour une série de polybutadiènes monomoléculaires, des courbes maîtresses du module complexe de relaxation sur environ 15 décades en fréquences en appliquant le principe de superposition temps température. Expérimentalement on a constaté que ce dernier principe reste valable localement seulement pour les polybutadiènes de hautes masses. Une excellente modélisation de ces résultats est obtenue à l'aide d'un nombre restreint de paramètres en utilisant un spectre continu de temps de relaxation. Ce spectre résulte de la superposition de deux contributions correspondant à l'écoulement (basses fréquences) d'une part et à la transition vitreuse (hautes fréquences) d'autre part. La plupart des paramètres introduits présentent un caractère physique clair : viscosité limite, temps de relaxation maximum, module de plateau, module vitreux.

#### 5. Bibliographie :

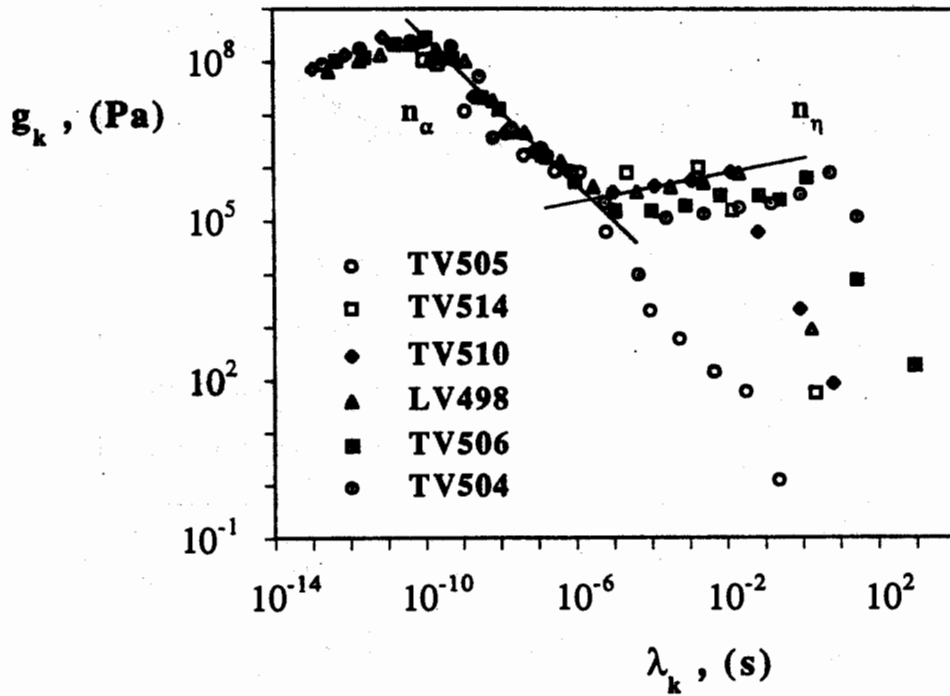
- Arbe A, Buchenau L, Willner L, Richter D, Farago B, Colmenero J, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76(11), 1872
- Baumgaertel M, De Rosa ME, Machado J, Masse M, Winter HH, *Rheol. Acta*, **1992**, 31, 75
- Bird BR, Armstrong RC, Hassager O, "Dynamics of polymeric liquids", **1987**, Vol. 1 and 2, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, New-York
- Cavaillé JY, Jourdan C, Perez J, Monnerie L, Johari GP, *J Polym Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1987**, 25, 1235
- Ferry JD, "Viscoelastic behaviour of polymers", **1980**, 3rd Ed., J. Wiley & Sons, New-York
- Glöckle WG, Nonnenmacher ThF, *J. Stat. Phys.*, **1993**, 71(3/4), 741
- Ngai, K. L.; Rajagopal, A. K.; Teitler, S., *J. of Chem. Phys.* **1988**, 88 (8), 5086
- Palade LI, Verney V, Attané P, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7051
- Palade LI, Verney V, Attané P, *Rheol. Acta*, **1996**, 35(3), 265



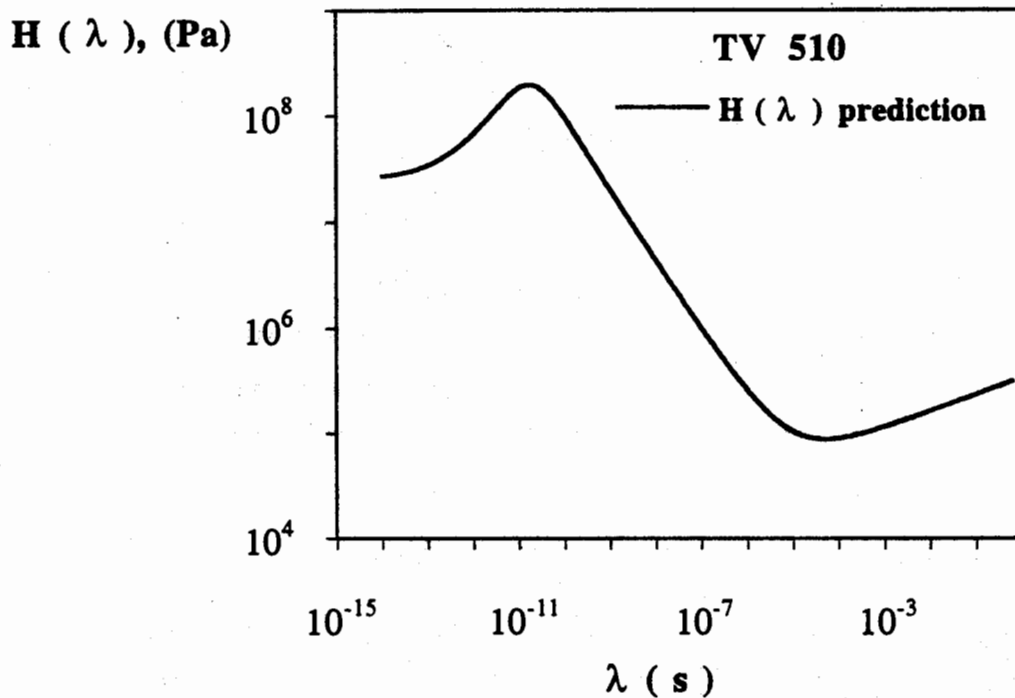
**Figure 1 :** Vérification de la règle dite de Cox - Merz dans la zone de plateau newtonien. La température de référence est de +25°C.



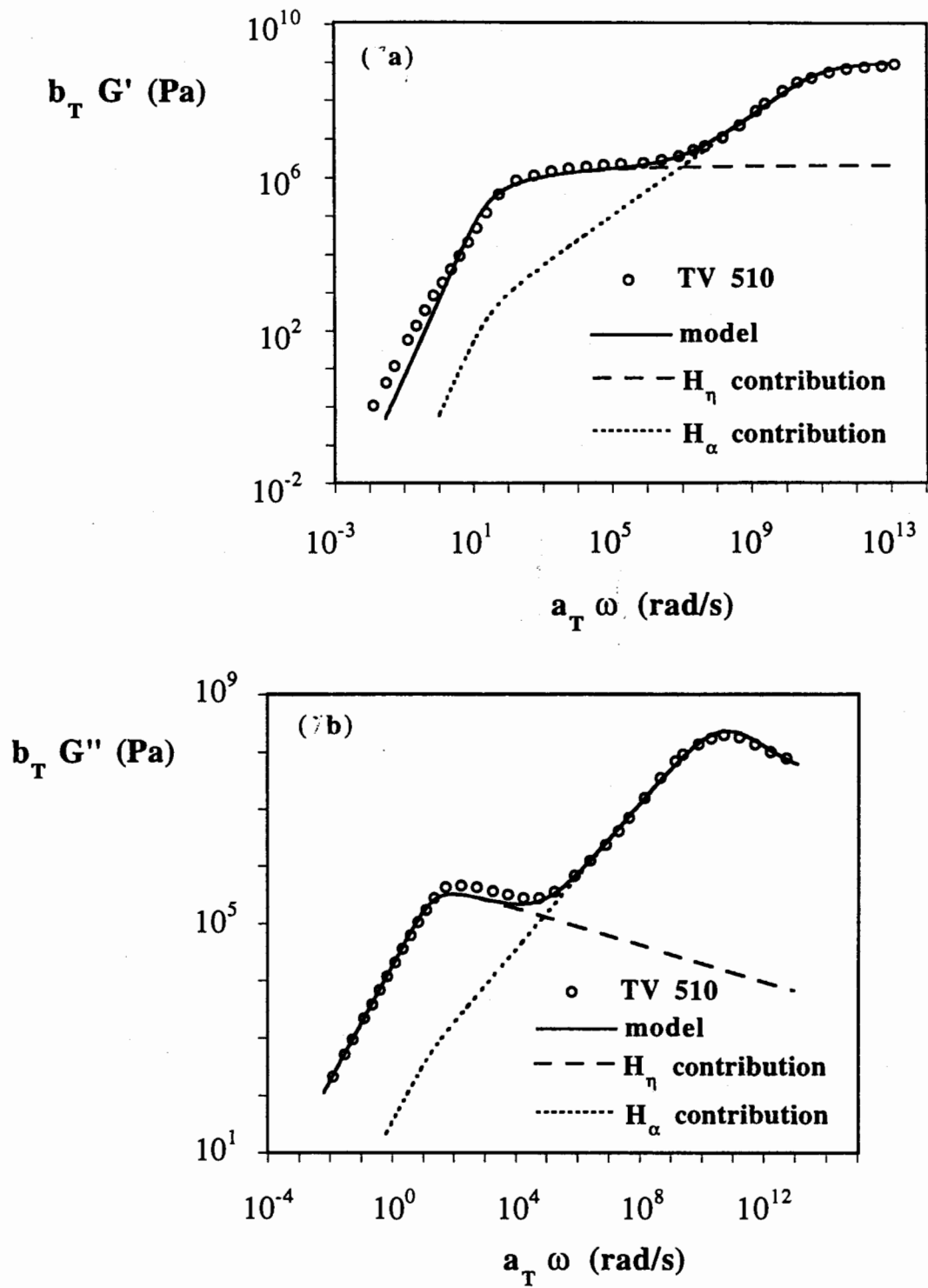
**Figure 2 :** Symboles : les fonctions apparentes de translation,  $a_T$ , depuis la zone terminale jusqu'à l'état vitreux. Courbe solide : éq. type WLF pour des températures bien supérieures à la  $T_g$ . Les courbes en pointilles correspondent aux prédictions de l'éq. 2 : l'index  $\alpha_1$  pour  $\beta_1=0.45$ ,  $\alpha_2$  pour  $\beta_2=0.40$ ,  $\alpha_3$  pour  $\beta_3=0.35$ , [Palade et al. 1995].



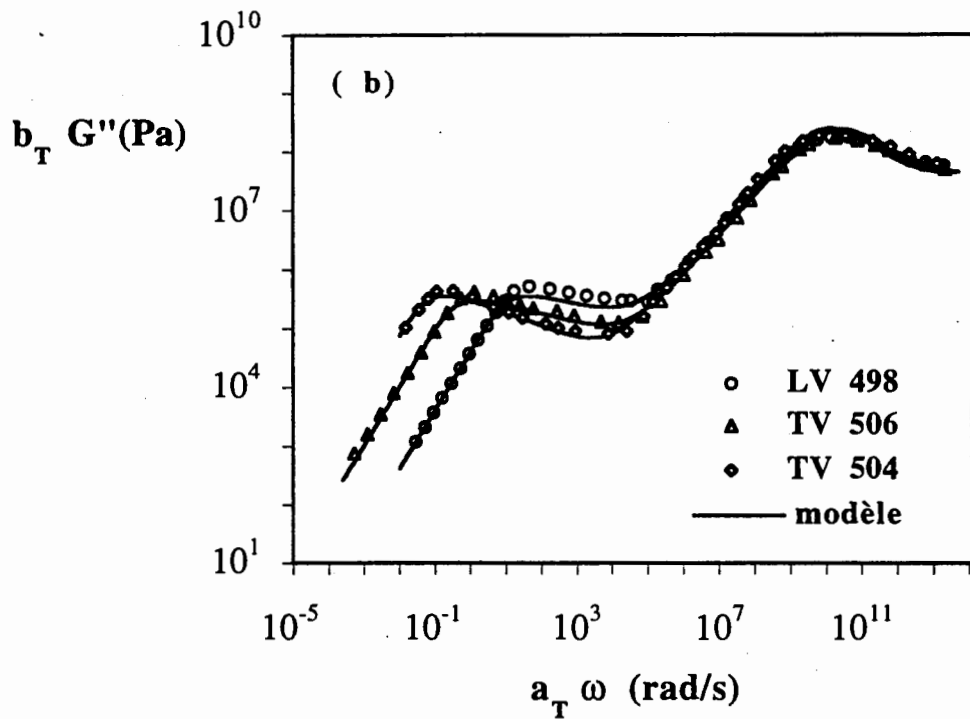
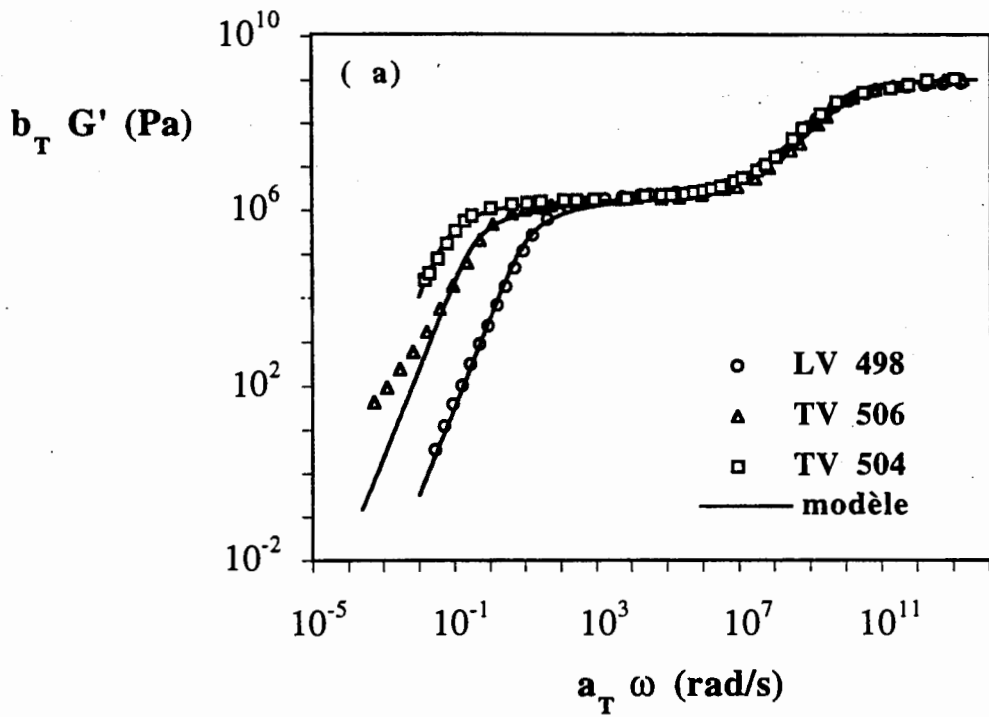
**Figure 3 :** Les spectres discrets de temps de relaxation générés par un modèle de Maxwell généralisé.



**Figure 4 :** Le spectre continu correspondant à l'équation 5 pour le produit TV 510 choisi comme exemple.



**Figures 5 :** Comparaison entre les points expérimentaux (les symboles) et les prédictions de l'éq. (5), pour les modules  $G'$  (fig. 5a) et  $G''$  (fig. 5b). Sont également présentées les contributions individuelles des deux parties du spectre.



Figures 6 : Comparaison entre les prédictions de l'éq. (5) et les mesures de modules  $G'$  et  $G''$  pour les produits mentionnés dans la légende.



## COMPRESSION ET RECOUVRANCE D'ELASTOMERES SYNTHETIQUES

PUTTAJUKR S.\*, TASSIN J.F.\*, MARY J.L.\*\*\*, BOCCACCIO G.\*\*

\*Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire, URA CNRS n° 509,  
Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72017 Le Mans Cedex

\*\*CTTM-Département Matériaux-IRAP, 20 rue Thalès de Millet,  
Technopole Université, 7200 Le Mans.

**Résumé :** Nous présentons une étude expérimentale de la compression et de la recouvrance d'élastomères modèles non réticulés en examinant en particulier l'influence de la longueur des chaînes. Nous montrons qu'un module de relaxation peut être extrait de la phase de compression et que le principe de superposition temps-température s'applique, les coefficients de décalage étant déterminés indépendamment. La recouvrance d'équilibre apparaît liée uniquement à la chute du module de relaxation de cisaillement pendant la durée de la déformation. Une courbe maîtresse est obtenue pour l'ensemble des longueurs de chaînes étudiées.

**Abstract :** An experimental study of the compression and recovery of model synthetic elastomers is presented and attention is given to the influence of the molecular weight of the chains. A relaxation modulus can be extracted from the compression step and time-temperature superposition is applicable with independently determined coefficients. The equilibrium recovery is linked to the decrease of the shear relaxation modulus during the compression time. A master curve, corresponding to various molecular weights, is obtained.

### I. Introduction.

Le présent travail répond à un besoin de compréhension, de nature essentiellement fondamentale, d'un nouveau test de caractérisation du comportement viscoélastique d'élastomères (non réticulés) en particulier, et plus généralement de polymères fondus. Une récente étude comparative à la fois au niveau des élastomères et des tests de caractérisation a montré qu'aucune technique ne devance largement les autres au niveau de la différenciation des produits testés<sup>[1]</sup>.

Mots clés :

Ecrasement lubrifié, recouvrance, élastomère

La rhéométrie dynamique peut fournir une caractérisation approfondie de ce type de matériaux dans le domaine linéaire et son application aux élastomères a récemment conduit à la diffusion d'un équipement adapté, résolvant en particulier les problèmes de glissement et de préparation d'échantillons. Il s'agit cependant d'un équipement lourd dont l'interprétation des résultats nécessite des connaissances significatives en rhéologie des polymères, ce qui constitue deux obstacles à une diffusion large et une utilisation de type contrôle qualité.

Un équipement spécifique, et basé sur un type de test totalement différent, a été développé<sup>[2]</sup> pour caractériser par un essai simple et rapide le comportement d'élastomères, en particulier du caoutchouc naturel.

Afin de tester les possibilités de cet équipement et de confronter cette caractérisation aux propriétés viscoélastiques linéaires déterminées en rhéométrie dynamique, nous nous sommes intéressés au comportement d'une famille de copolymères statistiques SBR afin de dégager l'influence des paramètres macroscopiques (température et vitesse de compression) et microscopiques (masse molaire, largeur de la distribution et composition chimique du copolymère).

## **2. Description et principe de fonctionnement de l'élasticimètre.**

Le test proprement dit présente deux phases consécutives:

- Une phase de compression d'un échantillon dans des conditions de température et de vitesse bien définies, où la force de compression est mesurée en fonction du temps.

- Une phase de recouvrance, où la contrainte initiale est brutalement supprimée et où la déformation réversible est mesurée en fonction du temps, à température constante. Un schéma de principe de l'appareillage est donné sur la figure 1.

L'éprouvette se présente sous la forme d'un cylindre de diamètre 16 mm et de hauteur 16 mm. Elle est placée entre des plateaux parallèles de diamètre 25 mm recouverts de Téflon, dans une enceinte régulée en température. La compression de l'échantillon est assurée par une came reliée à un moteur pas à pas, commandé par un micro-ordinateur. La compression de l'échantillon est effectuée à vitesse de déplacement du plateau supérieur constante, ajustable entre  $1,6 \cdot 10^{-2}$  et 16 mm/s. La force de compression est mesurée par un capteur et enregistrée sur 48 points régulièrement espacés dans le temps pendant la compression.

À la fin de la phase de compression c'est-à-dire lorsque la déformation finale est atteinte, la contrainte est relâchée très rapidement ( $10^{-2}$  s environ) par l'intermédiaire d'un vérin pneumatique et la recouvrance est ensuite mesurée par un capteur de déplacement solidaire de la partie supérieure de l'éprouvette à partir de  $10^{-1,5}$  s jusqu'à des temps de l'ordre de  $10^3$  s, à raison de 10 points par décade.

Cet équipement est entièrement informatisé pour le pilotage et l'acquisition des données.

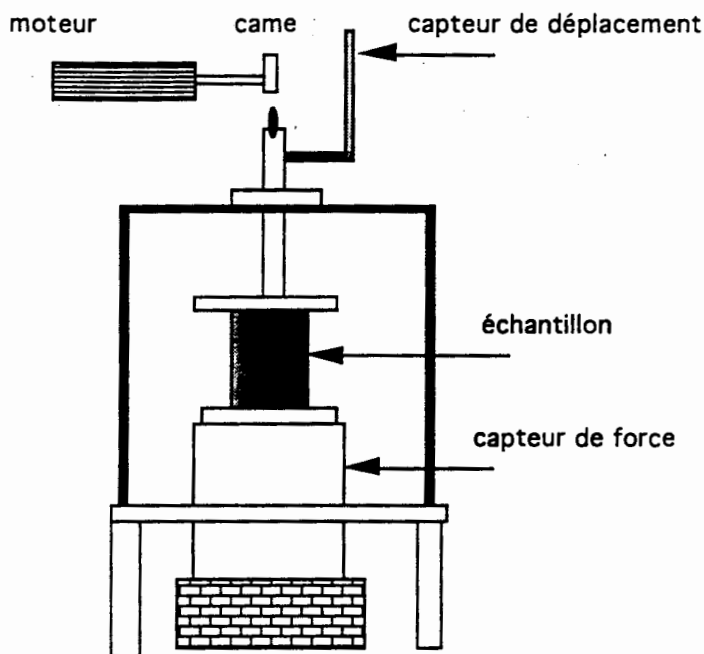


Figure 1. Schéma de principe de l'élasticimètre.

### Conditions expérimentales

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de travailler à 3 températures (50, 80 et 110°C), d'utiliser 4 vitesses de compression exprimées en % par seconde relativement à la hauteur initiale de l'éprouvette (100, 10, 1 et 0,1%/s) et d'examiner deux taux de compression 30 et 60%.

Ce type d'essai correspond majoritairement à une compression uniaxiale de l'éprouvette. Cependant, malgré la diminution du frottement entre plateau et élastomère, la déformation de l'éprouvette n'est pas rigoureusement homogène. En particulier, lorsque l'élasticité du matériau est importante, l'échantillon tend à prendre une forme de "tonneau". Sa section perpendiculairement à la direction de compression n'est donc pas uniforme.

Il est assez clair que la forme de l'échantillon est liée à la viscoélasticité du matériau dans les conditions du test et au frottement entre le polymère et les plateaux métalliques qui induit une composante de cisaillement dans le tenseur des contraintes. Néanmoins, nous ne prendrons pas en compte cet aspect par la suite et dans l'exploitation des résultats expérimentaux, nous supposons que la déformation est homogène, comme dans un test d'écrasement lubrifié<sup>[3]</sup>.

### Matériaux:

Les copolymères statistiques Butadiène-Styrène ont été synthétisés par la société Michelin. Dans cet article, nous présenterons les résultats relatifs aux échantillons présentant une distribution étroite de masses moléculaires et possédant la composition suivante : styrène :26%, butadiène 74% dont butadiène1-2 29%, butadiène cis 1-4 26%, butadiène

trans 1-4 45%. Les masses moléculaires et dénominations des échantillons sont reportées dans le tableau 1.

Echantillon	$M_w$	$M_w/M_n$
26SBR 130	130000	1,3
26SBR 170	170000	1,37
26SBR 190	190000	1,32
26SBR 230	230000	1,53
26SBR 320	320000	1,38
26SBR 430	430000	1,67

Tableau 1. Nom et masses molaires moyennes des échantillons.

### III. Comportement des élastomères dans la phase de compression

Les différents élastomères ont été testés sur une large gamme de températures ( 50, 80 et 110 °C) et pour 4 vitesses de déformation allant de 1 s<sup>-1</sup>. à 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>.

#### Comportement du 26SBR190 pendant la compression

*Influence de la vitesse.*

Les courbes contrainte vraie-déformation\* à une température de 50°C et pour les 3 vitesses de compression sont données sur la figure 2.

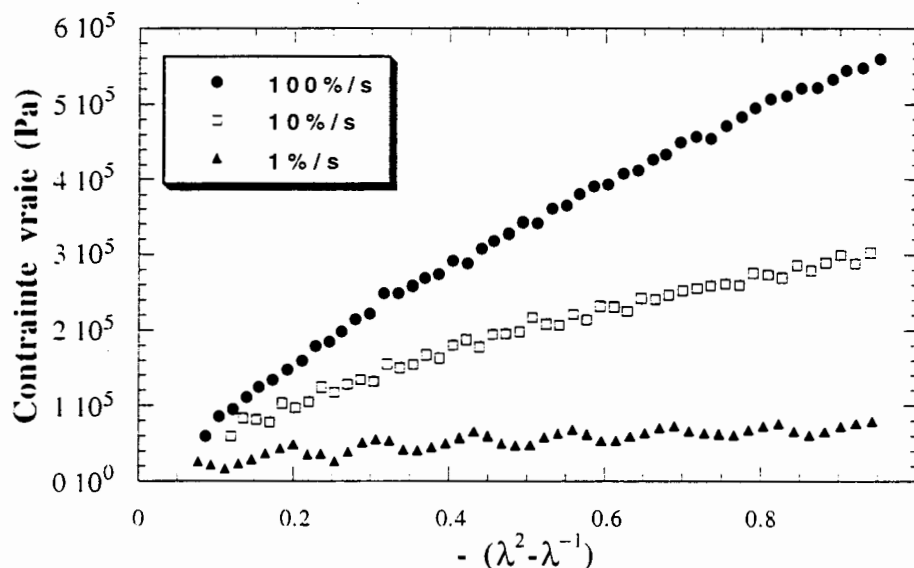


Figure 2. Courbes contrainte - déformation pour le 26SBR190 à 50°C.

L'influence de processus de relaxation y apparaît clairement par la diminution de la contrainte, à taux de compression donné, lorsque la vitesse diminue.

\* Par commodité, la contrainte sera comptée positivement. La déformation est exprimée par une fonction du taux de compression

Le rôle évident des processus de relaxation nous a amené à considérer un module apparent de relaxation instantané  $D(t)$  défini par :

$$D(t) = - \frac{\sigma(t)}{\lambda(t)^2 - \lambda(t)^{-1}}$$

où  $\sigma(t)$  et  $\lambda(t)$  désignent respectivement la contrainte et le taux de compression à l'instant  $t$  ( $\lambda(t) = \frac{h(t)}{h_0}$ ).

La variation de  $D(t)$  observée pour les 4 vitesses de compression à la température de 50°C est reportée sur la figure 3 (compression : 30%).

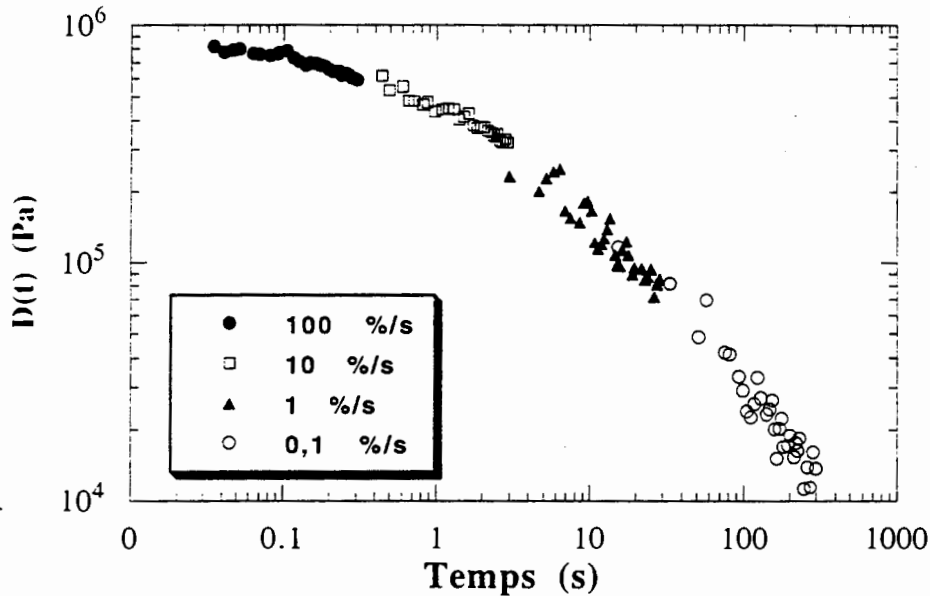


Figure 3. Module de relaxation instantané (26SBR190, 50°C).

Cette chute du module de relaxation instantané illustre l'existence de processus de relaxation et permet de les quantifier de façon plus satisfaisante que les courbes contrainte-déformation.

L'allure de la croissance de la viscosité instantanée en compression  $\eta_c(t)$  définie par  $\eta_c(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\epsilon}(t)}$  où  $\dot{\epsilon}(t)$  désigne la vitesse de déformation à l'instant  $t$

( $\dot{\epsilon}(t) = \frac{1}{h(t)} \frac{dh(t)}{dt}$ ) est donnée sur la figure 4. On constate, aux vitesses les plus lentes, l'amorce de l'existence d'un plateau qui ne peut être assimilé à un régime stationnaire puisque la vitesse de déformation augmente avec le temps. La diminution de la viscosité avec la vitesse reflète cependant le caractère rhéofluidifiant de ce matériau.

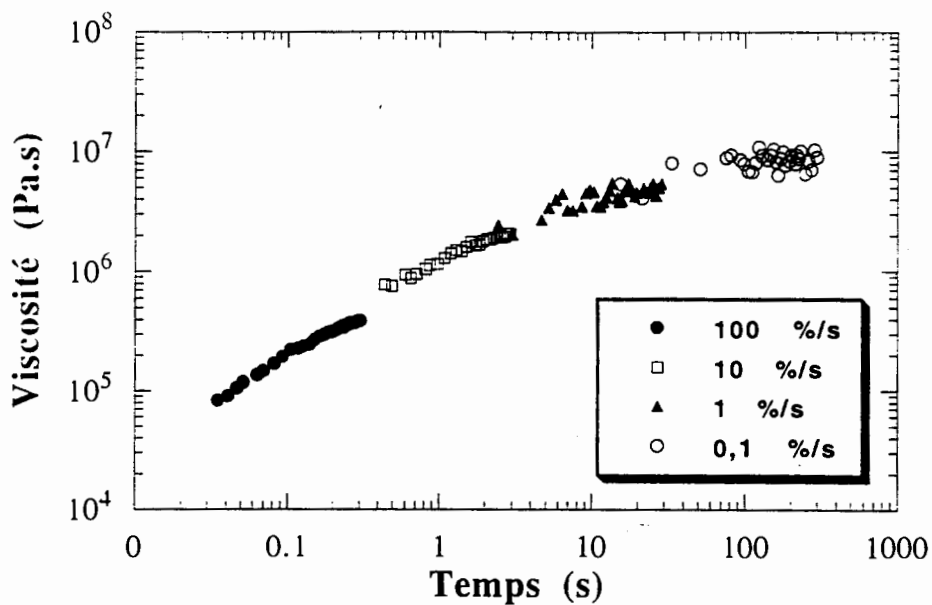


Figure 4. Viscosité transitoire.

*Influence de la température.*

A vitesse de déformation donnée, la contrainte est d'autant plus faible que la température est élevée, ce qui se traduit par une chute d'autant plus rapide du module  $D(t)$ .

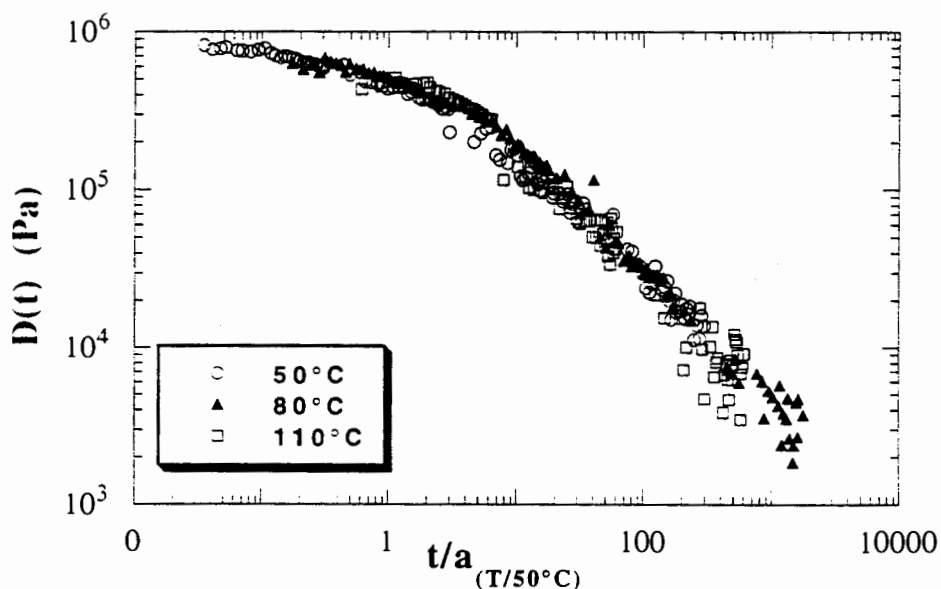


Figure 5. Courbe maîtresse en fonction du temps réduit  $t/(a_T/T_{ref})$

Les données obtenues à différentes températures peuvent être décalées pour construire une courbe maîtresse représentée sur la figure 5. Le coefficient de décalage  $a$  a été déterminé indépendamment de ces

expériences de compression par application du principe de superposition temps-température sur les modules dynamiques  $G'$  et  $G''$  mesurés sur ce matériau. La courbe maîtresse obtenue atteste de l'applicabilité de ce principe à la phase de compression.

**Influence de la masse molaire.**

Les temps de relaxation dépendant fortement de la masse molaire, on peut attendre une influence forte de ce paramètre. A titre d'illustration, la variation du module de relaxation apparent  $D(t)$  pour trois masses différentes est donnée sur la figure 6.

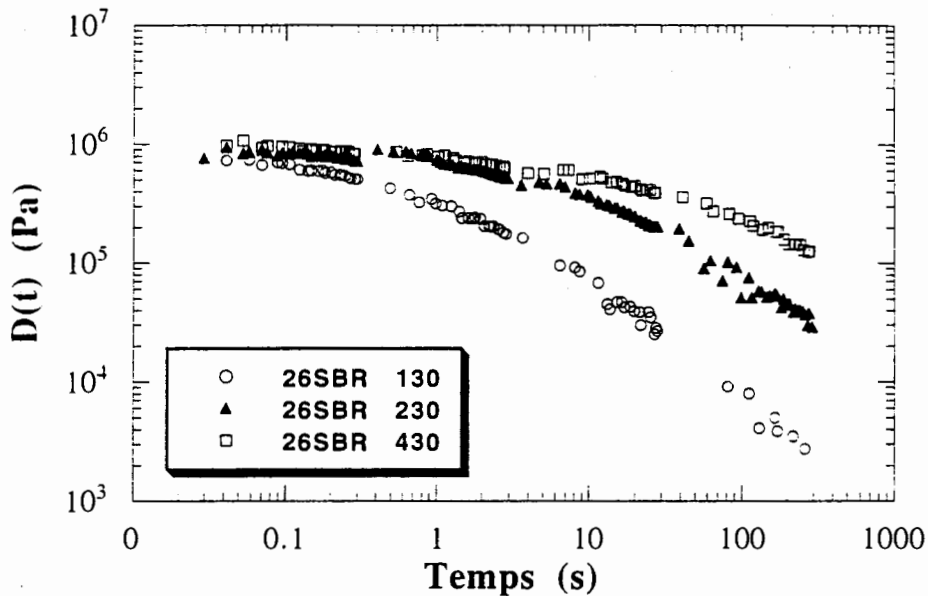


Figure 6. Influence de la masse molaire sur le module de relaxation instantané.

On observe une relaxation d'autant plus rapide que les masses sont faibles. On notera en particulier que les fortes masses sont pratiquement indifférenciées à temps court mais que les écarts apparaissent à temps plus long, ce qui se manifeste du point de vue des courbes contrainte-déformation par une différenciation difficile à basse température et à forte vitesse.

**IV. Comportement dans la phase de recouvrance.**

La recouvrance définie par rapport aux hauteurs initiales  $H_0$  et de fin de compression  $H_f$  de l'échantillon s'écrit :  $R(t) = \frac{H(t) - H_f}{H_0 - H_f}$

## Comportement du 26SBR 190 pendant la recouvrance.

### *Influence du taux de compression*

L'allure typique d'une courbe de recouvrance est donnée sur la figure 7.

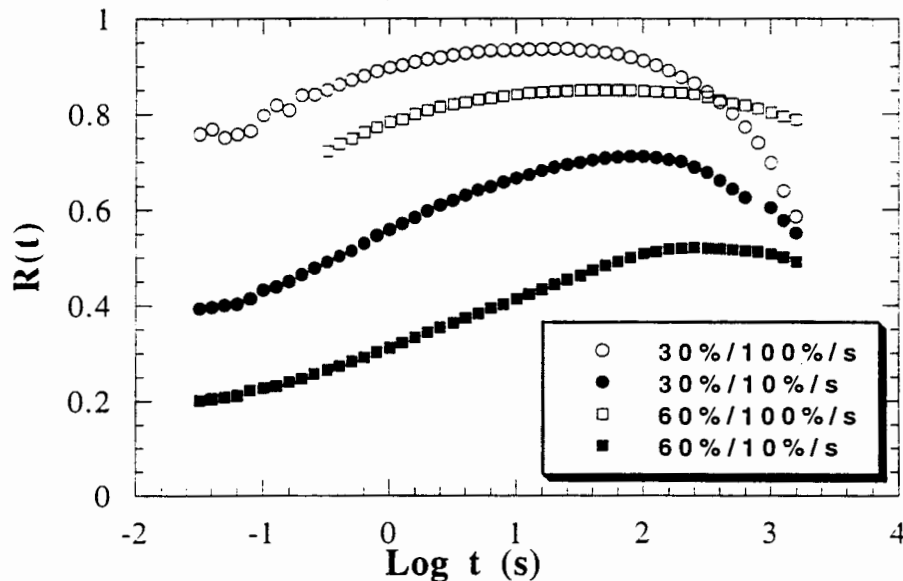


Figure 7. Influence du taux de compression à deux vitesses différentes.

Les premières mesures de recouvrance étant prises à 3 centièmes de seconde après la fin de la phase de compression, nous considérerons que ces premières mesures correspondent à une recouvrance instantanée. On constate donc, après une phase de recouvrance instantanée, une augmentation plus lente de la recouvrance avec le temps qui devrait idéalement tendre vers une valeur plateau. Ce comportement n'est jamais observé dans nos expériences. On note au contraire que la recouvrance passe par un maximum. Deux raisons permettent d'expliquer cette observation. La principale est liée à la méthode de mesure de la déformation qui est telle qu'une charge légère (masse de 12,5 g) appuie sur l'échantillon afin d'assurer le contact échantillon-capteur de déplacement. Il en résulte un fluage de l'échantillon, qui sera bien sûr d'autant plus marqué que le temps sera long et la température élevée. La seconde qui n'intervient pas ici mais que l'on retrouverait même en l'absence de tout contact avec la face supérieure de l'échantillon est l'écoulement de l'échantillon sous son propre poids qui ne peut être évité en travaillant dans l'air. Ce phénomène est cependant totalement négligeable avec nos élastomères sauf aux plus hautes températures et avec les masses les plus faibles.

Faute de mieux, nous définirons la recouvrance d'équilibre comme le maximum de la recouvrance et le temps d'équilibre sera associé au temps expérimental où ce maximum est observé. La figure 7 montre que la recouvrance à l'équilibre diminue lorsque le taux de déformation



augmente, ce qui est à mettre en relation avec l'augmentation du temps de compression. On constate que le temps d'équilibre se déplace vers les temps longs lorsque le temps de compression augmente.

### *Influence de la vitesse de compression et de la température.*

La figure 7 montre, comme on pouvait s'y attendre, une diminution à la fois de la recouvrance instantanée et de la recouvrance d'équilibre lorsque la vitesse de compression augmente. On note également que le temps d'équilibre se déplace vers les temps longs.

Une augmentation de température conduit également à une diminution de la recouvrance. Le temps d'équilibre semble par contre se déplacer vers les temps courts.

### Influence de la masse molaire

L'influence de la masse molaire sur la recouvrance est reproduite sur la figure 8 pour l'ensemble des échantillons étudiés dans deux conditions de vitesse.

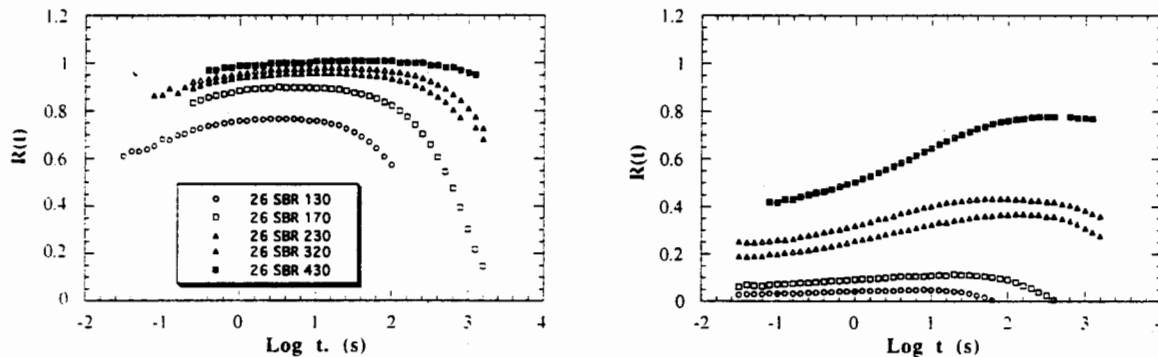


Figure 8. Influence de la masse molaire à 100%/s et 1%/s.

Alors que des différences faibles apparaissent à haute vitesse, l'utilisation d'une vitesse de compression lente permet de séparer clairement le comportement des différents échantillons. Les recouvrances instantanée et d'équilibre augmentent avec la masse, de même que le temps d'équilibre.

### Lien avec la viscoélasticité linéaire

Nous avons cherché à tester l'applicabilité du principe de superposition temps-température à la recouvrance d'équilibre. Pour cela nous avons porté sur la figure 9, ce paramètre en fonction d'un temps de compression réduit défini par  $t_{\text{compression}}/a_T$ .

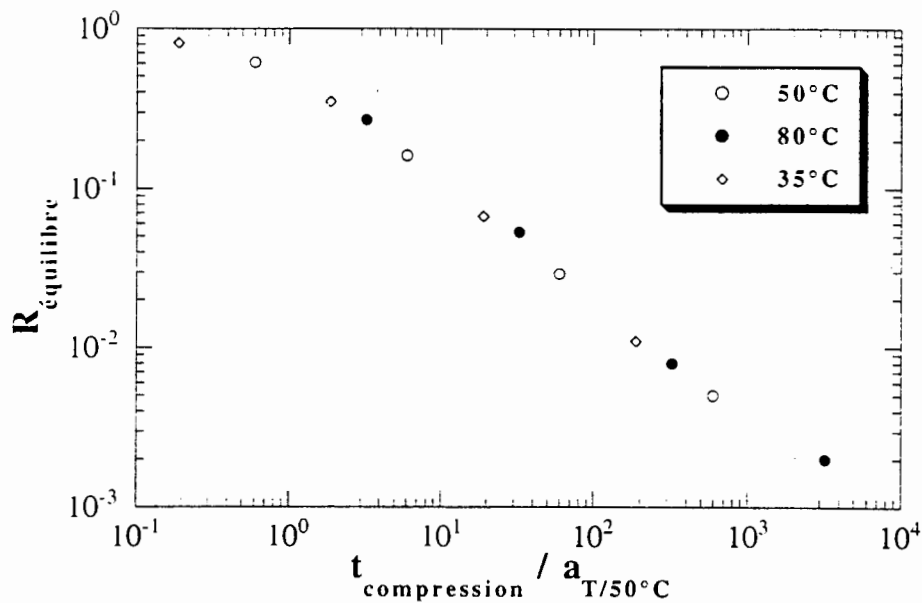


Figure 9. Superposition Temps-Température (26SBR 130)

On constate que la chute de la recouvrance d'équilibre, mise en évidence soit par une diminution de la vitesse de compression, soit par une augmentation de la température, s'interprète simplement par une augmentation du temps de compression réduit.

La théorie de la reptation<sup>[4]</sup> interprète la décroissance du module de relaxation par une diminution au cours du temps des enchevêtrements actifs sur une chaîne. On peut avancer que seule la partie de la chaîne qui n'est pas sortie du tube peut recouvrer ses dimensions en cas de suppression de la contrainte. On attend donc une relation entre la recouvrance d'équilibre et la décroissance du module de la relaxation. De plus, dès que les chaînes sont suffisamment longues pour que la théorie de la reptation s'applique, cette relation ne devrait pas dépendre de la longueur de la chaîne.

Sur la figure 10, nous avons porté, en représentation bilogarithmique, la recouvrance d'équilibre en fonction de  $G(t/a_T)/G_N^0$  où  $G_N^0$  est le module au plateau des matériaux considérés.  $G(t/a_T)$  a été déterminé à partir des modules dynamiques en utilisant la relation de Nynomyia et Ferry<sup>[5]</sup>.

On constate que les données correspondant aux différentes masses molaires et à des expériences conduites à des vitesses et des températures différentes se rassemblent sur une courbe maîtresse. De plus, cette courbe est indépendante du taux de compression (30 ou 60%) choisi, ce qui montre que la déformation reste dans le domaine linéaire pour les élastomères considérés.

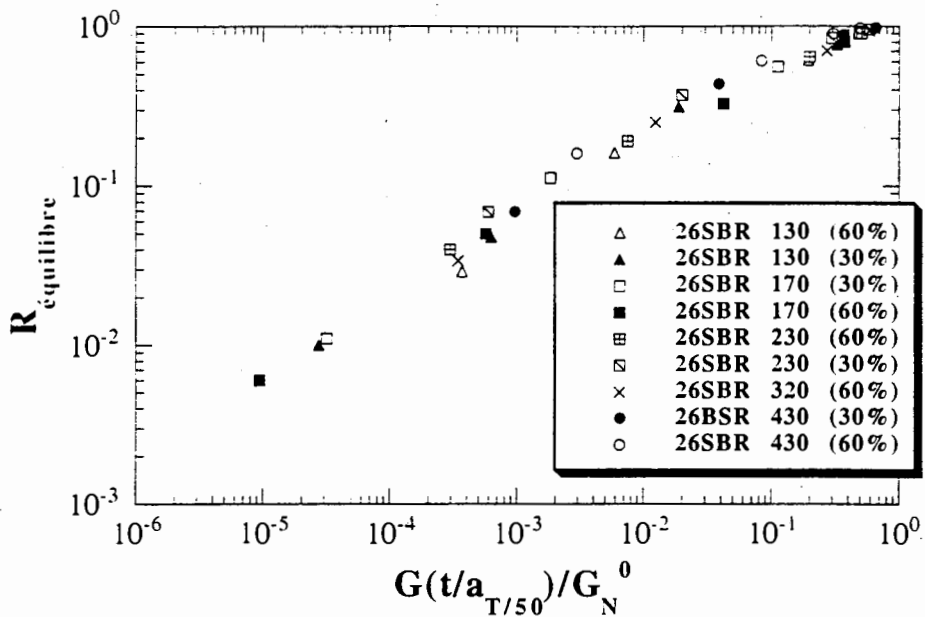


Figure 10. Courbe maîtresse obtenue pour les différentes masses molaires.

### Conclusion

Cette étude montre que le test de compression-recouvrance, tel que le permet l'élasticimètre dans sa conception actuelle, bien que difficile d'un point de vue rhéologique (déformation non homogène, caractère instationnaire) conduit à une différenciation nette du comportement d'élastomères d'une même famille. Les résultats obtenus s'interprètent et se relient au comportement viscoélastique linéaire caractérisé par rhéométrie dynamique en cisaillement.

### Remerciements.

Nous tenons à remercier la Manufacture Française des Pneumatiques Michelin pour son implication dans cette étude, en particulier la fourniture d'élastomères modèles. Cette étude est conduite en parallèle avec une modélisation du test par des équations constitutives effectuée par M. LAOUACHERA que nous remercions pour nos multiples discussions.

### Références

1. W. Breemhaar, R. Koopmann, J. Markert, J. Nordermeer, Kautsch. Gummi Kunstst., 46 (1993), 957
2. R. Chasset, J. L. Mary, H. de Livonnière, P. Benoist, Brevet Français n° 90.06.881. (1990)
3. C. W Macosko, "Rheology : principles, measurements and applications", VCH Pub., (1994)
4. M. Doi, S. F. Edwards, "The theory of Polymer Dynamics", Oxford university Press, (1986)
5. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3ème éd. Wiley, New York (1980)

## IDENTIFICATION DE PARAMETRES RHEOLOGIQUES PAR L'ANALYSE INVERSE D'UN MODELE ELEMENTS FINIS

Adinel GAVRUS, Yannick TILLIER, Noëlle BILLON, Elisabeth MASSONI

*Centre de Mise en Forme des Matériaux CEMEF-URA CNRS 1374  
École Nationale Supérieure des Mines de Paris, B.P. 207 - 06904  
Sophia Antipolis Cedex France*

**Résumé:** L'amélioration de la connaissance du comportement des matériaux au cours de leur mise en forme ou de leur utilisation passe désormais par une meilleure compréhension des essais rhéologiques de laboratoire. C'est pourquoi nous avons développé un modèle inverse résultant du couplage d'un code de simulation par éléments finis de l'essai rhéologique avec un module d'identification de paramètres. Ce modèle permet de déterminer les coefficients de la loi de comportement qui minimiseront l'écart calcul-expérience sur des grandeurs directement observables.

**Abstract:** The improvement in the knowledge of the material behaviour during the industrial forming processes or during their use come necessarily through the improvement of the experimental rheological test used for the material behaviour analysis. For this reason we have developed an inverse numerical model using the coupling between a finite element simulation code of the rheological test and a parameter identification module. This approach permits to find the constitutive coefficient values minimising the deviation between computation and experiment.

### 1. Introduction

La détermination précise de la rhéologie d'un matériau est un problème scientifique à part entière. Son importance est maintenant bien établie pour la prédiction du comportement réel des matériaux et des structures. Si les méthodes numériques ont fait des progrès considérables ces dernières années, il n'en est pas de même de l'acquisition et surtout du traitement des données expérimentales.

Notre laboratoire a développé des modèles de simulation par éléments finis des principaux procédés de mise en forme des matériaux.

**Mots Clé:** Tests Rhéologiques, Simulation Eléments Finis, Analyse Inverse, Identification des Paramètres, Calcul de Sensibilité

Le résultat final de ces simulations dépend très fortement de la précision des paramètres rhéologiques intervenant dans les lois de comportement, surtout si le matériau subit de grandes déformations<sup>1</sup> ou si les conditions de sollicitation sont sévères.

L'analyse classique des essais rhéologiques tels que la torsion ou la traction, permet de suivre, d'un point de vue macroscopique, la dépendance de la contrainte équivalente  $\bar{\sigma}$  avec les principales variables de l'écoulement qui sont la déformation équivalente  $\bar{\epsilon}$ , la vitesse de déformation généralisée  $\dot{\bar{\epsilon}}$  et la température T.

En utilisant des modèles analytiques simplifiés, les paramètres rhéologiques sont déterminés soit par une analyse graphique de la contrainte  $\bar{\sigma}(\bar{\epsilon}, \dot{\bar{\epsilon}}, T)$ , avec une détermination successive des paramètres<sup>2,3</sup>, soit à l'aide de relations analytiques simples reliant ces paramètres aux grandeurs observables (forces<sup>4</sup> ou couples<sup>5</sup>), soit avec un calcul de régression (linéaire ou non) des données expérimentales brutes<sup>6</sup> ou des valeurs de  $\bar{\sigma}$  préalablement calculées.

Les hypothèses nécessaires à ces méthodes de dépouillement ne sont correctes que dans un domaine restreint de sollicitation: faibles vitesses, déformation moyenne, type de chargement simple, ainsi qu'une influence réduite de la température et du frottement.

Dans les cas où l'état de contrainte est plus complexe ou si les phénomènes de dissipation de l'énergie mécanique sont importants, l'étude du comportement par une analyse classique devient trop irréaliste. Il est par exemple difficile d'analyser un essai au cours duquel se développent une importante localisation de la déformation due à la géométrie (éprouvette courte ou entaillée), de forts gradients thermiques dans l'échantillon ou même des phénomènes d'adoucissement générés par la restauration ou la recristallisation métallurgique.

Cette étude propose une analyse thermo-mécanique complète d'essais rhéologiques par une simulation éléments finis (modèle direct)<sup>7</sup> couplée à un module d'optimisation (analyse inverse)<sup>8,9,10</sup>. Les paramètres rhéologiques sont obtenus en minimisant l'écart calcul-expérience sur des grandeurs observables telles que les couples ou les efforts. Cette démarche s'inscrit donc dans le cadre de la Rhéologie Assistée par Ordinateur (RAO).

Après une rapide présentation du modèle direct et du modèle inverse associé, on s'attachera à présenter des applications aux polymères solides et aux tests de torsion et de traction.

## 2. Le modèle direct

Le comportement rhéologique du matériau est supposé suivre une loi de type puissance adaptée aux matériaux thermo-viscoplastiques:

$$\bar{\sigma} = K(\bar{\epsilon}, T, q_K) \dot{\bar{\epsilon}}^m(\bar{\epsilon}, T, q_m) \quad (1)$$

où  $q = (q_K, q_m)$  représente les paramètres qui définissent respectivement la variation de la consistance  $K$  et la variation du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation,  $m$ , avec la déformation et la température. Ces paramètres sont des données du logiciel de calcul.

L'équation d'équilibre mécanique ainsi que l'équation de la chaleur sont couplées via la thermodépendance des paramètres rhéologiques et thermiques du matériau. Pour avoir une modélisation plus précise nous avons pris en compte la puissance dissipée par la déformation plastique.

Ces équations sont discrétisées par la méthode des éléments finis et le système non linéaire à résoudre s'écrit sous la forme synthétique suivante:

$$\mathcal{R}(q, V, p, T, \dot{T}, X, t) = 0 \quad (2)$$

où  $X$  représente les coordonnées géométriques nodales,  $V$  les valeurs nodales de la vitesse,  $T$  celles de la température et  $t$  le temps.

Après la résolution de l'équation (2) on obtient l'évolution locale des grandeurs mécaniques (déformation, contraintes, triaxialité, pression) et thermiques (températures). Au cours de la simulation de l'essai, on peut calculer les grandeurs directement observables sur le montage expérimental telles que les couples de torsion ou les forces de traction que l'on note  $O^c = (O_1^{kc}, O_2^{kc}, \dots, O_s^{kc})$  (où  $k = 1, \dots, L$ ,  $L$  représentant le nombre de type de grandeurs observables), ainsi que certaines grandeurs géométriques qui définissent l'évolution de la forme pendant l'essai (diamètre minimal, rayon de courbure):  $G^c = (G_1^c, G_2^c, \dots, G_s^c)$ . Formellement on exprimera les variables globales  $O^c$  par:

$$O^c = \mathcal{F}(q, V, p, T, \dot{T}, X, t) \quad (3)$$

## 3. Le modèle inverse

Pour des modèles d'analyse très complexes il est très difficile et souvent impossible de trouver une relation analytique directe entre les données rhéologiques et les grandeurs observables par l'expérimentateur. Dans ce cas on est obligé d'appliquer une procédure d'identification de paramètres de comportement à partir d'une analyse inverse. On cherche donc à déterminer le vecteur paramétrique

$q = (q_1, q_2, \dots, q_r)$  (où  $r$  est le nombre de paramètres à identifier) qui minimise la différence entre les données expérimentales  $O^{ex}$  et les valeurs correspondantes  $O^c$  calculées avec le modèle direct décrit au paragraphe 2.

La base expérimentale est construite à partir des grandeurs directement observables: l'évolution du couple pour un test de torsion, l'évolution de la force pour un test de traction ou des couples et forces pour la traction-torsion:  $O^{ex} = (O_1^{kex}, O_2^{kex}, \dots, O_s^{kex})$  ( $s$  étant le nombre de points d'acquisition expérimentale et  $k = 1, \dots, L$ ).

Pour un test de traction on ajoute l'évolution de certaines grandeurs géométriques  $G^{ex} = (G_1^{ex}, G_2^{ex}, \dots, G_s^{ex})$  qui décrivent l'évolution de la forme pendant l'essai (par exemple le diamètre minimal), suivie à l'aide d'un système video-métrique<sup>11</sup>.

La fonction coût, élément essentiel de la formulation d'un problème inverse, est ici définie par un écart au sens des moindres carrés qui s'écrit sous la forme:

$$Q(q) = \sum_{i=1}^s \sum_{k=1}^L \frac{1}{\gamma_{mi}^k} [O_i^{kc}(q) - O_i^{kex}]^2 + \sum_{i=1}^s \frac{1}{\gamma_{gi}} [G_i^c(q) - G_i^{ex}]^2 \quad (4)$$

où  $\gamma_{mi}^k$  et  $\gamma_{gi}$  représentent des coefficients de pondération. On peut choisir soit une pondération uniforme:  $\gamma_{mi}^k = \gamma = \sum_{i=1}^s [O_i^{kex}]^2$ , soit une pondération proportionnelle à la mesure:  $\gamma_{mi}^k = O_i^{kex}$ , pour  $k = 1, \dots, L$  (remarques identiques pour le choix des  $\gamma_{gi}$ ).

Le jeu de paramètres  $q$  qui minimise la fonction coût sera déterminé en utilisant une procédure itérative de type Gauss-Newton<sup>9,12</sup>, pour laquelle il est nécessaire de calculer les dérivées de la fonction *objectif* par rapport aux paramètres et donc le calcul des composantes de la matrice de sensibilité  $S$  définies par  $\frac{dO_i^{kc}}{dq_j}$  et  $\frac{dG_i^c}{dq_j}$  où  $k=1, \dots, L$ ,  $i = 1, \dots, s$  et  $j = 1, \dots, r$ .

Le problème traité est non-linéaire, le matériau subit de grandes déformations et le modèle direct utilise un remaillage adaptatif et automatique pour simuler l'essai avec un maillage non dégénéré. Les composantes de la matrice de sensibilité sont obtenues par dérivation analytique des équations caractéristiques du modèle de simulation<sup>12</sup>. En tenant compte de l'expression (3), on obtient:

$$\frac{dO^c}{dq} = \frac{d\mathcal{F}}{dq} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q} + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \frac{dV}{dq} + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p} \frac{dp}{dq} + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \frac{dT}{dq} + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \dot{T}} \frac{d\dot{T}}{dq} + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial X} \frac{dX}{dq} \quad (5)$$

A chaque instant  $t$  on a donc besoin de résoudre un problème de sensibilité locale afin de déterminer les dérivées paramétriques de toutes les variables nodales. Par la différentiation des équations fondamentales (2) on obtient les équations de sensibilités discrètes:

$$\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial q} + \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial V} \frac{dV}{dq} + \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial p} \frac{dp}{dq} + \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial T} \frac{dT}{dq} + \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \dot{T}} \frac{d\dot{T}}{dq} + \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial X} \frac{dX}{dq} = 0 \quad (6)$$

La linéarité des équations (6) rend la résolution facile et fiable, surtout si on utilise le même schéma de résolution que pour les équations du modèle direct. Ainsi le calcul de simulation est enrichi d'un calcul de sensibilités locale et globale permettant d'estimer l'influence des paramètres sur l'évolution des grandeurs thermo-mécaniques.

Pour une estimation statistique des paramètres on suppose une distribution gaussienne des erreurs de mesures et des valeurs paramétriques. Dans ce cas nous pouvons calculer la matrice de covariance des paramètres et la déviation standard en fonction de la matrice de sensibilité  $S$  et de la dispersion des valeurs mesurées. Ceci permet d'avoir un ordre de grandeur de l'intervalle de confiance des valeurs identifiées.

## 4. Applications

### 4.1 *Le test de torsion*

Nous avons tout d'abord effectué des études de convergence et de stabilités numériques de notre modèle d'identification sur des espaces expérimentaux, générés artificiellement par des simulations numériques du test de torsion.

La loi choisie (de type (1)) tient compte d'un écrouissage simple et d'une thermo-dépendance exponentielle de la consistance avec la température:

$$K(\bar{\epsilon}, T) = K \bar{\epsilon}^n \exp(\beta/T) \quad (7)$$

Les tests numériques montrent que par l'introduction d'un jeu initial de paramètres, assez éloignés de leurs valeurs de références (utilisés pour la construction de la base expérimentale artificielle), on obtient toujours les vraies valeurs rhéologiques avec un nombre d'itérations variant entre 6 et 20. Des études systématiques de l'influence de certains facteurs sur la convergence et le temps de calcul montrent que pour des estimations initiales très éloignées des valeurs réelles il faut avoir au moins trois vitesses de rotation et trois températures pour assurer une convergence en peu d'itérations. De plus si l'on considère l'influence des erreurs de mesures ( $\cong 5\%$ ), la précision d'identification est acceptable ( $< 5\%$ ) pour moins de 50 points par courbes.



Le logiciel d'identification a déjà été utilisé avec succès pour des études concernant le comportement d'un acier (XC55<sup>8,12</sup>), d'un alliage de titane (TA6V<sup>13,14</sup>) et d'un alliage d'aluminium (AG5<sup>15</sup>). La possibilité d'introduire différentes équations de comportement de type Norton-Hoff (avec différentes expressions analytiques pour  $K(\bar{\epsilon}, T)$  et  $m(\bar{\epsilon}, T)$ ) a permis d'étudier des lois qui modélisent le phénomène d'adoucissement caractéristique d'un comportement à chaud et aux grandes vitesses de déformation.

Nous présentons ici l'analyse rhéologique d'un polymère solide (un polycarbonate) pour lequel ont été réalisés des essais de torsion à la température ambiante (22°C) et à vitesses de rotation différentes<sup>16</sup> et égales à:  $0.8 \times 10^{-2}$  tr/s,  $b: 0.8 \times 10^{-3}$  tr/s,  $c: 0.8 \times 10^{-4}$  tr/s.

La loi de comportement est supposée de type (1) avec une expression de G'Sell<sup>17</sup> pour la consistance c'est à dire:

$$K(\bar{\epsilon}, T) = K[1 - \exp(-w\bar{\epsilon})][1 + c\exp(-d\bar{\epsilon})]\exp(h\bar{\epsilon}^n)\exp(a/T) \quad (8)$$

Le Tableau 1 regroupe les paramètres obtenus à l'aide du logiciel d'identification par éléments finis développé pour la torsion (TORRAO) comparés à ceux obtenus avec une méthode analytique classique.

Tableau 1: Identification des paramètres pour un polycarbonate à partir du test de torsion

Paramètres	K	w	c	d	h	n	a	m	écart
Initiaux	10.	1.	10.	10.	0.	2.	774.	0.001	-
Identifiés analytiquement	13.983	0.84	9.28	9.60	-0.075	2.	774.	0.002	11.6%
Identifiés par E.F. (7 itérations)	7.798 ±0.293	3.505 ±0.485	7.395 ±0.589	13.47 ±0.373	0.328 ±0.050	2.	774.	0.033 ±0.002	2.8%

Les comparaisons entre les couples expérimentaux et les couples calculés avec les paramètres identifiés analytiquement et avec TORRAO sont reportées sur la Figure 1.

L'écart calcul-expérience mesuré par la fonction coût est plus grand avec une identification classique qu'avec la méthode proposée. Ceci s'explique en partie par le fait que TORRAO est capable de simuler le test de torsion dans des conditions réelles avec prise en compte de l'autoéchauffement, de la dilatation thermique et de la géométrie complète de l'éprouvette alors que l'identification classique n'identifie le

comportement que sur la partie utile et utilise des approximations pour les phénomènes thermiques.

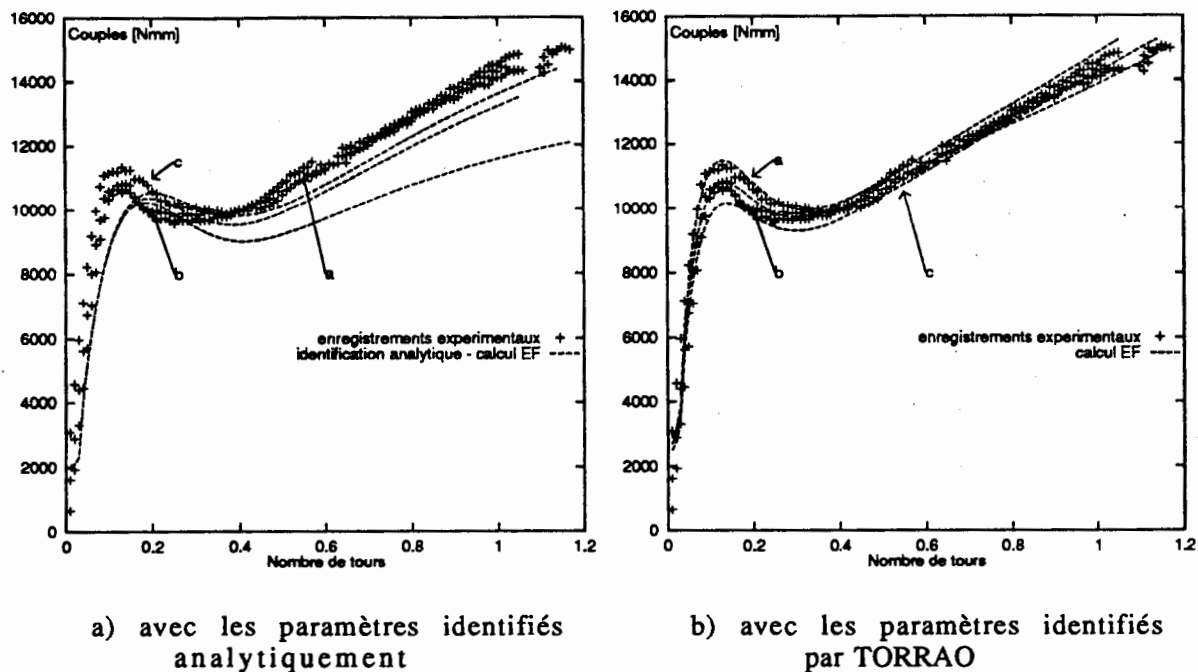


Figure 1: Comparaison calcul-expérience

#### 4.2 Le test de traction

Le même principe d'étude numérique de convergence a été fait pour un test de traction. Différents cas ont été choisis pour bien mettre en évidence l'influence des données expérimentales dont nous disposons. Ainsi pour une éprouvette avec une section constante ou avec une entaille, si la striction est diffuse, l'identification se fait seulement à partir des valeurs expérimentales des forces<sup>13</sup>. Si la striction est bien localisée et la modification de la forme pendant la déformation importante (éprouvette en sablier par exemple), l'introduction des mesures géométriques dans la fonction coût<sup>18</sup> permet d'accélérer la convergence.

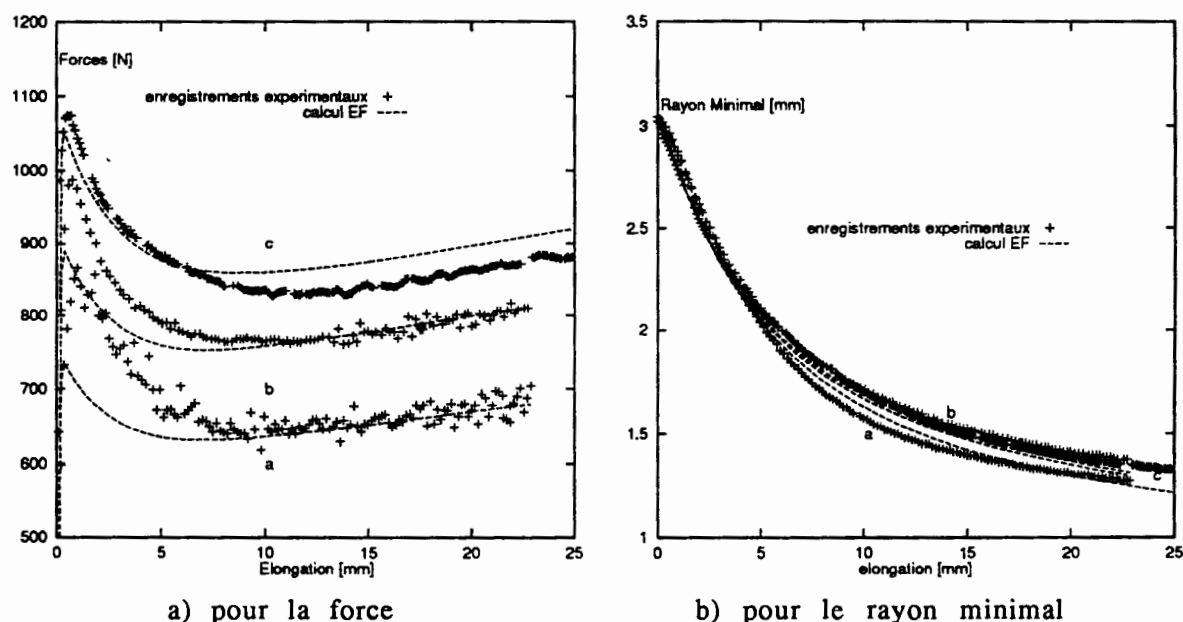
Dans le cadre de ce travail on applique le principe d'identification pour un polyéthylène en utilisant des mesures de traction de l'évolution de la force et du rayon minimal. Les tests ont été réalisés à la température de 23°C et à trois vitesses de traction<sup>16</sup>: a: 0.0083 mm/s, b: 0.0417 mm/s et c: 0.1620 mm/s.

Dans le Tableau 2 sont regroupées les valeurs des coefficients d'une loi de G'Sell (8) obtenues avec le logiciel TRACTRAO. La confrontation entre l'expérience et le calcul de simulation éléments finis montre que l'accord est satisfaisant (Figure 2).

Un écart important est observé au niveau du pic de la force, pour les deux premières vitesses. On peut mettre en cause la pertinence de la loi choisie, notamment en ce qui concerne l'introduction d'un terme de crochet dépendant de la vitesse de déformation. Il nous reste donc à réfléchir sur une formulation plus adéquate de la loi de comportement et à identifier les nouveaux paramètres correspondants en utilisant la procédure automatique développée.

**Tableau 2:** Identification des paramètres pour un Polyéthylène à partir du test de traction (mesures simultanées sur la force et sur le rayon minimal)

Paramètres	K	w	c	d	h	n	a	m	écart
Initiaux (Analyse classique)	10.	30.	0.	0.	0.6	2.	466.	0.1	24.7%
Identifiés par E.F. (12 itérations)	14.173 ±0.332	231.491 ±20.19	0.	0.	0.992 ±0.030	1.252 ±0.043	466.	0.119 ±0.004	5%



**Figure 2:** Comparaison entre le calcul éléments finis (TRACTRAO) et l'expérience

## 5. Conclusions

Cette méthode d'identification permet de prendre en compte des phénomènes caractéristiques des grandes déformations, comme la localisation de la déformation, le changement de la forme géométrique pendant l'essai et l'auto-échauffement qui rendent souvent les hypothèses de dépouillement classique non valables.

Le point important est l'évaluation analytique de la matrice de sensibilité qui définit l'influence de chaque paramètre rhéologique sur les grandeurs observables. Le principal avantage de cette approche réside dans le fait que l'on peut introduire différentes lois de comportement (avec au moins 6-8 paramètres testés jusqu'à maintenant) sans modification essentielle en ce qui concerne le modèle direct de calcul. De plus on peut envisager la possibilité d'introduire l'influence de la microstructure et l'identification de lois assez complexes qui contiennent des variables internes liées à la microstructure.

Dans le futur on s'attachera à développer cette méthodologie pour des essais plus complexes.

**Remerciement:** Cette étude a été partiellement réalisée dans le cadre d'une collaboration avec les Sociétés ELF-ATOCHEM et SOLVAY.

## 6. Références

- [1] HIRT G., ALTAN T., "Metal flow in compression of tubular parts: predictions made with different computer programs and effect of flow stress data, *Metal Working-Steel Research*, vol. 65(5), pp. 201-207, 1989.
- [2] CINGARA A., McQUENN H.J., "New method for determining sinh constitutive constants for high temperature formation of 300 austenitic steels", *Jour. of Mat. Proc. Tech.*, vol. 36(1), pp. 17-29, 31-42, 1992.
- [3] G'SELL C., JONAS J. J., "Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate", *Jour. of Mat. Science*, vol. 14, pp. 583-591, 1979.
- [4] FONTAINE J.F., "The torsion-tensile testing method for the characterisation of cold metal formability", *Jour. of Mat. Proc. Tech.*, vol.32(1), pp. 253-262, 1992.
- [5] FIELDS D.S. et BACKOFEN W.A., "Determination of strain-hardening characteristics by torsion testing", *Proc.-Am. Soc. for Testing and Materials*, vol 57, p. 1259-1272, 1957.
- [6] KHODDAM S., LAM Y.C., THOMSON P.F., "The effect of specimen geometry on the accuracy of the constitutive equation derived from the hot torsion test", *Steel Research*, vol. 66(2), pp. 45-49, 1995.
- [7] MOAL A., MASSONI E. et CHENOT J.L., "A finite element model for the simulation of the torsion and torsion-tension tests", *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, n°103, p. 417-434, 1993.
- [8] GAVRUS A., MASSONI E. et CHENOT J.L., "Computer aided rheology for non linear large strain thermo-viscoplastic behaviour formulated as an inverse problem", *Int. Symp. in Inverse Problem, ISIP, Paris, France*, p.123-130, BUI, TANAKA et al. (eds), Balkema, 1994.

- [9] BECK J.V. et ARNOLD K.J., *Parameter Estimation in Engineering and Science*, éditions John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [10] REPACI A. et VACCA M.T., "Parameter Identification by solution of Inverse Problem Refers to Mathematical Models of Continuum Physics", *Match.Comput.Modelling*, vol. 13, n°2, p. 79-84, 1990.
- [11] G'SELL C., ALY-HELAL N.A., JONAS J.J., "Effects of stress triaxiality on neck propagation during the tensile stretching of solid polymer", *J. Mater. Sci.*, vol. 18, p. 1731-1742, 1983.
- [12] GAVRUS A., MASSONI E., CHENOT J.L., "Computer aided rheology for constitutive parameter identification", The Fourth Int. Conf. on COMPLAS, Barcelone, Spain, Pineridge Press Edition, p.755-766, 1995.
- [13] GAVRUS A., MASSONI E., CHENOT J.L., "Constitutive parameter identification using a Computer Aided Rheology approach", The Fifth Int. Conf. on NUMIFORM, Ithaca, USA, A. A. Balkema Edition, p. 563-568, 1995.
- [14] GAVRUS A., MASSONI E., CHENOT J.L., "An Inverse Finite Element Analysis Applied to Viscoplastic Parameter Identification", to appear in the Second ECCOMAS Conf. on Numerical Methods in Engineering, Paris, France, 1996.
- [15] GAVRUS A., MASSONI E., CHENOT J.L., "An inverse analysis using a finite element model for a rheological parameter identification", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 60, p. 447-454, 1996.
- [16] TILLIER Y. "Identification des lois de comportement applicables aux polymères solides. Première approche", mémoire, Ecole des Mines de Paris, CEMEF-Sophia Antipolis, Juin 1995.
- [17] G'SELL C., "Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides", *Revue de Physique Appliquée*, vol. 23, p. 1085-1101, 1988.
- [18] GAVRUS A., MASSONI E., CHENOT J.L., "A rheological parameter identification using a finite element simulation of the tensile test", 2nd Int. Conf. on Inverse Problems in Engineering: theory and practice, Croisic, France, 1996.

CONTRIBUTION DU GLISSEMENT DANS L'ORIGINE DES  
INSTABILITES INTERFACIALES.  
ETUDE EXPERIMENTALE APPLIQUEE A LA  
COEXTRUSION DES POLYMERES FONDUS

Laurence CELARIER - Christian CARROT - Jean Pierre PUAUX  
Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques - Faculté des Sciences-  
Université Jean Monnet  
23, rue du Dr Paul Michelon - 42023 SAINT ETIENNE - Cedex 02

Une étude expérimentale visant à expliquer l'origine des instabilités interfaciales a été menée dans une géométrie annulaire. L'expérience décrite a été réalisée dans un rhéomètre capillaire et permet de contrôler parfaitement les conditions opératoires. Plusieurs combinaisons de polystyrène et polyméthylméthacrylate ont été étudiées et diverses origines perturbatrices ont ensuite été testées. L'introduction d'un saut de débit ponctuel provoque une perturbation aléatoire, non reproductible sur des échantillons identiques. D'autre part, une modification du profil de vitesse (dissymétrie) par extrusion d'échantillons non axisymétriques a été réalisée expérimentalement et la propagation d'instabilités paraît être fortement liée à cette dissymétrie. Cette dernière peut être générée par un glissement localisé à l'interface. Celui ci a été simulé par l'introduction d'une huile silicone le long d'une ligne d'écoulement et une perturbation reproductible a alors été observée.

*An experimental study has been performed to explain the onset of interfacial instabilities in a core annular geometry. This has been set up in a capillary rheometer and this enables to get well controlled flow conditions. Trials were performed using three polystyrenes and two polymethylmethacrylates. Various perturbations methods were tested. A step flow rate was found to lead to random instabilities, even in the same conditions. Another change in the velocity profile (i.e. dissymetry), obtained experimentally by extrusion of non axisymmetric samples, was shown to be strongly connected to the instability. Such a dissymetry can be induced by a local slip at the interface. Experiments using silicon oil located along a streamline at the interface to simulate this feature were found to lead to reproducible perturbation.*

## I - INTRODUCTION :

L'utilisation de la coextrusion pour obtenir des produits finis avec des propriétés multiples est maintenant largement utilisée dans le milieu industriel. Toutefois les différences de propriétés rhéologiques associées aux longs temps de contact des matériaux fondus lors de la transformation peuvent donner naissance à des distorsions de l'interface appelées instabilités. Ces dernières sont responsables des mauvaises qualités mécaniques et optiques du produit fini. Ce problème a été étudié largement d'un point de vue théorique et numérique, cependant les études expérimentales restent peu nombreuses.

Les études théoriques sont menées à l'aide d'une méthode de perturbation hydrodynamique linéaire rapidement décrite ci-après. Une perturbation bidimensionnelle et infinitésimale est introduite dans les équations de l'écoulement stable, chaque variable de la perturbation est supposée de la forme :  $q(x,y,t)=q'(y) \exp(i\alpha(x-ct))$ ,  $q'$  est l'amplitude de la perturbation,  $\alpha$  est le nombre d'onde (inversement proportionnel à la longueur d'onde),  $t$  est le temps et  $c$  a la dimension d'une vitesse. Toute l'étude vise à déterminer le signe de la partie imaginaire de  $c$  (vitesse complexe) qui permet de connaître la stabilité de l'écoulement. L'influence des propriétés des matériaux et de l'arrangement des couches sur la stabilité est ainsi étudiée.

Ainsi, dès 1967, dans un écoulement de Couette, Yih [1] a attribué la présence d'instabilités pour les grandes longueurs d'onde à une différence de viscosité entre les deux fluides. Preziosi et coll.[2] ont analysé le phénomène en termes plus quantitatifs, dans un écoulement annulaire cœur-peau : l'écoulement est stable si le matériau le plus fluide est en périphérie, et l'effet est d'autant plus marqué que la différence de viscosité est importante (une couche assez fine suffit alors à stabiliser le système). N.D.Waters [3] a introduit un modèle pseudoplastique dans un écoulement de Couette entre plaques et conclut sur une influence notable de la pseudoplasticité, qui a été précisée par Khomami [4] dans le cas d'un écoulement de Poiseuille pour les grandes longueurs d'onde : une couche fine visqueuse et pseudoplastique crée une zone stable.

Des études plus récentes analysent l'effet de l'élasticité. Dans une géométrie cœur-peau, Chen [5] a déterminé à l'aide d'une équation d'équilibre entre les contraintes normales et de cisaillement à l'interface des rapports de section critiques entre le cœur et la périphérie à partir desquels une instabilité purement élastique peut apparaître. Si le composé le plus élastique occupe moins d'un certain pourcentage de la section totale, alors l'écoulement est instable. Ce pourcentage est de 32% si il est au centre et de 68% si il est en périphérie.

L'effet combiné de la pseudoplasticité et de l'élasticité a été étudié par Su et Khomami [6] dans une géométrie plaques planes. L'élasticité semble avoir un effet d'autant plus stabilisateur que la différence de viscosité est

importante, mais cette stabilisation dépend aussi de la géométrie du système ainsi que de la longueur d'onde de la perturbation.

Les études expérimentales concernant ces phénomènes sont beaucoup moins nombreuses dans le cas des polymères et sont principalement de deux types. Les premières visent à tracer des diagrammes de stabilité : les auteurs notent les conditions dans lesquelles des instabilités sont observées et recherchent des conditions critiques ou des zones d'instabilités en fonction des paramètres considérés. Han et Shetty [7] ont mis en évidence une contrainte critique d'apparition qui dépend malheureusement de la configuration de l'écoulement (tricouche ou cinq couches) ; Han, Kim et Chin [8] ont déterminé des zones d'instabilités en fonction des rapports d'élasticité et de viscosité des matériaux coextrudés.

Les autres études, plus récentes, ont pour but de valider les résultats des études théoriques et numériques. Pour ce faire, Su et Khomami [9] introduisent une perturbation de longueur d'onde bien définie dans l'écoulement par l'intermédiaire d'une variation de pression sinusoïdale. L'évolution de l'amplitude en fonction du temps est mesurée et la stabilité de l'écoulement est ainsi connue en fonction de la longueur d'onde de la perturbation. Ils montrent, entre autres, que l'hypothèse de dépendance exponentielle avec le temps est valide. Une étude similaire a été menée en géométrie annulaire par Chaigneau, El Kissi et Piau [10] qui concluent que l'élasticité est le moteur de l'instabilité. Les deux études considèrent aussi l'effet de la compatibilité des matériaux. Pour Su et Khomami, dans le cas de matériaux compatibles, un mélange à l'interface intervient et est responsable de la surestimation de l'amplitude de l'instabilité par la théorie.

Ces études aussi bien expérimentales que théoriques analysent les facteurs favorables à la propagation d'une instabilité à partir d'un écoulement perturbé. Toutefois, l'origine de cet écoulement perturbé n'a pas encore été considérée. Par exemple, Chen [5] peut affirmer d'après l'équilibre des contraintes normales et de cisaillement que dès que le profil de vitesse est perturbé, si les matériaux ont des élasticités différentes, alors la perturbation croîtra.

Le but du travail présenté est de mener une étude expérimentale visant à déterminer quel phénomène peut être à l'origine de cette modification du profil de vitesse, potentiellement responsable de la croissance d'une instabilité.

## II - MATERIAUX :

Les expériences ont été conduites avec deux polyméthylméthacrylates et trois polystyrènes commerciaux nommés respectivement PMMA1, PMMA2, et PS1, PS2, PS3. Leurs distributions et masses moléculaires moyennes ont été déterminées par différentes techniques. La polymolécularité des polystyrènes est de 2,4 pour des masses allant de 150000 g/mol pour le PS3 à 250000g/mol pour le PS1. Pour les PMMA, la polymolécularité avoisine 2



pour des masses allant de 98000 g/mol pour le PMMA1 à 112000 g/mol pour le PMMA2.

Les courbes d'écoulement maîtresses (figure 1) à 160°C ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre dynamique Rheometrics RDA700, pour des fréquences allant de 0.01 à 500 rad/s et des températures de 160 à 200°C tous les 10°.

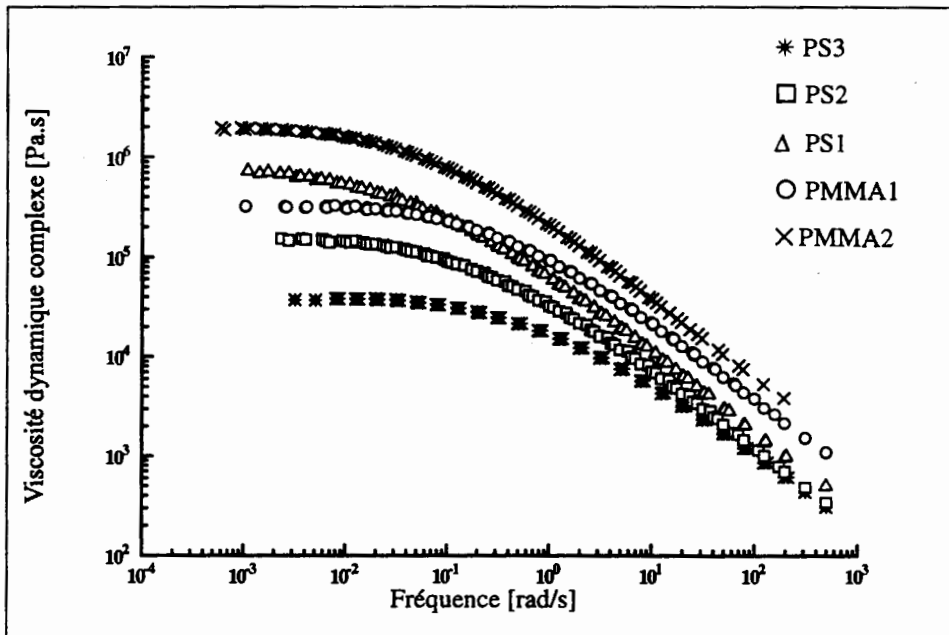


Figure 1 : Courbes d'écoulement maîtresses à 160°C

Dans le but de réaliser une simulation numérique ultérieure, les courbes d'écoulement ont été approximées par une loi de Carreau à 4 paramètres selon :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_0(T_{ref})^{a_{T/Tref}}}{\left(1 + \left(\lambda(T_{ref})^{a_{T/Tref}} \dot{\gamma}\right)^n\right)^a} \quad (\text{II - 1})$$

avec:

$$a_{T/Tref} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (\text{II - 2})$$

$\eta_0$  est la viscosité newtonienne,  $\lambda$  est un temps de relaxation caractéristique,  $n$  et  $a$  sont des exposants caractéristiques,  $a_{T/Tref}$  est le facteur de translation depuis la température  $T$  à  $T_{ref}$ , et  $E_a$  est l'énergie d'activation apparente de l'écoulement à la température de référence.

### III - COEXTRUSION :

Les expériences ont été menées dans un rhéomètre à capillaire, dans le réservoir duquel les échantillons solides bicouches annulaires sont introduits. Après un préchauffage, l'échantillon est extrudé à travers la filière à vitesse déterminée. Le temps de résidence minimum a été comparé au temps de relaxation du matériau et il a été vérifié que pour les matériaux les plus visqueux, le profil de vitesse est bien établi dans la filière. Pour cela, la température d'extrusion a été fixée à 170°C (certains essais ont été effectués à 160° pour des polymères les plus fluides) et la longueur de la filière à 25 mm pour un diamètre de 2,05 mm. Le matériau de cœur a été préalablement coloré avec du dioxyde de titane à 0,5% en poids. Les courbes d'écoulement ne sont pas modifiées pour ce pourcentage de charge. Après extrusion, l'échantillon bicouche solide est inclus dans une résine, puis poli et observé par microscopie optique. Les photographies ont ensuite été numérisées et la géométrie de l'échantillon est précisée à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image. Quelques échantillons ont pu être prélevés dans la filière après refroidissement. La géométrie de l'échantillon lors d'une coextrusion stable est caractérisée par la position de l'interface définie comme la racine carrée du rapport entre la section du matériau interne et la section totale.

#### III - 1 : Validation :

Une analyse monodimensionnelle a été utilisée pour valider cette expérience de coextrusion. Une méthode simple de différences finies a été utilisée avec un maillage de 75 éléments sur le rayon pour chaque couche. Le point de départ du calcul est la géométrie initiale de l'échantillon ainsi que le débit imposé par le piston. En utilisant les lois de variation de la viscosité des matériaux et les équations de conservation, il est possible de connaître les débits de chaque couche. Les hypothèses de calcul sont classiques : vitesse nulle en paroi, continuité de la contrainte de cisaillement et des vitesses à l'interface. Partant d'une contrainte en paroi arbitraire, le profil de contrainte linéaire et symétrique est calculé en considérant une contrainte nulle au centre. Un cisaillement apparent est ensuite déterminé par une méthode itérative :

$$\dot{\gamma}(\xi) = \tau(\xi) \frac{(1 + (\lambda \dot{\gamma}(\xi))^n)^n}{\eta_0} \quad (\text{III - 1})$$

$\zeta$  est la position radiale adimensionnelle. Connaissant le gradient de vitesse de cisaillement pour chaque position, il est possible de calculer le profil de vitesse ainsi que de débit. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le débit total calculé soit égal au débit imposé, en modifiant à chaque itération la valeur de la contrainte initiale. La même procédure est répétée dans la filière, où la position de l'interface est encore inconnue. Toutefois

dans ce cas, à chaque itération, la position de l'interface est réactualisée jusqu'à ce que les débits de chaque couche correspondent à ceux déjà calculés. La position d'interface en sortie de filière est obtenue par la racine carrée du rapport des débits, en admettant que le profil de vitesse est uniforme.

Des expériences de coextrusion en régime stable pour plusieurs géométries ont servi à la validation de l'expérience. La vitesse du piston est de 0,6 cm/min. Plusieurs essais ont été réalisés et une comparaison entre les positions d'interface expérimentales et théoriques a permis d'estimer l'erreur à 5%. Les hypothèses de calcul sont donc justifiées.

Interne - Externe	Débit [mm <sup>3</sup> /s]	Position de l'interface [adimensionnelle]		
		Solide	Sortie filière	Théorie
PMMA1 - PS2	23.70	0.41-0.43	0.52-0.62	0.52-0.64
PMMA1 - PS2	23.70	0.51-0.54	0.63-0.70	0.64-0.67
PMMA1 - PS2	7.12	0.62-0.65	0.74-0.83	0.76-0.79
PMMA1 - PS2	23.70	0.62-0.65	0.75-0.79	0.75-0.78
PS2 - PS2	23.70	0.42-0.45	0.56-0.61	0.55-0.58

Tableau 1 : Confrontation de résultats expérimentaux et théoriques à 160°C

Partant d'un écoulement stable, plusieurs phénomènes ont été envisagés pour perturber l'écoulement et ainsi initier une instabilité.

### III - 2 : Instabilités :

#### III - 2 - a : Saut de débit :

Un changement de débit a été provoqué pendant la coextrusion. L'effet majeur réside dans un changement du diamètre du matériau interne ; celui-ci étant pseudoplastique, un nouveau profil de vitesse devra s'établir. Un écoulement instable devrait alors être généré en considérant une mauvaise stabilisation de cette nouvelle position. Cette technique de perturbation peut être comparée à celle de Khomami [9] ou de Chaigneau et coll.[10] qui ont créé des instabilités par un changement périodique du débit d'une couche. Toutefois, dans le cas présent, le changement n'est pas périodique. Les instabilités sont attendues après l'arrêt de la cause perturbatrice. Plusieurs essais ont été réalisés avec la configuration PMMA1 interne/PS2 externe. Le débit a été augmenté de 7,12 à 23,7 mm<sup>3</sup>/s. Bien que la plupart des

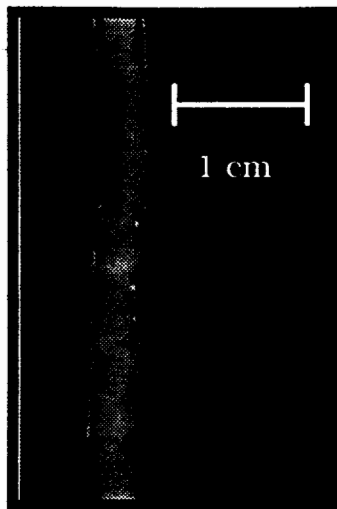


Figure 4 : PS2/PS2

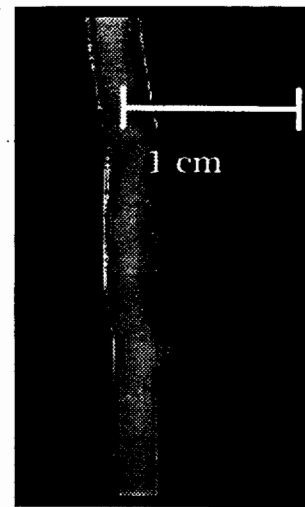


Figure 5 : PMMA1/ PS1

Dès la fin de la perturbation, c'est à dire dès la fin de l'extrusion du silicone, la section des échantillons est observée par microscopie optique à transmission, et le devenir de l'instabilité est observé : soit elle se propage et la partie interne est décentrée ou ovalisée, soit la perturbation s'estompe et un recentrage s'effectue.

#### IV - CONCLUSION :

Ce travail apporte une contribution dans la connaissance de l'origine physique des instabilités de l'interface en coextrusion. Une coextrusion en géométrie annulaire a été effectuée dans un rhéomètre à capillaire. Ceci permet de bien contrôler les conditions opératoires. Après validation de cette expérience, à l'aide de diverses combinaisons de polystyrène - polyméthylméthacrylate et d'une analyse monodimensionnelle, l'origine de la perturbation a été étudiée. Partant d'un écoulement stable, le profil de vitesse a été modifié par diverses méthodes. Un saut de débit provoque un changement de la position de l'interface ce qui, avec des propriétés élastiques différentes, pourrait permettre le développement d'un écoulement instable. Cette méthode donne naissance à une perturbation non reproductible. L'extrusion d'un échantillon non axisymétrique a permis de relier cette dissymétrie à la propagation de l'instabilité par observation d'oscillations de l'interface. Un glissement localisé à l'interface permet de générer un profil de vitesse dissymétrique en partant d'un échantillon parfaitement centré et stable, ce qui débouche effectivement sur une perturbation reproductible dont le devenir (propagation ou stabilisation) est ensuite observé. Une analyse simple en deux dimensions sera développée pour justifier la relation entre glissement localisé à l'interface et décentrement du maximum de vitesse. L'obtention de la géométrie des échantillons après perturbation permettra de tracer des diagrammes de

stabilité, reliant les différences de propriétés rhéologiques des matériaux aux paramètres d'instabilité (ovalité et décentrement).

#### REFERENCES

- [1] C.S. Yih, *J. Fluid Mech.*, 27 (1967) 337
- [2] L. Preziosi, K.P. Chen and D.D. Joseph, *J. Fluid Mech.*, 201 (1989) 323
- [3] N.D. Waters, *Rheol. Acta*, 21 (1982) 488
- [4] B. Khomami, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 36 (1990) 289
- [5] K.P.Chen, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 40 (1991) 155
- [6] Y.Y.Su and B. Khomami, *Rheol. Acta*, 31 (1991) 420
- [7] C.D. Han and R.Shetty, *Polym. Eng. Sci.*, 18 (1978) 620
- [8] C.D Han, Y.J.Kim and H.B.Chin, *Polym. Eng. Review*, 4 (1984) 177
- [9] B. Khomami and G.M.Wilson, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 58 (1995) 47
- [10] R.Chaigneau, N.El Kissi, J.M.Piau, *Les Cahiers de Rhéologie*, 14 (1995) 159

## ÉTALEMENT FORCÉ D'UN FLUIDE VISCOÉLASTIQUE SUR UNE SURFACE PLANE.

D.Mathieu, D.Dupuis

Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles

11 rue A. Werner 68093 MULHOUSE Cedex

### **Résumé:**

Le procédé d'enduction par rotation, utilisé dans plusieurs industries pour obtenir un film d'épaisseur constante, donne lieu à des instabilités hydrodynamiques à la périphérie du film formé. Jusqu'à présent, le comportement de fluides non newtoniens dans une telle situation a été très peu abordé dans la littérature. Nous présentons des résultats expérimentaux mettant en évidence l'influence de la viscoélasticité sur le processus d'apparition des instabilités.

### **Abstract:**

The spin coating process is characterized by the occurrence of instabilities which are known as fingering instabilities. At the present time, there is only a few studies in the literature on behaviour of non newtonian fluids during this process. We present experimental results displaying the influence of the viscoelasticity on the development of the instabilities

### **Mots clés:**

mouillage, instabilité hydrodynamique, digitation, fluide newtonien, fluide non newtonien, interférométrie.

## INTRODUCTION

L'enduction consiste à répandre de façon homogène un fluide parfois complexe sur un support solide. De nombreux secteurs de l'industrie comme le bâtiment (pour la peinture par exemple), la photographie ou le textile utilisent l'enduction à différentes échelles. Nous nous sommes intéressés à l'étalement forcé d'une goutte déposée sur une surface horizontale en rotation dans son plan et à l'instabilité hydrodynamique qui se développe à la périphérie de la goutte au cours de la rotation.

Ce type d'instabilité a fait l'objet de plusieurs études dans différentes configurations d'écoulement. Elle se manifeste par l'apparition de "doigts" répartis régulièrement le long de la ligne de contact, intersection des interfaces liquide-solide, solide-vapeur et liquide-vapeur. S.M. Troian [1] s'est placé dans le cas d'un écoulement sur un plan incliné, la ligne de contact étant perpendiculaire à la ligne de plus grande pente. Par un calcul de perturbation il a montré que la longueur d'onde  $\lambda$  de l'instabilité était reliée à l'épaisseur  $h$  du film liquide et à sa vitesse  $V$  d'avancée:

$$\lambda = 14 h \left( \frac{1}{3Ca} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{où } Ca = V/V^* = \eta V/\gamma$$

où  $Ca$  est le nombre capillaire,  $\eta$  la viscosité du fluide et  $\gamma$  sa tension superficielle. Cette relation montre que la tension superficielle du fluide tend à diminuer le nombre de doigts alors que la viscosité a une action contraire. Un gradient de température peut induire l'étalement forcé par effet Marangoni. Brzoska et al. [2] ont montré que l'analyse de Troian peut s'appliquer aussi dans ce cas. En particulier les mesures indiquent que:

$$\lambda = k \cdot h \left( \frac{1}{3Ca} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{avec } k = 23,6 \mp 2,5.$$

L'utilisation de l'approximation de la lubrification, dans le cas d'une goutte en rotation permet d'établir des lois d'échelle pour l'évolution du rayon  $r$  et de l'épaisseur  $h$  de la goutte en fonction du temps  $t$ : avant l'apparition des instabilités,  $r$  varie comme  $t^{0,25}$  et  $h$  comme  $t^{-0,5}$  [3]. Les valeurs du rayon, de l'épaisseur et du temps sont rendues adimensionnelles en les divisant par  $R_o$ ,  $H_o$  et  $T_o$  définis par:

$$T_o = 3 \frac{\eta}{\gamma} \Omega^{\frac{1}{3}} \beta^{\frac{5}{3}} \quad R_o = \Omega^{\frac{1}{3}} \beta^{\frac{1}{6}} \quad H_o = \Omega^{\frac{1}{3}} \beta^{-\frac{1}{3}}$$

$\beta$  est un nombre adimensionnel analogue à l'inverse d'un nombre de Bond et défini par  $\beta = \gamma / \rho \omega^2 \Omega$  où  $\Omega$  est le volume de la goutte,  $\omega$  la vitesse de rotation et  $\rho$  la masse volumique du fluide.

F. Melo et ses collaborateurs [3] ont fait des expériences avec des gouttes d'huile silicone montrant l'apparition de doigts à la périphérie de la goutte. Ils ont ainsi montré que, tant que la force due à la tension superficielle est prépondérante par rapport à la force centrifuge, la longueur d'onde réduite  $\lambda/R_0$  est quasiment constante. Dans le cas contraire la longueur d'onde réduite diminue rapidement avec l'augmentation de la vitesse de rotation ou du volume de la goutte.

Le cas des fluides non newtoniens était jusqu'à présent peu abordé. N. Fraysse et G. Homsy [4] ont montré, en étudiant une solution de polyisobutylène modèle ayant un comportement non newtonien, que les conditions de mouillage statique modifiaient les caractéristiques de l'instabilité. Par contre en comparant la solution modèle avec son solvant et des huiles silicone ils n'ont pas mis en évidence une influence visible de la viscoélasticité. D'autre part l'analyse théorique de l'étalement forcé d'une goutte de fluide viscoélastique a été faite par M. A. Spaid et G. M. Homsy [5]. Ils ont montré que les propriétés rhéologiques du fluide pouvaient influencer l'épaisseur de la goutte et la hauteur du bourrelet qui se forme à sa périphérie. Toutefois ces effets semblent devoir se manifester pendant un temps assez court relié au temps de relaxation du fluide. D'autre part cette influence dépend des hypothèses faites pour résoudre la singularité au niveau de la ligne de contact à savoir l'existence: soit d'un film précurseur d'épaisseur faible devant celle de la goutte, soit d'un glissement sur la paroi solide.

## I DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la figure 1. Un plateau relié à un moteur asservi en vitesse ( $\omega = 50$  à 3000 tr/min) sert de support à la surface modèle choisie. La goutte de fluide est obtenue à l'aide d'une seringue reliée à une pompe doseuse. Le réglage des paramètres de la pompe (pression et durée d'éjection) permet de fixer le volume de la goutte de manière reproductible. Un système de positionnement dans les trois directions de l'espace permet de placer avec précision la pointe de l'aiguille de la seringue au centre du plateau. l'ensemble est monté sur un banc d'optique permettant l'utilisation de différentes techniques optiques. La photographie ou l'enregistrement vidéo permet de suivre l'évolution de la forme du contour de la goutte. L'interférométrie (franges d'égale épaisseur) par réflexion donne une cartographie du micro-relief de la goutte. Cette technique est très sensible: un interfrange correspond à une variation de niveau de



0,226  $\mu\text{m}$  dans le cas d'un laser He-Ne et pour une huile silicone d'indice de réfraction  $n = 1,4$ .

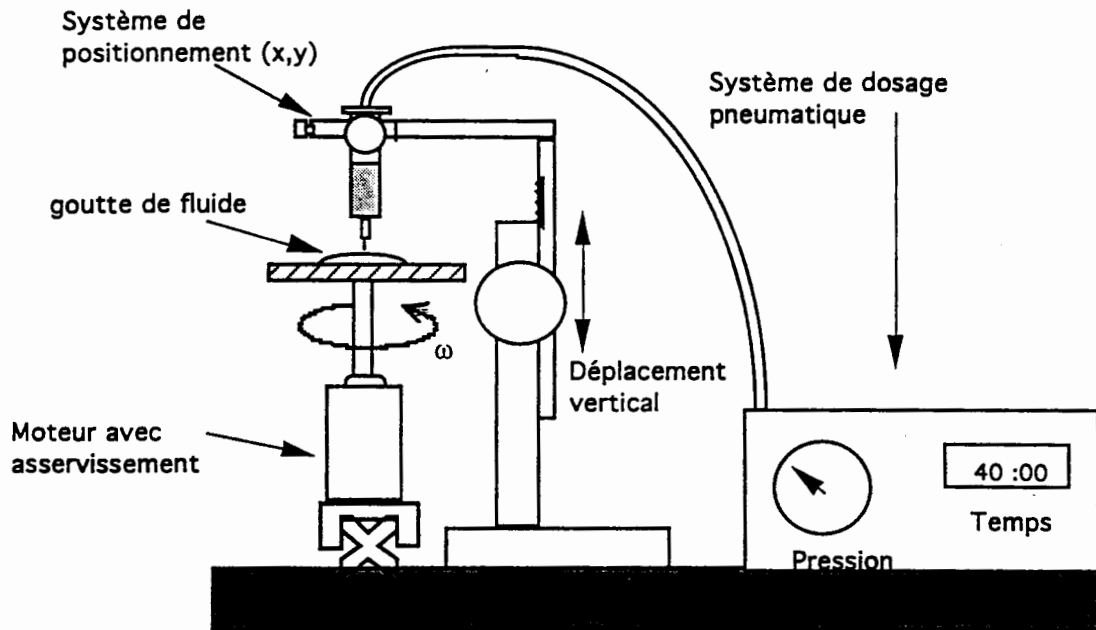


figure 1. Dispositif expérimental.

Lorsque la courbure de la surface varie de manière importante, nous avons recours à une technique de moiré qui donne accès à la forme du bourrelet situé à la périphérie de la goutte. Enfin, nous pouvons déterminer la variation au cours du temps de l'épaisseur de la goutte en un point donné à l'aide des franges d'égale inclinaison [2].

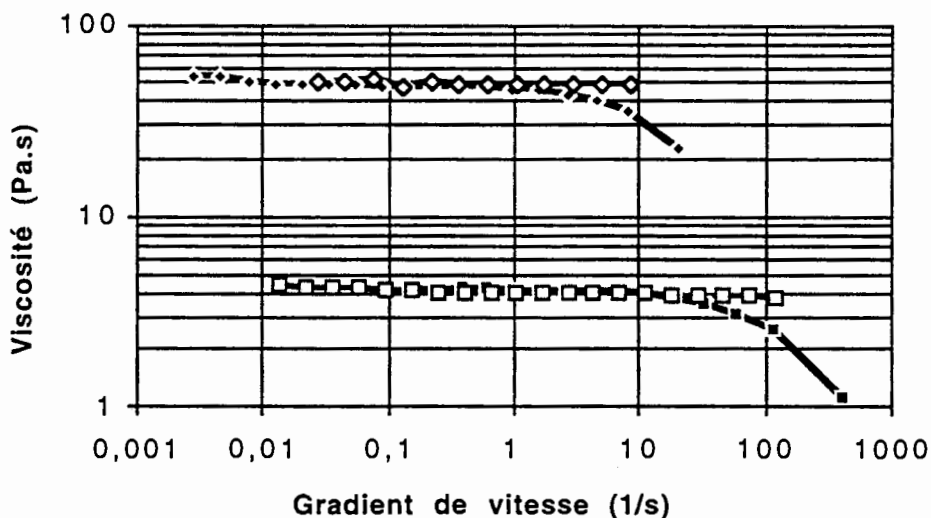


Figure 2. Viscosité en fonction du gradient de vitesse: mélanges d'huiles silicone (◇, o); solutions de PDMS (◆, ■).

Les supports solides utilisés sont des plaquettes de silicium fournies par la société SILTRONIX (50,8 mm de diamètre,

orientation 111). Entre deux expériences la plaquette est soigneusement nettoyée dans un mélange de solvants (éther de pétrole et tétrachlorure de carbone). Ensuite la plaquette est plongée dans un bain d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à 70/30 %. Un rinçage à l'eau distillée finit le nettoyage avant l'utilisation de la plaquette.

Nous avons travaillé avec des fluides newtoniens obtenus par mélanges d'huiles silicones et avec des fluides non newtoniens obtenus par la mise en solution (concentration 10 et 20 %) d'un PDMS de masse élevée ( $M_w = 490000$ ) dans une huile silicone de viscosité égale à 100 mPa.s. La figure 2 représente, pour les quatre fluides préparés, la viscosité en fonction du gradient de vitesse. Elle est mesurée sur un rhéomètre à contrainte imposée de Bohlin équipé d'un système cône plan. Par ailleurs, ces fluides ont la même tension superficielle  $\gamma$  de l'ordre de 20 mN/m. De plus, par rapport à la surface solide considérée, nous sommes en situation de mouillage total. Nous avons également examiné le cas d'une huile polybutène. Celle-ci a un comportement newtonien ( $\eta = 35$  Pa.s), une tension superficielle de l'ordre de 30 mN/m. L'angle de contact statique que l'huile de polybutène présente avec la surface solide est de  $26^\circ \pm 1^\circ$ . Nous sommes donc dans ce cas dans une situation de mouillage partiel.

## II RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.

La mesure de la variation de l'épaisseur au centre de la goutte pour les différents fluides et pour différents volumes et vitesses de rotation n'a pas montré de différences de comportement entre les fluides newtoniens et non newtoniens (figure 3) tout au moins dans la gamme de temps accessible à l'expérience.

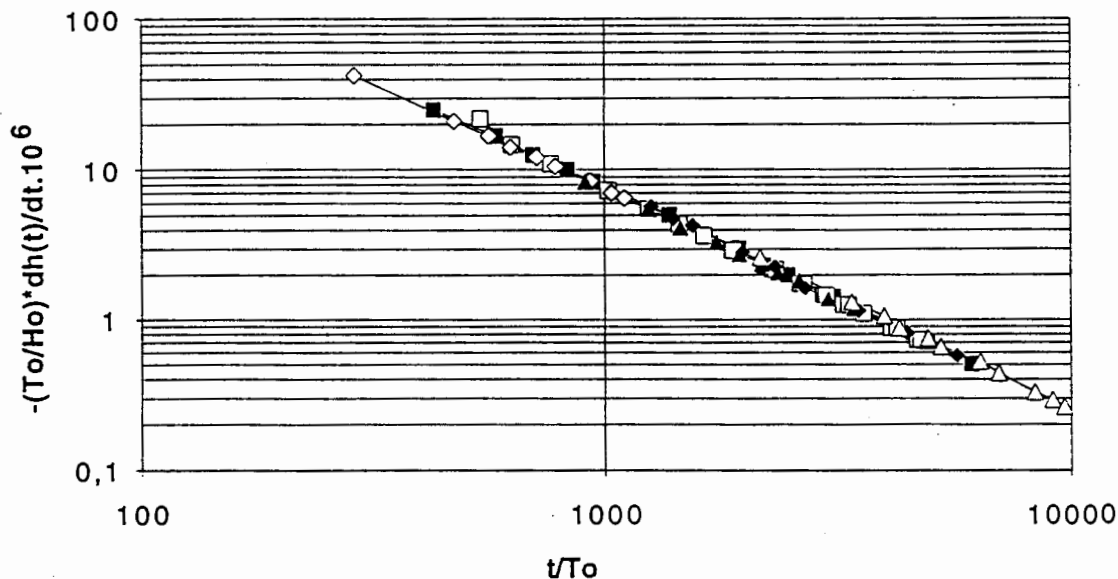


Figure 3. Évolution de la dérivée de l'épaisseur en fonction du temps en coordonnées réduites pour les mélanges: ■ 4 Pa.s, □ 49 Pa.s; pour les solutions: ♦ 49 Pa.s, 2000 tr/min, ◊ 4 Pa.s, 800 tr/min, ▲ 4 Pa.s, 1200 tr/min, △ 4 Pa.s, 1600 tr/min.

Il faut remarquer que la technique utilisée ne permet la mesure que lorsque la zone centrale est suffisamment plane. Ceci explique l'absence de résultats pour l'huile de polybutène. En effet, comme nous allons le voir, la surface libre dans ce cas est très perturbée.

Les figures 4 et 5 montrent l'évolution du rayon en fonction du temps pour les mélanges d'huiles silicone (figure 4) et pour les solutions de PDMS (figure 5). Les données expérimentales sont comparées à ce que prévoit la théorie basée sur l'approximation de la lubrification (droite en trait continu).

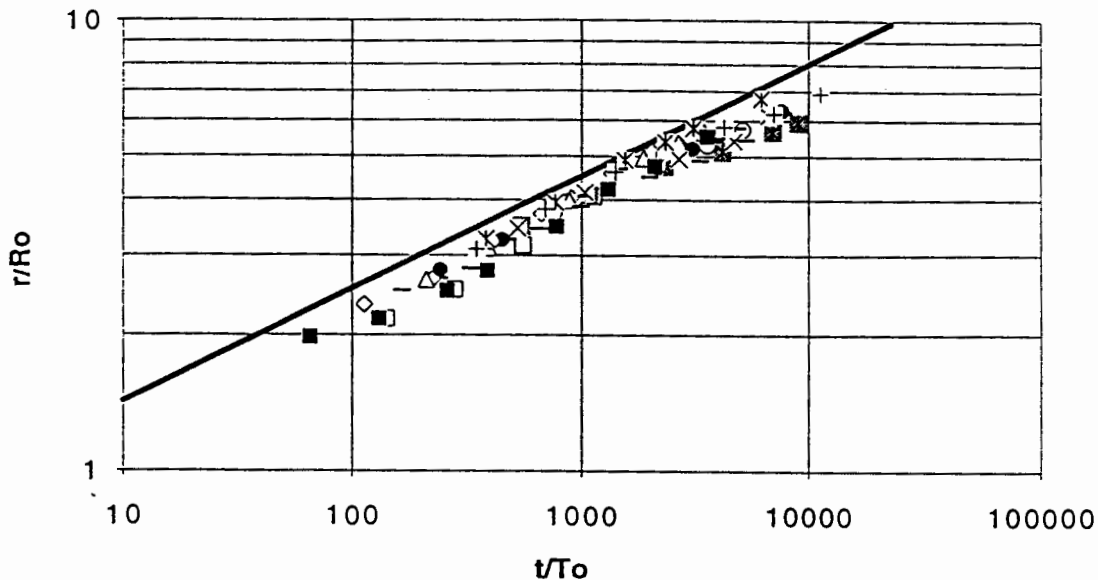


Figure 4. Évolution du rayon en coordonnées réduites pour les mélanges: 4Pa.s à 1200 tr/min( $\square$ ,  $\diamond$ ,  $\triangle$ ,  $\circ$ ,  $\times$ ), à 1600 tr/min( $\star$ ) et 49 Pa.S à 2000 tr/min( $\blacksquare$ ,  $\times$ ,  $\rightarrow$ ,  $\rightarrow$ ,  $+$ ); évolution théorique —.

Sur la figure 4, on peut remarquer que, à partir d'un instant donné ( $t/T_0 \approx 3000$ ), le rayon croît moins vite que prévu. Ceci est lié à l'apparition des doigts: le fluide se vide dans les doigts et ne contribue plus à une augmentation du rayon de la goutte. Ce ralentissement de la croissance du rayon n'apparaît pas sur la figure 5 c'est à dire pour les fluides non newtoniens. Le régime de la lubrification semble durer plus longtemps. Cette différence de comportement est à corrélérer avec la détermination de l'instant définissant le début de la formation des doigts.

En effet, celle-ci est plus tardive dans le cas des solutions. L'instant où les doigts "sortent" de la goutte est appelé dans la suite temps critique et noté  $t_c$ . Cet instant est calculé grâce aux lois expérimentales d'évolution du rayon  $r$  et de la longueur des doigts  $l_d$  prise à partir du centre de chaque goutte en fonction du temps.

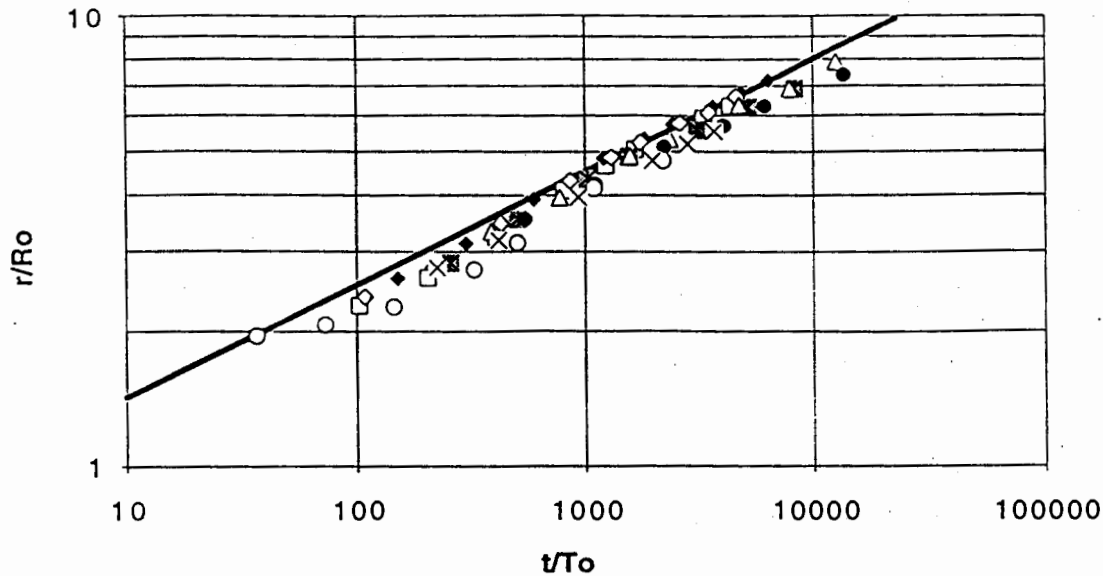


Figure 5. Évolution du rayon en coordonnées réduites pour les solutions: 49 Pa.s à 2000 tr/min ( $\square$ ,  $\blacklozenge$ ,  $\circ$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ) et 4 Pa.s à 1600 tr/min ( $\bullet$ ), 800 tr/min ( $\circ$ ), 1200 tr/min ( $\times$ ); évolution théorique —.

A  $t_c$ , on a égalité entre  $r(t)$  et  $l_d(t)$ . Or  $r(t)$  et  $l_d(t)$  peuvent s'écrire sous la forme de lois de puissance:

$$r(t) = at^\alpha \text{ et } l_d(t) = bt^\beta$$

Les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont calculés par régression ce qui permet de trouver  $t_c$ . La figure 6, qui résume plusieurs expériences, montre que pour une paire de fluides donnée (même viscosité à gradient nul) le fluide newtonien a un temps critique plus faible que le fluide non newtonien.

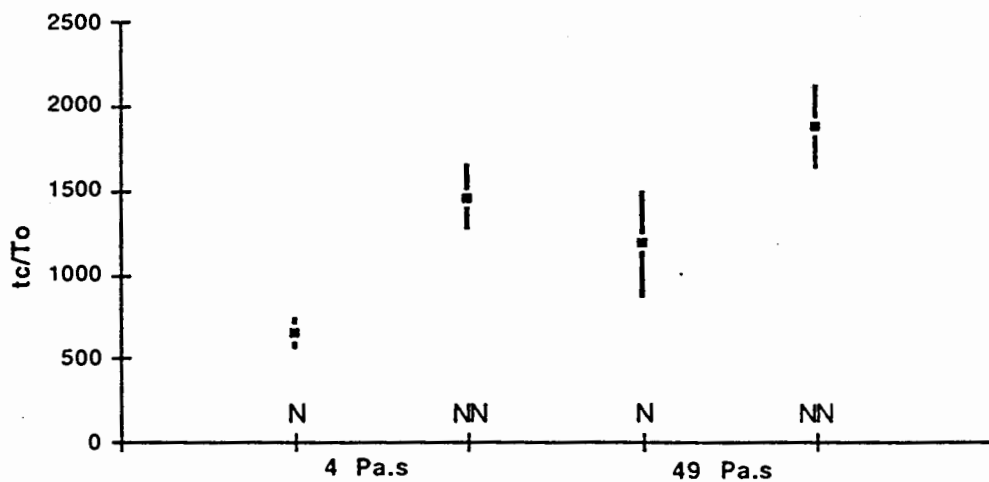


Figure 6. Temps critiques pour les mélanges (N) et les solutions (NN) de PDMS.

D'autres expériences ont été faites avec l'huile de polybutène. Pour ce fluide l'étalement de la goutte est plus lent et le nombre de doigts formés est plus faible que pour les huiles silicones. Cela s'accompagne d'une croissance rapide de la longueur des doigts. En effet,  $l_d$  se comporte comme  $t^{1.5}$  voire  $t^2$  alors que, pour les huiles silicones,  $l_d$  se comporte en  $t^{0.5}$ . Ainsi la goutte est vidée rapidement ce qui s'accompagne de deux phénomènes importants. Le premier est l'arrêt de la croissance de l'aire de la région centrale de la goutte. Le second est l'apparition d'une instabilité de surface dans la zone centrale. Ce phénomène pourrait être rapproché de l'instabilité qui se développe à la surface d'un film liquide s'écoulant le long d'une paroi [7,8].



Figure 7. Instabilité de surface dans le cas de l'étalement d'une goutte d'huile de polybutène.

Cette instabilité est bien mise en évidence, sur la figure 7, par l'image déformée d'une règle de Ronchi.

### III CONCLUSION.

En comparant des fluides de même nature, caractérisés par les mêmes propriétés "statiques": même tension superficielle, même viscosité à gradient nul, même comportement vis à vis du solide modèle utilisé (mouillage total), nous avons mis en évidence le rôle joué par la viscoélasticité dans l'apparition des phénomènes de digitation. Nous avons montré que l'instant d'apparition des instabilités à l'échelle macroscopique pouvait être retardé d'un facteur 1,5 à 2 dans le cas d'un fluide non newtonien. Par ailleurs, il apparaît clairement que les conditions aux limites, c'est à dire les conditions de mouillage mesurées par l'angle de contact statique, influent de manière importante sur la longueur d'onde de l'instabilité et sur la cinétique d'évolution des doigts.

### Références:

- 1 S.M. Troian, E. Herbolzheimer, S.A. Safran, J.F. Joanny, Europhys. Lett., 10, 25-30, (1989)

- 2 J.B. Brzoska, F. Brochard-Wyart, F. Rondelez, Europhys. Lett., 19, 97-102, (1992)
- 3 F. Melo, J.F. Joanny, S. Fauve, Phys. Rev. Lett., 63, 1958-1962, (1989)
- 4 N. Fraysse et G. M. Homsy, Phys. Fluids, 6, No 4, 1491-1504, (1994)
- 5 M. A. Spaid et G. M. Homsy, J. Non Newtonian Fluid Mech., 55, 249-281, (1994)
- 6 C. Redon, F. Brochard-Wyart, H. Hervet, F. Rondelez, J. Colloid. Interface Science, 149, 580-591, (1992)
- 7 T.B. Benjamin, J. Fluid Mech., 2, 554-568, (1957)
- 8 S. W. Joo, J. Non Newtonian Fluid Mech., 51, 125-140, (1994)

### **Remerciements:**

Nous tenons à remercier le laboratoire de Rhéologie de l'Université Joseph Fourier de Grenoble qui nous à aimablement fourni les échantillons de PDMS de masse élevée.

## L'INFLUENCE DU CHAMP DE CISAILLEMENT SUR L'ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE ET CHIMIQUE D'UN CIMENT PÉTROLIER ET SES CONSEQUENCES RHEOMETRIQUES

Voula VLACHOU et Jean-Michel PIAU

Laboratoire de Rhéologie<sup>(1)</sup>, BP 53, Domaine Universitaire, 38041 Grenoble Cedex 9

### Résumé

L'opération de cimentation d'un puits est de grande importance économique pour l'industrie pétrolière. Pour optimiser les paramètres de cimentation une bonne connaissance des propriétés rhéologiques du laitier est requise. Une étude de l'évolution chimique et microstructurale du ciment et de son influence sur le comportement rhéométrique a été effectuée. La microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et la rhéométrie rotative ont été employées. L'application ou pas d'un champ de cisaillement pendant l'hydratation du laitier a été choisie comme paramètre de l'étude. Il a été montré que la cinétique de la réaction chimique, le développement de la structure et l'évolution du comportement rhéométrique sont fortement dépendant de ce paramètre.

### Abstract

Well cementing is the most important operation performed on an oil well. An adequate rheological characterisation of the slurry is required to optimise cementing parameters. A study of chemical and microstructural development of a cement slurry and its impact on rheometric behaviour was carried out. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis and rotative rheometry were used. Hydration of the slurry at rest or under shear is chosen as parameter of this study. It is shown that both chemical reaction kinetics and microstructure and rheometric development depend markedly on this parameter.

**Mots clés :** ciment pétrolier, rhéométrie, structure, hydratation

### I. Introduction

Quand un puits est foré et les tubes qui vont conduire le pétrole à la surface y sont descendus, un laitier de ciment est pompé dans le tubage, pour remonter dans l'espace annulaire entre la colonne en acier et la formation géologique (Fig. 1). La gaine de ciment a pour rôle principal d'isoler les zones traversées, et plus particulièrement, d'éviter les fuites de gaz ou de fluide vers les niveaux aquifères supérieurs. Elle doit également remplir d'autres rôles secondaires, comme, par exemple, empêcher l'éboulement du puits, tenir les tubages en

---

(1) Universités de Grenoble (UJF and INPG) et CNRS (UMR5520)

place et les protéger de la corrosion. L'opération de cimentation est considérée comme une des opérations les plus importantes d'un forage.

Une caractérisation rhéologique fiable du laitier est indispensable pour concevoir la procédure de cimentation. Cette caractérisation est d'autant plus importante que les conditions d'exploitation des puits deviennent de plus en plus difficiles. On exploite aujourd'hui des puits qui atteignent 6000 m de profondeur, ou des puits où le gradient thermique est de 7°/100 m et la température peut atteindre 200°C.

Un laitier de ciment est un système réactif : des réactions entre les phases solides et l'eau de gâchage conduisent à la formation de nouvelles espèces qui possèdent des propriétés liantes. Il s'agit de la procédure de l'hydratation, qui entraîne des altérations des propriétés mécaniques du laitier. Les évolutions chimiques et microstructurales du ciment pendant les premières

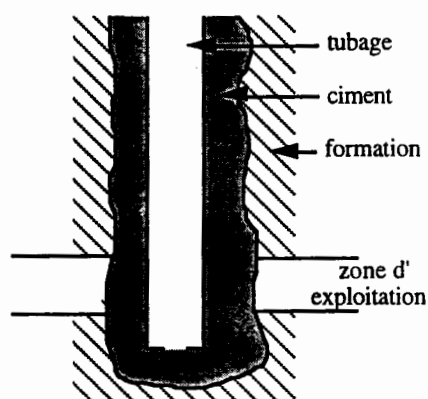


Fig. 1. Schéma d'un puits cimenté

heures de l'hydratation (avant la prise) ont fait l'objet de nombreuses études (Taylor H.F.W., 1991, Mehta P.K., 1976, Mehta S., 1994, Groves G.W., 1986, Scrivener K.L., 1984), mais peu d'auteurs ont recherché des corrélations entre ces évolutions et le comportement mécanique du ciment dans cette période de l'hydratation (Jiang W. and Roy D.M., 1992, Nonat A., 1994, Jiang S.P. et al, 1995).

L'objectif de ce travail est d'examiner l'influence du champ de cisaillement sur les évolutions rhéométrique, microscopique, et chimique du ciment.

Notre approche du problème consiste à utiliser des méthodes adaptées en Rhéométrie, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Diffraction des Rayons X de poudres (DRX), pour suivre l'évolution du laitier quand il s'hydrate au repos ou sous agitation de 150 tr/min.

Plus précisément, nous avons suivi l'évolution de la courbe d'écoulement en régime permanent et des paramètres viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  en fonction du temps d'hydratation. Nous avons, en parallèle, suivi le développement microstructural et chimique du laitier, par des observations de MEB et par des analyses de DRX. Des corrélations ont été recherchées entre les évolutions chimique et physique du système.

## II. Mode opératoire

### 1. Les matériaux

Les ciments pétroliers sont des ciments qui suivent des spécifications particulières quant à leur granulométrie et leur composition exacte.



Nous avons utilisé un ciment pétrolier Classe G, fourni par le fabricant Allemand Dyckerhoff. La Fig. 2 présente deux clichés de MEB du ciment non-hydraté, c'est-à-dire des grains du ciment sec. Il s'agit d'un mélange de grains de formes très variées et dont la taille varie de quelques nm jusqu'à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Cette distribution granulométrique très étendue entraîne une influence simultanée des forces colloïdales et des forces de gravité sur les propriétés rhéométriques.

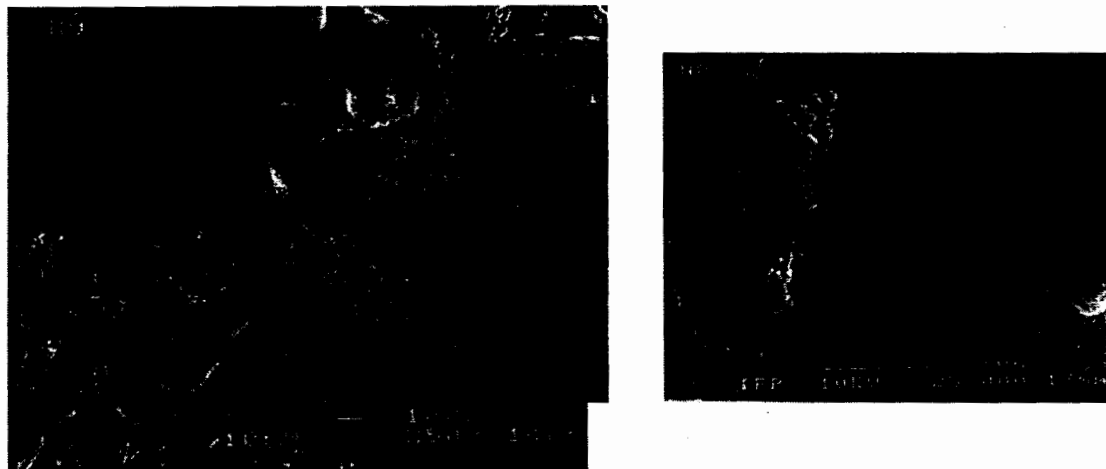


Fig. 2. MEB : Ciment sec

Les particules de ciment sont polyminérales, comprenant essentiellement des phases silicates et aluminates. Les constituants minéralogiques les plus importants et leurs pourcentages rapportés à la masse de ciment sec sont donnés au Tableau I. Quelques caractéristiques physiques du matériau sont également notées dans le même tableau.

Tableau I : Composition minéralogique et caractéristiques physiques du ciment sec

	% sur poids
C <sub>3</sub> S [3(CaO)SiO <sub>2</sub> ]	62
C <sub>2</sub> S [2(CaO)SiO <sub>2</sub> ]	17
C <sub>3</sub> A [3(CaO)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	3
C <sub>4</sub> AF [4(CaO)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	16
Autres oxides (Mg, K...)	2

taille moyenne	17,8 $\mu\text{m}$
densité	2900 kg/m <sup>3</sup>

Plusieurs additifs sont utilisés par l'industrie pétrolière. Ce sont, en règle générale, des agents qu'on ajoute en très faibles quantités au laitier, pour ajuster ses propriétés aux conditions particulières de chaque puits.

Nous avons utilisé, dans cette étude, un lignosulfonate modifié (LM), pour retarder la prise du ciment, et une hydroxyethylcellulose (HEC), pour réduire la filtration.

## 2. L'approche expérimentale

La composition des laitiers que nous avons utilisés est proche d'une composition de chantier. Les Tableaux II et III présentent la concentration et le temps de pompabilité de ces laitiers.

Tableau II : Composition du laitier utilisé

rapport Eau/Ciment $\frac{W}{C} = 0,44$	concentration massique $C_w = 69\%$	Concentration volumique $\Phi_v = 44\%$	densité $d = 1820 \text{ kg/m}^3$
--	---	---	--------------------------------------

HEC = 0,55%*	L.M. = 0,28%*	*sur le poids du ciment sec
--------------	---------------	-----------------------------

Tableau III : Temps de pompabilité du laitier utilisé

Température (°C)	Temps de pompabilité
20	20 h
60	6 h
120	< 30 min

Les laitiers sont préparés comme préconisé par les normes de l'American Petroleum Institut (API). Ainsi, nous sommes en accord avec les méthodes utilisées dans l'industrie et la recherche pétrolière.

Après le gâchage de l'eau, du ciment et des additifs dans un mixer Waring standardisé, les laitiers sont séparés en deux parties :

- la première est hydratée sous agitation de 150 tr/min dans un agitateur à palettes verticales
- la deuxième s'hydrate au repos, dans un récipient ou dans la géométrie de mesure, pour les expériences de rhéométrie oscillatoire.

Nous avons suivi l'évolution de chacune de ces deux parties depuis le moment où le ciment sort du mixer jusqu'à la fin de son temps de pompabilité\*.

Concernant la rhéométrie, les essais ont été effectués à température ambiante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ), avec un rhéomètre Carrimed Weissenberg (rhéomètre rotatif à vitesse imposée). Pour les échantillons liquides (qui coulent sous leur propre poids), nous avons utilisé une géométrie de mesure adaptée aux suspensions concentrées, conçue et construite au Laboratoire de Rhéologie. Pour les échantillons pâteux, des plans parallèles aux surfaces rugueuses (rugosité  $200 \mu\text{m}$ ) ont été employés.

---

\* Le temps de pompabilité est un paramètre standardisé, défini comme le temps pendant lequel le ciment reste suffisamment fluide pour être pompé. Les spécifications et procédures opérationnelles pour sa détermination sont contenues à la Section 8, Appendice E de la Spéc. 10 de l'API (1).

Il s'agit de suivre l'évolution de la courbe d'écoulement en régime permanent avec le temps d'hydratation. Pour ceci, des échantillons ont été prélevés à différents moments de l'hydratation, transférés dans la géométrie de mesure et soumis au protocole suivant :

- précisaillement de  $40 \text{ s}^{-1}$  pendant 30 s.
- repos de 30 s
- série de quatre pas ascendants en  $\dot{\gamma}$ , appliqués 1 min chacun, temps suffisant pour l'établissement du régime permanent

La gamme de  $\dot{\gamma}$  imposée a été limitée par des problèmes d'établissement du régime, et par la nécessité de garder la durée de l'expérience courte, pour pouvoir négliger l'influence de la réaction.

Afin d'examiner l'évolution des paramètres viscoélastiques avec le temps d'hydratation, nous avons effectué des mesures en régime oscillatoire. L'amplitude de déformation et la fréquence des oscillations ont été choisies de manière à rester dans le domaine viscoélastique linéaire du matériau.

Nous avons, en parallèle, suivi l'évolution microstructurale et chimique des laitiers, en faisant appel à la MEB et la DRX.

Pour la MEB, des échantillons de 0,5 g approximativement sont prélevés, posés sur des porte-échantillons adaptés, congelés rapidement par immersion dans de l'azote pâteux, fracturés, lyophilisés très lentement, et observés au microscope, après légère métallisation au platine de leur surface. Pour la DRX, les échantillons sont immergés dans l'acétone pour stopper l'hydratation, lavés à l'éther de pétrole, et séchés avant d'être analysés. Les expériences de MEB et DRX ont été réalisées à la division Physico-chimie Appliquée et Analyse de l'Institut Français du Pétrole.

### III. Discussion

Les courbes d'écoulement et les clichés de MEB du laitier hydraté sous agitation sont regroupés sur la Fig. 3. Trois clichés sont présentés sur cette figure. Le premier correspond à la sortie du laitier du mixer. Nous distinguons les grains du ciment anhydre, répartis dans une espèce de toile d'araignée formée par les additifs polymères. Le deuxième est pris à 8 h d'hydratation du ciment. Des nombreuses petites particules sont formés dans les espaces intergranulaires. Leur taille est de l'ordre du micromètre, et ce sont des produits d'hydratation des phases aluminates (Mehta P.K., 1976, Taylor H.F.W., 1991). Sur le cliché pris à 18h d'hydratation, ces particules sont beaucoup plus nombreuses. Il apparaît, également, d'autres formes de cristaux. En particulier, nous apercevons des grandes plaques de portlandite  $\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}$ , ainsi que les premières fibres de C-S-H (produits d'hydratation des phases silicates) sur la surface des grains (Tattersal G.H. et Banfill P.F.G., 1983, Scrivener K.L.,

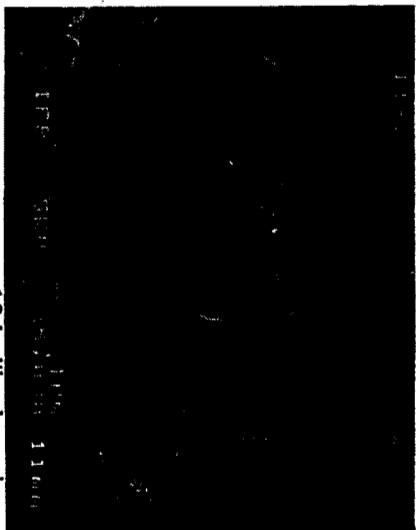
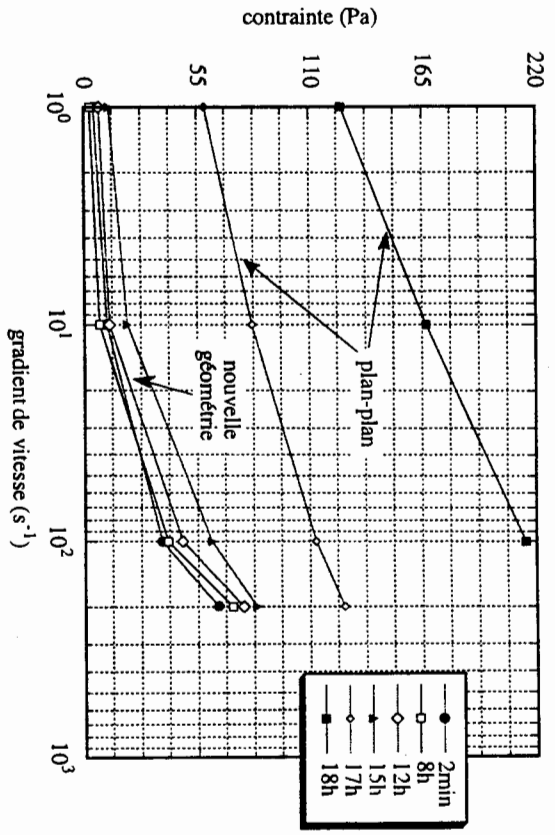


Fig. 3. Evolution rhéométrique et microscopique d'un laitier de ciment pétrolier, hydraté sous agitation de 150 tr/min

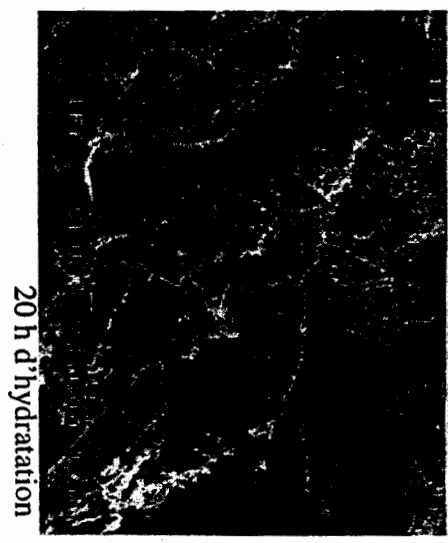
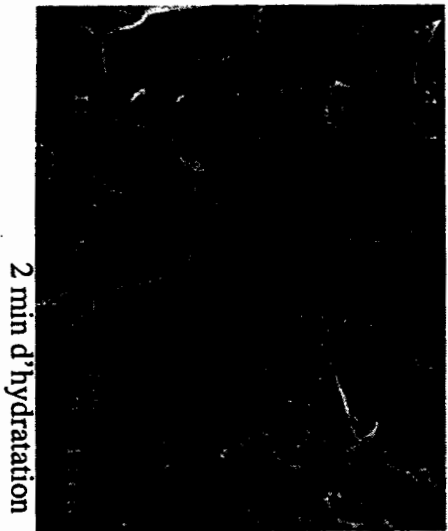
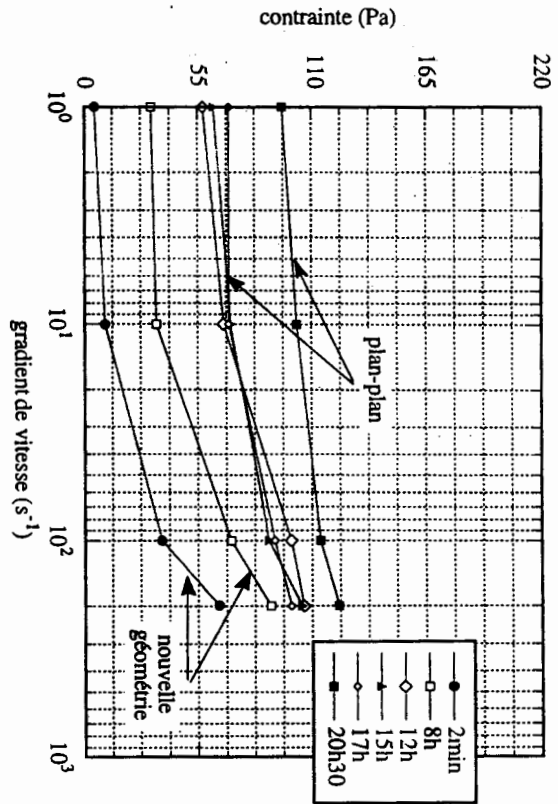


Fig. 4. Evolution rhéométrique et microscopique d'un laitier de ciment pétrolier, hydraté au repos

1984). Toutes ces formations encombrant complètement la porosité entre les grains, et augmentent la concentration en particules solides.

Concernant les courbes d'écoulement, nous pouvons voir qu'elles n'évoluent pratiquement pas pendant les premières 12 h de l'hydratation. Nous observons une légère évolution à 15 h et ensuite l'épaississement de la pâte survient très rapidement.

En fait, la formation des premières particules d'hydrates n'influe pas sur la courbe d'écoulement, parce que ces particules ne se lient pas entre elles mais circulent librement dans les espaces intergranulaires. Pendant les premières heures, leur quantité est faible et, vu leur petite taille, elles n'augmentent pas considérablement la concentration volumique. Mais au fur et à mesure que leur quantité augmente, et surtout avec l'apparition des cristaux de plus grande taille, la courbe d'écoulement se déplace vers des contraintes beaucoup plus élevées.

La Fig. 4 regroupe les mêmes informations pour le laitier hydraté au repos. Concernant la création d'hydrates, on constate une situation différente. A 8 h d'hydratation, nous apercevons des fins hydrates qui poussent à partir des grains et qui se rejoignent, quelques fois, entre eux. Nous pouvons aussi distinguer quelques filaments de polymère, ce qui pourrait signifier que la réaction n'a pas suffisamment avancé pour les consommer. A 20 h, la situation ne change pas considérablement. Nous avons toujours une couche d'hydrates sur la surface des grains, et beaucoup de porosité, situation très différente de la structure riche et dense de la pâte agitée.

Les rhéogrammes évoluent de manière différente également : Nous observons une évolution importante pendant les premières heures, qui ralentit après.

Pour faciliter la comparaison entre les deux cas, nous avons rapporté sur la Fig. 5 la viscosité apparente à un  $\dot{\gamma}$  donné (en particulier  $10 \text{ s}^{-1}$ ) en fonction du temps d'hydratation.

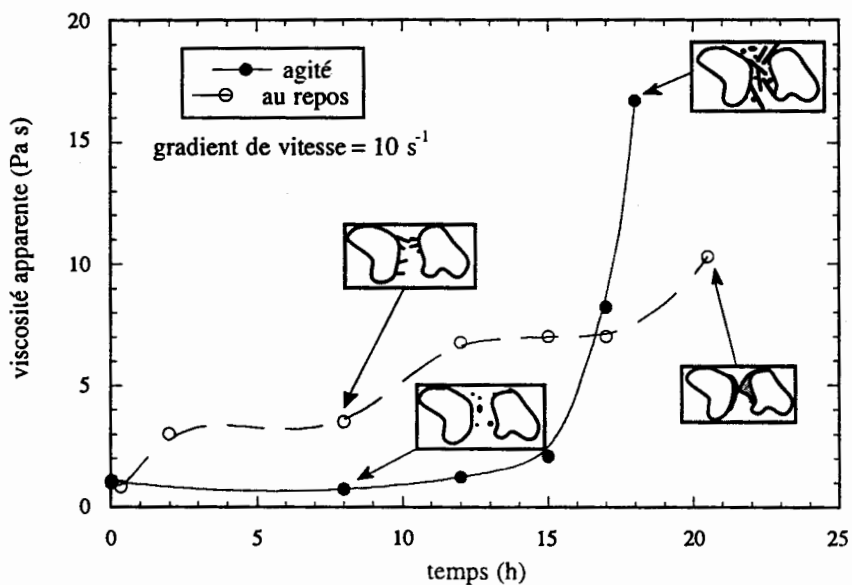


Fig. 5. Evolution de la viscosité apparente en fonction du temps d'hydratation, pour des laitiers de ciment hydratés sous agitation de 150 tr/min ou au repos

Pour faciliter la comparaison entre les deux cas, nous avons rapporté sur la Fig. 5 la viscosité apparente à un  $\dot{\gamma}$  donné (en particulier  $10 \text{ s}^{-1}$ ) en fonction du temps d'hydratation. Ce graphique illustre que pour le ciment qui s'hydrate sous agitation la viscosité reste constante pendant plusieurs heures. C'est le temps qui correspond à la formation des petites sphères d'hydrates des phases aluminates. Pendant tout ce temps, le ciment possède de bonnes propriétés de fluidité, ce qui facilite sa mise en oeuvre. La pâte s'épaissit ensuite très rapidement, avec la multiplication des cristaux et l'apparition des cristaux plus volumineux, qui déclenchent la prise. Par contre, le ciment hydraté au repos présente une augmentation de sa viscosité beaucoup plus précoce, et ensuite un ralentissement de son évolution.

Les diffractogrammes des laitiers après 20 h d'hydratation sous agitation ou au repos sont comparés sur la Fig. 6. On irradie l'échantillon par un faisceau colimaté de rayon X et on mesure l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction, généralement notée  $2\theta$ . Un matériau cristallin produit des pics de diffraction à des angles caractéristiques. La quantité relative de phases cristallines présentes dans l'échantillon est mesurable par l'intensité des pics correspondants. Par contre, un matériau amorphe, ne possédant pas d'ordre à grande distance, ne produit qu'une diffusion désordonnée, et le spectre comporte un maximum large et mal défini.

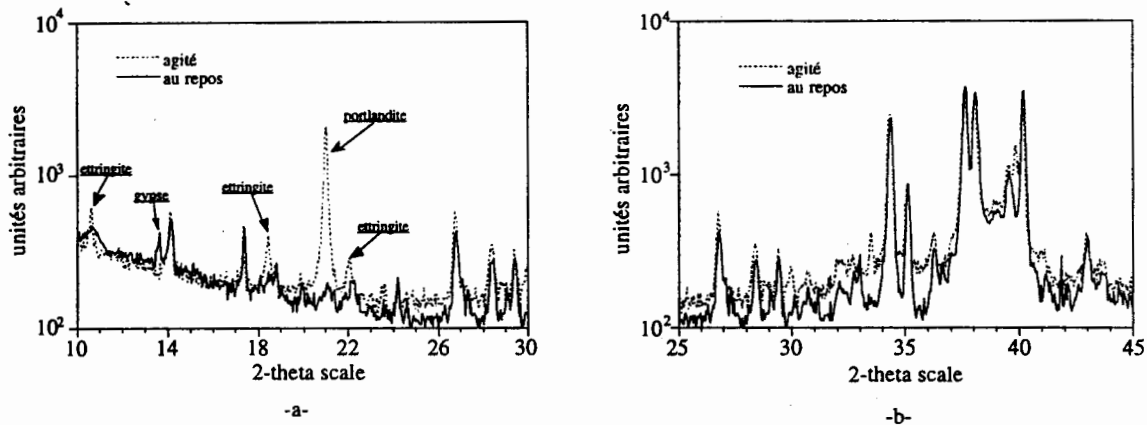


Fig. 6. Comparaison des diffractogrammes des laitiers hydratés pendant 20 h sous agitation de 150 tr/min ou au repos

L'examen des deux diffractogrammes, montre, comme on pouvait s'y attendre, que la réaction est beaucoup plus avancée dans le cas de l'échantillon agité. En effet, pour le laitier agité, le gypse est complètement consommé et nous observons l'apparition d'ettringite et d'une quantité importante de portlandite (Fig. 6a). On mesure aussi une faible quantité d'amorphe, ce qui est manifesté par l'élévation du fond de diffusion du diagramme, clairement visible sur la Fig. 6b. Il s'agit du début d'amorphisation des  $C_3S$  et  $C_2S$ , avec la formation du gel C-S-H.

Le laitier hydraté au repos contient très peu d'ettringite, qui est mal organisée ou cristallisée sous forme de petites cristalites, ce qui est à l'origine des raies larges. En outre, on ne détecte pas de portlandite ni d'amorphe.

Nous allons examiner, par la suite, l'évolution des modules de stockage  $G'$  et de perte  $G''$  avec le temps d'hydratation, pour les deux cas rapportés. Ces paramètres sont tracés sur la Fig. 7. A la sortie du mixer, nous avons un rapport du  $G''$  sur le  $G'$  de 3,3. Par conséquent, le caractère visqueux est prépondérant. Pour la pâte au repos, le  $G'$  augmente d'un ordre de grandeur en 20 min, alors que le  $G''$  augmente de manière beaucoup plus modérée. Le  $G'$  continue à augmenter tout au long de l'hydratation, contrairement au  $G''$  qui commence à baisser à partir du moment où les hydrates qui poussent sur les grains forment un réseau qui s'étend dans tout le volume de l'échantillon. A partir de ce moment là, le caractère élastique devient de plus en plus important. Pour le laitier qui s'hydrate sous agitation, où nous avons la formation des particules libres dans les espaces intergranulaires, les paramètres viscoélastiques restent essentiellement constants pendant les premières 15 h de l'hydratation.

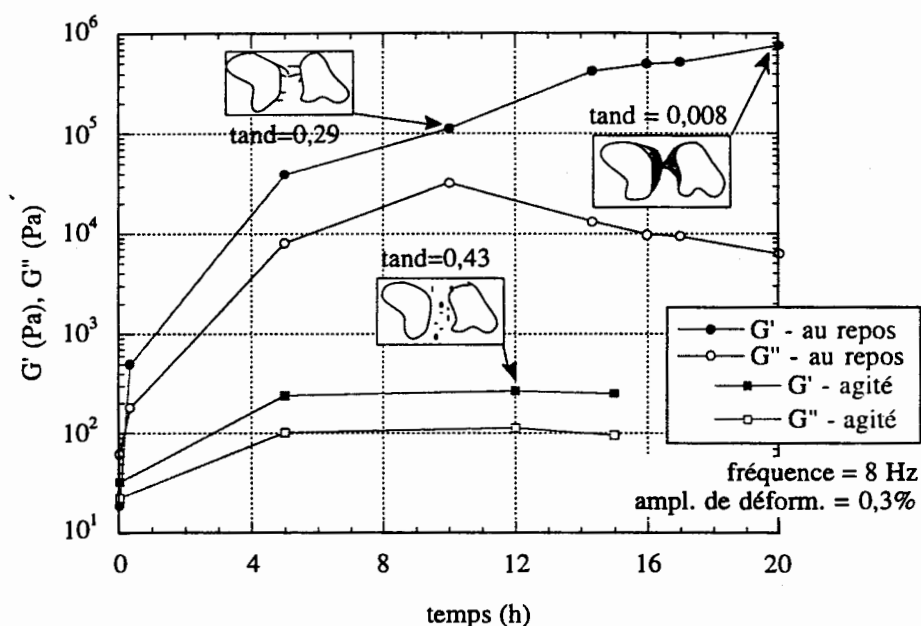


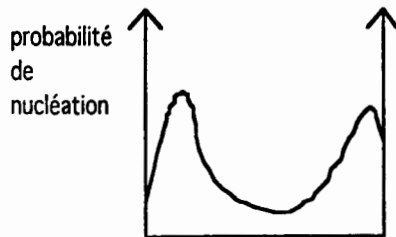
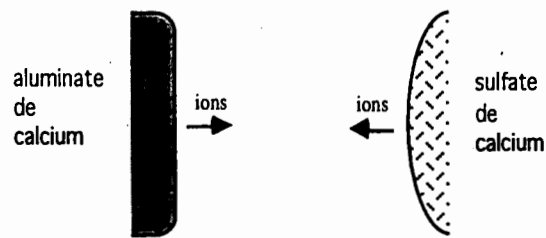
Fig. 7. Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  pour des laitiers de ciment hydratés sous agitation de 150 tr/min et au repos

La Fig. 8 illustre la manière dont on pourrait résumer la situation. Nous avons représenté deux grains de ciment et la zone de diffusion entre eux. La dissolution des ions a lieu immédiatement après le mélange avec l'eau, à partir des surfaces des grains.

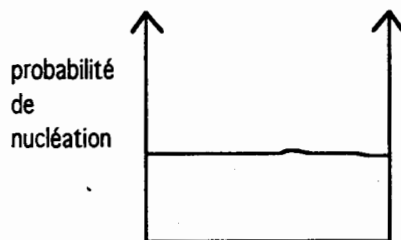
Dans le cas du ciment hydraté au repos, l'avancement des ions ne se fait que par diffusion, et leur concentration (ou la probabilité de nucléation des hydrates) dans l'espace entre les deux grains suit le profil de la Fig. 8a. Cette concentration atteint vite des valeurs élevées au



voisinage des grains, et des cristaux précipitent dans cette région ou sur les surfaces. Parce qu'ils proviennent d'une solution sursaturée, ses cristaux sont de très petite taille, et forment la



a) au repos



b) agité

Fig. 8. Mécanisme de précipitation des hydrates

couche de gel observée par plusieurs auteurs {Tattersal G.H. et Banfill P.F.G., (1983), Scrivener K.L., (1984), Taylor H.F.W., (1991)}. Après la formation de cette couche, la réaction ralentit, ce qui fait que pendant plusieurs heures l'aspect microscopique et chimique du ciment ne change pas beaucoup. Ce ralentissement est généralement attribué à l'effet de "couche protectrice" de ses hydrates autour des grains. Cependant, d'autres mécanismes sont possibles. Par exemple, pour Mehta P.K. (1976) cette couche n'est pas suffisamment dense pour justifier le mécanisme de "couche protectrice", et il explique l'action retardatrice sur la base de la solubilité réduite de  $C_3A$  en solution saturée en sulfate. En tout cas, les hydrates créés forment des liens entre les particules, ce qui augmente, par exemple, le  $G'$  de la suspension. Mais ses liens sont fragiles : en fort cisaillement ils se cassent et le ciment retrouve une certaine fluidité.

Dans le cas du laitier agité, les ions se répartissent équitablement dans l'espace disponible (Fig. 8b). Les cristaux se forment avant que la solution devienne sursaturée, et cela dans tout le volume disponible. Ils sont, par conséquent, de taille plus importante, et se trouve partout dans la porosité. La réaction ne ralentit pas, ainsi avons-nous, à 18 h d'hydratation, une structure intergranulaire très riche et très dense, avec très peu de porosité. Dans ce cas, le laitier garde des bonnes propriétés de fluidité pendant plusieurs heures, mais évolue très vite après, avec le déclenchement de la prise.

#### IV. Conclusions

Par l'intermédiaire de méthodes expérimentales adaptées, nous avons établi des corrélations entre l'évolution chimique, le développement microstructural et le comportement rhéométrique d'un laitier de ciment pétrolier.

L'évolution du système se résume de la façon suivante : une fois l'eau et la poudre de ciment mises en contact une dissolution rapide des ions a lieu à partir de la surface des grains.

Si le milieu se trouve au repos, une sursaturation des ions au voisinage des grains conduit quasi-instantanément à la formation de cristaux d'hydrates d'aluminates de taille nanométrique. Ces cristaux couvrent la surface des grains, ralentissent la réaction, et donnent à la suspension des caractéristiques d'un gel, cependant fragile. Ceci se traduit macroscopiquement par une augmentation permanente du module élastique en oscillations ou de la viscosité à faibles gradients de vitesse. Si, par contre, le milieu est agité, les ions se répartissent dans tout le volume de l'échantillon et la dissolution continue jusqu'à la saturation. Ensuite, des cristaux de diamètre équivalent de plusieurs  $\mu\text{m}$  précipitent. Ils consomment des molécules d'eau et augmentent au fur et à mesure la fraction volumique en particules solides et la viscosité.

Quand un laitier s'hydrate sous agitation, sa prise survient plus rapidement que quand il s'hydrate au repos, à cause de l'accélération de la réaction chimique. Il serait intéressant d'examiner les caractéristiques mécaniques après la prise, associées à ces deux modes de préparation.

### **Remerciements**

Nous remercions Elisabeth Rosenberg et Bernadette Rebours de l'IFP pour leur rôle dans l'élaboration des méthodes expérimentales et leurs conseils avisés sur la MEB et la DRX, ainsi que Marie-Claude Lynch pour la réalisation des expériences de MEB.

Nous remercions également le CNRS, l'ARTEP, l'UJF, la Région Rhône-Alpes et la CEE pour leurs aides financières.

### **Références**

- American Petroleum Institute**, Specification for Materials and Testing of Well Cements, API spec. 10, 3d edition, August 1987
- Groves G. W.**, TEM studies of cement hydration, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 85, 3-12, 1986
- Jiang W., Roy D.M.**, Microstructure and Flow Behaviour of Fresh Cement Pastes, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 289, 161-166, 1992
- Mehta P. K.**, Scanning electron micrographic studies of ettringite formation, Cem. Concr. Res., Vol. 6, No 2, 169-182, 1976
- Mehta P. K.**, Concrete Structure, Properties and Materials, Prentice-Hall, 1982
- Mehta S., Jones R., Canevy B.**, Cryogenics with cement microscopy redefines cement behaviour, Oil and Gas J. , Oct. 3, 47-53, 1994
- Nonat A.**, Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate, Materials and Structures, 27, 1994
- Scrivener K.L.**, The development of microstructure during the hydration of Portland cement, Ph.D. Thesis, Univ. of London, 1984
- Tattersall G. H., Banfill P. F. G.**, The Rheology of Fresh Concrete, Pitman Adv. Publ. Prog., London, 1983
- Taylor H.F.W.**, Cement Chemistry, Academic Press, London, 1991

## STRUCTURE ET RHEOLOGIE DE SUSPENSIONS THIXOTROPES D'ARGILE

Frédéric Pignon, Albert Magnin et Jean-Michel Piau

Laboratoire de Rhéologie\*

Domaine Universitaire B.P. 53

38041 Grenoble Cedex 9, France

### RESUME

La structure au repos et les propriétés rhéologiques d'une suspension colloïdale thixotrope d'argile, ont été étudiées par la combinaison de mesures angulaires de diffusions de différents rayonnements et par des mesures rhéométriques. L'échelle de longueur de l'ordre du micron a été identifiée comme étant celle qui est principalement responsable des comportements macroscopiques observés dans cette suspension. Cette échelle de longueur est liée à une dimension fractale qui passe de 1 à 1,8 au voisinage d'une concentration critique. Une loi d'échelle a permis de corrélérer ces dimensions fractales à l'influence de la fraction volumique sur la contrainte seuil. Quatre régimes ont été définis dans la courbe d'écoulement qui est à minimum de contrainte : deux régimes montrant des instabilités d'écoulement comme la localisation du cisaillement et deux régimes mettant en jeu des propriétés de volume de l'échantillon. En conséquence, des procédures pour la caractérisation de la thixotropie des suspensions sont proposées.

### SYNOPSIS

The structure at rest and rheological behaviour of a thixotropic colloidal clay suspension were studied by using a combination of angular scattering of different types of radiation and rheometric measurements. The length scale of the order of a micron was identified as the one that is mainly responsible for the macroscopic behaviour observed in these suspensions. This length scale corresponds to a fractal dimension that increases from 1 to 1,8 at a particular volume fraction. A scaling law enabled these fractal dimensions to be correlated with the effect of the volume fraction on the yield stress. Four flow regimes were defined in the flow curve which presents a minimum stress: two regimes showing flow instabilities such as localised shear, and two regimes involving the bulk properties of the sample. Consequently, proper procedures for characterising the thixotropy of the suspensions are proposed.

Mots clés : dispersion colloïdale, argile, seuil de contrainte, dimension fractale, localisation.

---

\* (Université Joseph Fourier Grenoble I, Institut National Polytechnique de Grenoble et UMR 5520 du CNRS).

## I - INTRODUCTION

La suspension étudiée est une suspension d'argile synthétique du type hectorite, la Laponite, qui forme en milieu aqueux à partir d'une certaine fraction volumique, à faible force ionique  $< 5.10^{-3}$  M et à un pH = 9,5, un gel thixotrope transparent. Cette argile est constituée de particules discotiques de taille uniforme, d'un diamètre environ égal à 30 nm et d'épaisseur environ 2 nm (Ramsay, Swanton et Bunce, 1990). Le comportement thixotrope rencontré dans cette suspension colloïdale d'argile est définie macroscopiquement de la manière suivante: au repos le matériau possède une viscosité élevée. Lorsqu'il est agité, sa viscosité chute et sa structure se modifie pour atteindre un autre état d'organisation. Si on cesse le cisaillement, le matériau recouvre graduellement la consistance et la structure qu'il avait au repos. Ce comportement thixotrope se rencontre aussi dans un grand nombre de dispersions formées à partir de particules solides de tailles et de formes diverses (suspensions fibreuses, systèmes cristallins), de bulles (émulsions) ou encore de macromolécules (systèmes de polymères) (Cheng, 1987). Pour tous ces systèmes, les entités dispersées dans le milieu matriciel forment des agrégats et/ou des agglomérats sous l'action de forces d'attractions et de répulsions, qui peuvent donner naissance à un réseau continu qui s'établit dans tout le volume disponible de l'échantillon. Ces matériaux peuvent alors posséder des propriétés de seuil d'écoulement, et/ou des propriétés viscoélastiques, dépendantes du temps et du taux de cisaillement. Pour le système étudié ici ces comportements macroscopiques sont intimement liés à l'organisation et aux interactions entre les particules discotiques au sein du milieu aqueux. Pour mieux appréhender ce comportement thixotrope, il est nécessaire, d'une part, de sonder les échelles de temps et de longueurs qui régissent ce comportement à l'échelle mésoscopique et d'autre part, de suivre l'évolution de la structure et des paramètres rhéologiques de ces suspensions sous écoulement.

Le but de cet article est de montrer l'intérêt de combiner des mesures physiques aux mesures rhéométriques, afin de comprendre le comportement rhéologique. Nous montrerons également la complexité et la manière d'aborder le comportement rhéologique au repos et en écoulement des gels d'argile.

La structure au repos a été étudiée par la combinaison de méthodes de diffusion aux petits angles de rayons X et de neutrons et par diffusion de lumière statique. La formation d'agrégats fractals d'une taille avoisinant le micron a été mise en évidence. La dimension fractale de ces agrégats microniques dépend de la fraction volumique. Une loi d'échelle a permis de relier cette dimension fractale à l'évolution du seuil d'écoulement en fonction de la fraction volumique (Pignon, Piau et Magnin, 1996).

Sous écoulement de cisaillement nous avons mis en évidence différents régimes d'écoulements, au moyen de mesures rhéométriques combinées à une méthode de visualisation. Certains régimes sont associés à des instabilités d'écoulement comme la localisation ou le broutement, d'autres à des déformations homogènes de l'échantillon (Pignon, Magnin et Piau, 1996). Des procédures de caractérisation du comportement thixotrope sont alors étudiées.

## II - MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II.1 - MATERIAUX

L'argile étudiée est mélangée dans une solution d'eau distillée et de NaCl à une concentration de  $10^{-3}$  M, à une température d'environ 20°C. Le pH de toutes les préparations étudiées a été ramené à 9,5 afin d'éviter toute dissolution consécutive du matériau. En effet Thomson et Butterworth (1992), ont montré une forte dissolution de silicate de magnésium pour des  $\text{pH} < 7$ . Le domaine d'étude correspond au domaine pour lequel un gel thixotrope est obtenu : pour une faible force ionique ( $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$  M), à un pH de 9.5, ce domaine s'étend en concentration de  $[0,9 \cdot 10^{-2} \text{ à } 5 \cdot 10^{-2}]$  g/ml, ce qui correspond à une fraction volumique  $\phi_v$  de  $[0,35 \text{ à } 2]$  %. La masse volumique des particules est de  $2,53 \text{ g/cm}^3$  (Rosta et Von Gunten, 1990).

Des changements ont été observés dans les propriétés viscoélastiques et dans la structure de ce système sur une période de plusieurs semaines. Cette instabilité temporelle est probablement due d'une part au recouvrement des doubles couches électriques entourant les particules d'argile et d'autre part à l'organisation des particules en agrégats fractals sur des distances de plus en plus grandes. Dans la suite des essais présentés le temps (noté  $t_p$ ) qui s'est écoulé entre la préparation et l'exécution de l'essai sera systématiquement indiqué.

### II.2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### II.2A - DIFFUSION DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES

Les mesures ont été faites à l'E.S.R.F. ("l'European Synchrotron Radiation Facility") sur la ligne de lumière B14 (Diat, Bösecke et Gorini, 1994). La longueur d'onde du faisceau est de  $0,95 \text{ \AA}$  et les distances échantillon-détecteur sont fixées à 2 et 7 m pour couvrir un domaine en vecteur d'onde allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

#### II.2B - DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

Les mesures ont été effectuées à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, avec le multi-détecteur D11, à une longueur d'onde de  $6 \text{ \AA}$ . Les distances entre le détecteur et l'échantillon ont été fixées à 10 et 35,7 m avec des collimations respectives du faisceau de 20,5 et 40,5 m (Lindner et Oberthür, 1984). L'épaisseur totale d'échantillon traversée par le rayonnement est de 1 mm.

#### II.2C - DIFFUSION DE LUMIERE STATIQUE

Le banc laser utilisé a été développé et réalisé au Laboratoire de Rhéologie à Grenoble (Dorget *et al.*, 1995). Il est constitué d'un faisceau laser (He-Ne) de 2mW et de longueur d'onde  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  et d'une lentille de Fresnel faisant office d'écran diffusant. Le détecteur est une caméra vidéo à capteur CCD  $752 \times 582$  Pixels. L'analyse se fait par l'intermédiaire d'un traitement d'image, et au moyen d'un logiciel permettant de réaliser les opérations classiques d'intégrations. L'échantillon est placé entre deux lames de verre dans une cellule de cisaillement à faces parallèles. L'épaisseur de l'échantillon est fixée à 0,30 mm, les mesures en transmission donnent pour cette faible épaisseur des résultats satisfaisant ( $I_{\text{transmise}}/I_{\text{incident}} \approx 0,95$ ).

## II.2D - MESURES RHEOMETRIQUES

Les essais ont été effectués à une température de  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ . La réponse transitoire du matériau soumis à un saut brusque de vitesse de cisaillement a été étudiée sur un rhéomètre rotatif à vitesse imposée Weissenberg - Carrimed. Une configuration cône-plan de rayon  $r = 24,5$  mm, et d'angle  $\alpha = 0,076$  rad, a été choisie. Des capteurs de couple à barre de torsion ont été utilisés. Pour contrôler les phénomènes d'interface matériau/paroi et le phénomène d'évaporation, les techniques développées par Magnin et Piau (1990) ont été mises en oeuvre.

Les mesures des contraintes et des modules viscoélastiques ont été systématiquement accompagnées d'observations du champ de déformation de l'échantillon, à l'aide de la technique de visualisation suivante (Persello *et al.* 1994) (Pignon, Magnin et Piau, 1996) : une préparation d'argile identique à celle testée, est colorée à l'aide d'une poudre blanche ( $\text{TiO}_2$ ). Les outils cône et plan sont percés de part en part à 3 mm du bord. Une fois l'échantillon mis en place entre les géométries, une petite quantité d'argile colorée est injectée à l'aide d'une seringue, pour former une ligne reliant le cône et le plan, dans le volume de l'échantillon. Lorsque le plan est mis en rotation la déformation de cette ligne peut être suivie à l'aide d'une camera vidéo.

Les mesures de seuils d'écoulement ont été effectuées avec la technique du cissomètre (Pignon, Piau et Magnin, 1996).

## III - STRUCTURE AU REPOS

De nombreux modèles structuraux relatifs à cette suspension d'argile ont déjà été proposés par différents auteurs, pour tenter d'expliquer le mécanisme de gonflement des gels au cours du temps et le comportement thixotrope. Certains auteurs ont décrit la formation d'un réseau dit en château de cartes, dans lequel une attraction électrostatique, entre les bords des plaquettes chargées positivement et les faces chargées négativement, aurait lieu (Van Olphen, 1977) (Lockhart, 1980). D'autres auteurs ont montré l'existence de tactoïdes dans le milieu suspendant, c'est-à-dire un empilement de deux à quatre plaquettes individuelles séparées par quelques couches d'eau (Fripiat *et al.*, 1982) (Rosta et Von Gunten, 1990). Par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles, Ramsay et Lindner (1993), ont conclu que la formation d'une structure équilibrée de gel serait due essentiellement aux répulsions entre les microcristaux d'argile esseulés. Ils ont détecté des corrélations et des alignements entre les particules à courte portée, dans une structure qui est isotrope sur de plus grandes distances.

Enfin, Mourchid *et al.* (1995) ont montrés que la transition sol-gel est une transition thermodynamique réversible qui correspond à la transition sol-gel mécanique. Ce type de transition implique, selon eux, la formation de microdomaines de particules orientées, induisant la formation de grandes régions ayant une densité en particules inférieures. L'interconnexion de ces microdomaines devrait être responsable, de l'apparition de la phase gel.

### III.1 - ECHELLES DE LONGUEUR PERTINENTES DE LA STRUCTURE ET COMPORTEMENT FRACTAL

Pour une fraction volumique de 1.6 %, une concentration en [NaCl] de  $10^{-3}$  M, et un pH de 9,5, le tracé de l'intensité  $I(Q)$  diffusée en fonction du vecteur d'onde  $Q$  obtenu par les trois méthodes de diffusion angulaires SAXS, SANS, SLS, permet d'avoir une vue d'ensemble des interactions et de la structure d'un gel de Laponite (Fig 1). Les données ont été rassemblées afin de faire correspondre les différentes pentes et changements de courbures obtenus par les trois rayonnements; l'intensité diffusée est alors exprimée en unité arbitraire. On a analysé cette courbe de diffusion, en partant des vecteurs les plus grands ( $10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ) ce qui correspond aux dimensions des particules (quelques nanomètres) pour aller vers les valeurs des vecteurs d'onde les plus petits ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ ) qui correspondent à l'organisation du gel aux plus grandes échelles de longueurs (5  $\mu\text{m}$ ) (Pignon et al., soumis à publication).

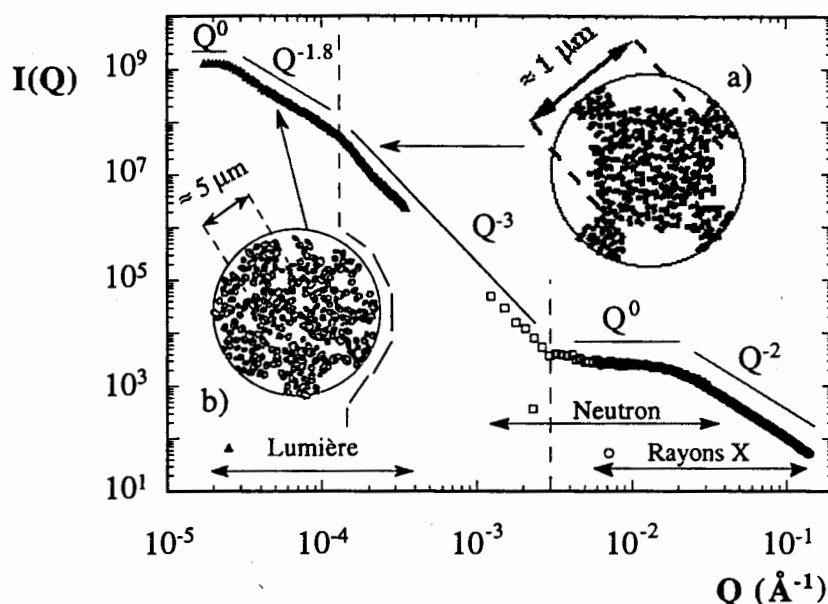


Figure 1 : Diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles et diffusion de lumière statique d'une suspension de Laponite au repos, à une fraction volumique de 1.6 %, [NaCl] =  $10^{-3}$  M, pH = 9,5,  $t_p \approx 200$  jours, I en unité arbitraire.

Aux plus grands vecteurs d'onde de  $3 \cdot 10^{-2}$  à  $10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , l'intensité diffusée suit une loi puissance en  $Q^{-2}$ . Cette dépendance linéaire décroissante de pente 2 est caractéristique de la présence de particules discotiques dispersées de manière isotrope. Viens ensuite un plateau horizontal qui s'étend sur un domaine en vecteur d'onde de  $3 \cdot 10^{-3}$  à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Cette déviation de la loi en  $Q^{-2}$  et le plateau observé sont significatifs d'une augmentation des interactions entre les particules qui provient du développement d'un ordre à courte portée (Ramsay et Lindner, 1993). Une extension du domaine de vecteurs d'onde jusqu'à  $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  par SANS, a montré une loi de décroissance en  $Q^{-3}$ . Cette augmentation d'intensité diffusée au dessus du plateau horizontal proviendrait de variations de la concentration en particules dans le volume de la

suspension, c'est à dire une juxtaposition de régions denses (des microdomaines) séparées par des régions moins denses (des vides). Cette dépendance en  $Q^{-3}$  de l'intensité diffusée a déjà été observée par Morvan *et al.* (1994) et ensuite par Mourchid et al (1995) sur des gels de Laponite à faible et forte force ionique. Selon ces auteurs, une augmentation de la force ionique favorise la formation de tels microdomaines.

Cette dépendance en  $Q^{-3}$  a pu être étendue par diffusion de lumière sur un domaine de vecteurs d'ondes allant de  $1,2 \cdot 10^{-4}$  à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Au delà de ce vecteur d'onde  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ , on observe une nouvelle dépendance de l'intensité diffusée en  $Q^{-1,8}$  sur un domaine de vecteurs d'ondes allant de  $3 \cdot 10^{-5}$  à  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ .

Ces observations mettent en évidence deux échelles de longueurs pertinentes de la structure. Ces deux échelles de longueur, l'une avoisinant quelques dizaines de nanomètres et l'autre proche du micron, sont liées à des dimensions fractales, respectivement égales à environ 3 et 1,8. Ceci suggère l'existence, dans la suspension, d'amas de quelques dizaines de nanomètres, constitués d'un empilement serré de particules. Ces amas s'empilent sur des échelles allant de quelques dizaines de nanomètres au micromètre, pour former des agrégats presque dense d'une taille avoisinant le micron (Fig. 1-a). La dimension fractale de 1,8 correspond à l'exposant attendu par les modèles d'agrégation (Meakin, 1983) et (Kolb, Botet et Julien, 1983). Cette dépendance en  $Q^{-1,8}$  s'étend sur les échelles de longueurs de 1 à 5  $\mu\text{m}$ , pour lesquelles la structure est à nouveau auto-répétitive. Elle montre que les agrégats microniques sont connectés entre eux de manière lâche pour former le réseau continu tridimensionnel qui donne sa texture au gel (Fig. 1-b).

### III.2 - LOI D'ECHELLE DE LA CONTRAINTE SEUIL ET DIMENSION FRACTALE

L'influence de la fraction volumique sur la structure et sur le seuil de contrainte a été étudiée parallèlement par diffusion de lumière statique et par mesures rhéométriques sur des suspensions à force ionique fixée ( $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ ) et pH fixé ( $\text{pH} = 9,5$ ). Une augmentation de la fraction volumique entraîne un redressement de la pente  $I(Q)$  observée en diffusion de lumière statique aux plus petits vecteurs d'onde ( $3 \cdot 10^{-5}$  à  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ ), (Fig. 2-a). Pour une fraction volumique proche de la transition sol-gel ( $\phi_v = 0,48 \%$ ) la dimension fractale est de  $1 \pm 0,05$ , ce qui met en évidence un alignement des agrégats microniques en faisceau sur des distances allant du micron jusqu'à quelques microns. Lorsque la fraction volumique est augmentée on observe une brusque variation de la dimension fractale qui passe brutalement de la valeur 1 proche de la transition sol-gel, à  $1,8 \pm 0,1$  pour les fractions volumiques immédiatement supérieures. A fraction volumique croissante et au voisinage d'une fraction volumique critique environ égale à 0,55 %, la structure passe brutalement, d'une texture fibreuse d'agrégats microniques, à un réseau plus serré d'agrégats microniques avec des zones de densité hétérogène en particules.



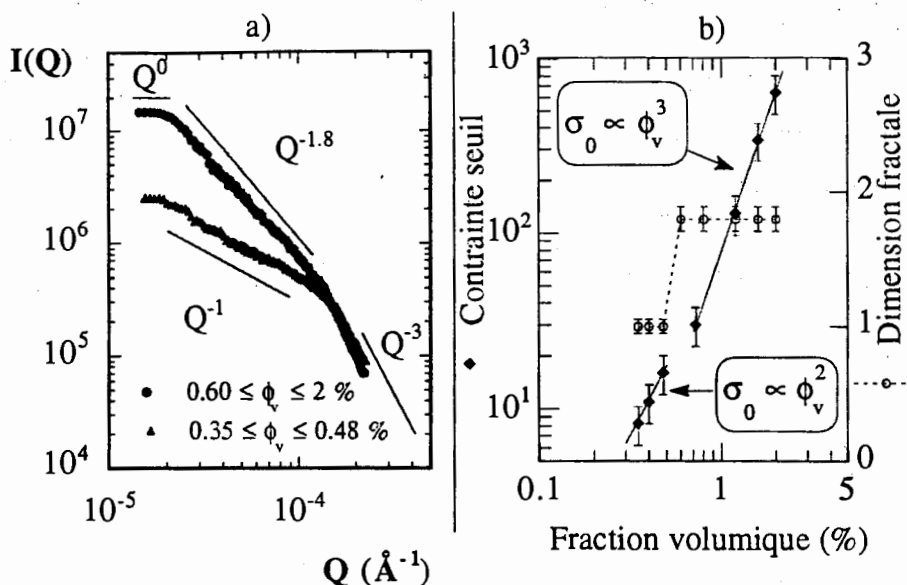


Figure 2 : Diffusion de lumière statique d'une suspension de Laponite au repos à différentes fractions volumiques et évolution de la contrainte seuil et de la dimension fractale en fonction de la fraction volumique.  $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 9,5$ ,  $t_p \approx 200$  jours.

Une loi d'échelle développée par Dorget *et al.* (1995), sur des composés silice-silicone, dans un domaine d'objets fractals semi-dilués, a permis de relier la dimension fractale à l'évolution du seuil de contrainte en fonction de la fraction volumique (Fig. 2-b). Cette loi d'échelle est définie de la façon suivante :  $\sigma_0 \propto (\Phi_v)^{\frac{4}{3-D}}$ , où  $\sigma_0$  est le seuil de contrainte,  $\Phi_v$  la fraction volumique en particules et  $D$  la dimension fractale. Un bon accord a été montré entre les mesures rhéométriques et la prédiction par la loi d'échelle associée aux mesures de diffusion de lumière. Pour les fraction volumiques proches de la transition sol-gel, la dimension fractale est égale à  $1 \pm 0,05$ , le seuil de contrainte suit une loi puissance en  $\Phi_v^{2 \pm 0,3}$ . Au delà de la fraction volumique critique, la dimension fractale est égale à  $1,8 \pm 0,1$  et la contrainte seuil suit une loi puissance en  $\Phi_v^{3 \pm 0,3}$ . Les prédictions par la loi d'échelle donnent des comportements en  $\sigma_0 \propto \Phi_v^{2 \pm 0,05}$  et  $\sigma_0 \propto \Phi_v^{3,3 \pm 0,3}$  pour des dimensions fractales respectivement égales à  $1 \pm 0,05$  et  $1,8 \pm 0,01$ .

On peut conclure qu'au voisinage d'une fraction volumique critique, la structure passe d'une texture fibreuse homogène d'agrégats microniques, à un réseau plus hétérogène constitué d'agrégats microniques denses, connectés entre eux de manière lâche, laissant ainsi des zones de densité en particules plus faibles (Fig. 3). D'un point de vue macroscopique, ce changement structural au voisinage de la fraction volumique critique, se traduit par un accroissement de la dépendance du seuil de contrainte avec la fraction volumique. Ce sont les régions de forte densification en particules qui semblent être responsables de cet accroissement du seuil de contrainte aux plus fortes fractions volumiques.

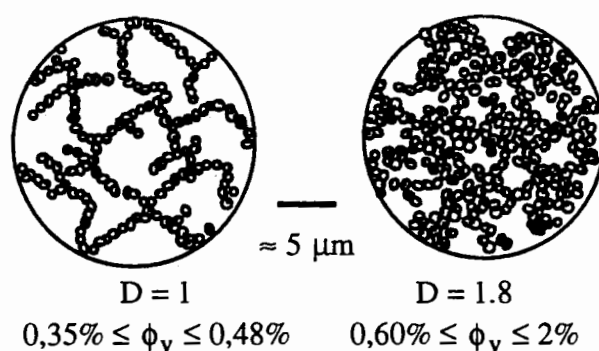


Fig. 3 : Schéma de la structure d'une suspension de Laponite. Influence de la fraction volumique et de la dimension fractale.  $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 9,5$ .

#### IV - COMPORTEMENT SOUS ECOULEMENT

##### IV.1 - IDENTIFICATION DES REGIMES D'ECOULEMENTS

Dans le domaine des fractions volumiques pour lequel un gel élastique thixotrope est obtenu ( $0,35 \% \leq \phi_v \leq 2 \%$ ) à  $\text{pH} \approx 9,5$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ , la courbe d'écoulement de cette suspension est non monotone et présente un minimum de contrainte (Fig. 4). Quatre régimes d'écoulement correspondants à des évolutions différentes du champ de déformation ont pu être définis. A  $\text{pH}$ , force ionique et température fixées, ces régimes d'écoulement dépendent de deux paramètres qui sont la fraction volumique en particule et le gradient de vitesse apparent (Pignon, Magnin et Piau, 1996) (Tableau 1 et Fig. 5).

Régime 1 : aux petites déformations, les gels ont un comportement élastique correspondant à un champ de déformation homogène. Au-dessus d'une déformation critique, le matériau se déforme en fonction du gradient de vitesse apparent appliqué, suivant l'un des régimes 2, 3 ou 4 suivants.

Régime 2 : aux faibles gradients de vitesse apparents (branche descendante de la courbe d'écoulement), le cisaillement se localise dans une fine couche de l'échantillon. Le niveau de contrainte en régime permanent chute au fur et à mesure que le gradient de cisaillement apparent augmente.

Dans la plage de gradient de cisaillement apparent étudié, au delà d'une certaine fraction volumique ( $\phi_v \geq 1,2 \%$ ) pour laquelle le volume libre laissé aux particules est restreint, cette localisation s'accompagne au sein du plan de fracturation, d'un broutement (glissement et adhérence) semblable au frottement sec d'un massif élastique. Pour les fractions volumiques plus faibles, proches de la transition sol-gel ( $\phi_v = 0,48 \%$ ), pour laquelle la distance entre particules est approximativement égale à trois fois le diamètre moyen d'une particule, ce broutement n'est plus observé.

Régime 3 : aux gradients de vitesse apparents intermédiaires (zone du minimum de contrainte), le cisaillement reste localisé dans une couche dont l'épaisseur dépend du gradient de vitesse apparent et de la fraction volumique. A gradient de cisaillement apparent croissant, le niveau de contrainte en régime permanent est constant et égal au minimum de contrainte

A fraction volumique donnée, la fine couche cisailée s'épaissit au fur et à mesure que le

gradient de vitesse apparent augmente. Une bande correctement cisailée est alors prise en sandwich entre deux bandes rigides déformées de manière élastique.

Régime 4 : aux forts gradients de cisaillement apparents (branche croissante de la courbe d'écoulement), la bande correctement cisailée s'étend à tout l'entrefer du cône-plan. Un cisaillement homogène est obtenu dans tout le volume de l'échantillon. Aux plus fortes fractions volumiques, ce régime d'écoulement se déplace vers des gradients apparents élevés qui n'ont pas pu être atteints avec les conditions expérimentales employées.

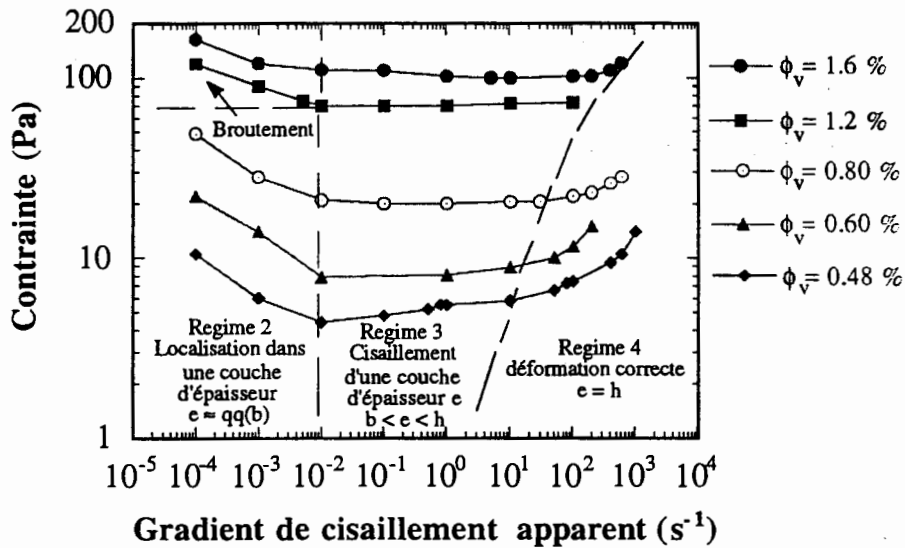


Figure 4 : Courbe d'écoulement en régime permanent d'une suspension de Laponite à différentes fractions volumiques ( $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 9,5$ ,  $\text{tp} \geq 75$  jours). Evolution des régimes d'écoulements en fonction de la fraction volumique et du gradient de cisaillement.

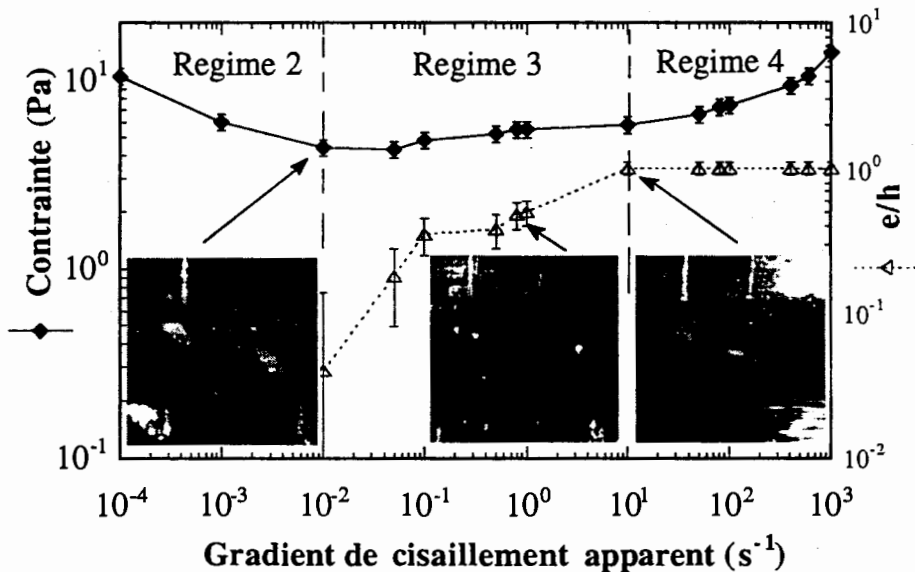


Figure 5 : Régimes d'écoulements d'une suspension de Laponite à une fraction volumique de 0.48 % ( $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 9,5$ ,  $\text{tp} = 75$  jours). Visualisation du champ de déformation de l'échantillon et évolution de l'épaisseur de la couche cisailée ( $e$ ) en fonction du gradient de vitesse apparent.  $h$  est la hauteur du jeu au niveau du marquage.

Régimes et évolutions de la courbe d'écoulement	Nature du Champ de déformation	Nature des forces en présence	Influence de l'accroissement de la fraction volumique à gradient de vitesse apparent fixé
1 : petites déformations	Homogène jusqu'à une déformation critique	Forces entre particules prépondérantes	Module élastique croissant
2 : branche décroissante	Non homogène Localisation en couche d'épaisseur $e \approx \alpha g(b)$	Cisaillement local négligeable devant les forces entre particules	Apparition de broutement
3 : Minimum de contrainte	Non homogène Localisation en bande cisailée d'épaisseur $b < e < h$	Cisaillement local non négligeable devant les forces entre particules	A $\phi_v$ croissant l'épaisseur cisailée diminue
4 : Branche croissante	Homogène Cisaillement correct Écoulement $e=h$	Cisaillement prépondérant dans tout le volume	les limites du régime 4 se déplacent vers les gradients apparents élevés

Tableau 1 : Régimes d'écoulement d'une suspension thixotrope d'argile:  $b$  représente une dimension caractéristique des objets en suspensions ou de la portée des interactions entre particules,  $e$  est l'épaisseur de la couche cisailée,  $h$  est le jeu entre le cône et le plan au niveau du marquage.

#### IV.2 - CARACTERISATION DU COMPORTEMENT THIXOTROPE

Pour évaluer des temps caractéristiques d'une propriété de volume du matériau, il est nécessaire de se placer dans des régimes d'écoulement où le champ de déformation est homogène. Pour étudier la cinétique de déstructuration - restructuration la méthode suivante a donc été employée : Premièrement, un gradient de cisaillement appartenant au régime 4 d'écoulement est imposé à l'échantillon afin de le déstructurer complètement. Deuxièmement, un cisaillement harmonique à faible amplitude de déformation (dans le régime 1), permet de suivre la restructuration du réseau de particules au cours du temps (Fig 6).

Il apparaît systématiquement, sur un tel essai, que la restructuration s'effectue en deux étapes successives. Une première étape rapide au cours de laquelle les modules viscoélastiques subissent de fortes variations. En quelques minutes 50 % de la variation d'amplitude totale de ces modules durant tout l'essai, est atteinte. Une deuxième étape lente au cours de laquelle la cinétique de restructuration est beaucoup plus modérée. Après plusieurs heures, les modules ont seulement doublé leurs valeurs initiales de la fin de la première étape.

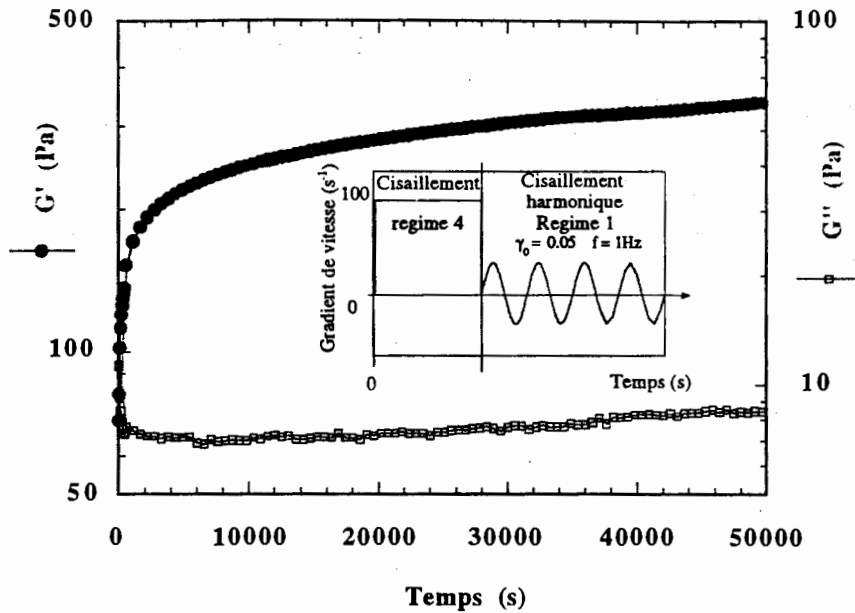


Figure 6: Suivi de la restructuration après un fort cisaillement appartenant au régime 4 d'écoulement, d'une suspension de Laponite à une fraction volumique de 0.48 %  
 $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 9,5$ ,  $t_p = 75 \text{ jours}$

## V - CONCLUSION

Au repos, les grandes caractéristiques d'un gel d'argile ont été dégagées. Les mesures de diffusion de rayonnements ont permis de mettre en évidence les échelles de longueurs caractéristiques de la structure et le comportement fractal. L'influence de la fraction volumique sur la structure a été reliée au seuil d'écoulement de ces suspensions, par l'intermédiaire d'une loi d'échelle. C'est l'échelle de longueur de l'ordre du micron et les dimensions fractales associées de 1 et 1,8, qui semblent être principalement responsables du seuil d'écoulement et du comportement thixotrope de ces suspensions d'argile.

En écoulement, la mise en oeuvre de techniques de visualisation a permis d'identifier les différents régimes d'écoulement de ces suspensions dans le domaine gélifié. Il existe un domaine de gradient de vitesse qui couvre les régimes 2 et 3 d'écoulement, pour lequel les propriétés de volume du matériau ne sont pas accessibles. Ces résultats rappellent la nécessité de contrôler l'état du champ de déformation lors des mesures rhéométriques.

Le bon contrôle du champ cinématique aux petites déformations et aux forts gradients de vitesse dans le régime 4, permet d'envisager une étude correcte des propriétés de volume de ces suspensions et des temps caractéristiques de la thixotropie.

Ces résultats obtenus avec le gel d'argile peuvent représenter une base dans l'approche des propriétés rhéologiques des gels thixotropes.

## VI - REFERENCES

- Cheng, D.C.-H., "Thixotropy," *Int. J. Cosmetic Sci.*, **9**, 151-191 (1987).
- Diat, O., Bösecke, P. et Gorini, J., "Rhéologie et Rayonnement Synchrotron," *Les Cahiers de Rhéologie* **13** 81 (1994)
- Dorget, M., "Propriétés rhéologiques des composés silice-silicone" PhD présenté à l'Institut National Polytechnique. de Grenoble (France), 1995. Voir aussi article à paraître par M. Dorget, J.F. Paliarne et J.M. Piau.
- Fripiat, J., Cases, J., Francois, M. et Letellier, M., "Thermodynamic and Microdynamic Behavior of Water in Clay Suspensions and Gels," *Journal of Colloid and Interface Science*, **89**(2) 378 (1982).
- Kolb, M., Boet, R. et Jullien, R., "Scaling of Kinetically Growing Clusters," *Phys. Rev. Lett.*, **51** (13), 1123-1125 (1983).
- Lindner, P. et Oberthür, R.C., "Apparatus for the investigation of liquid systems in a shear gradient by small angle neutron scattering (SANS)," *Revue Phys. Appl.*, **19** 759 (1984).
- Lockhart, N.C., "Electrical Properties and Surface Characteristics and Structure of Clays," *Journal of Colloid and Interface Science*, **74** (2), 509 (1980).
- Meakin, P., "Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation," *Phys. Rev. Lett.*, **51** (13), 1119-1122 (1983).
- Magnin, A. et J.M. Piau, "Cone-and-plate Rheometry of Yield Stress Fluids. Study of an Aqueous Gel," *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **36** 85-108 (1990).
- Morvan, M., Espinat, D., Lambard, J. et Zemb, Th., "Ultrasmall- and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **82**, 193-203 (1994).
- Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., Lécolier, E. et Levitz, P., "Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure, and rheology of Laponite suspensions," *Langmuir* **11** 1942-1950.(1995).
- Persello, J., A. Magnin, J. Chang, J.M. Piau et B. Cabane, "Flow of Colloidal Aqueous Silica Dispersions," *J. Rheol.* **38** (6) 1845-1870 (1994).
- Pignon, F., Piau, J.M., Magnin, A., "Structure and pertinent length scale of a discotic clay gel," *Phys. Rev. Lett.* **76** 4857 (1996).
- Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.M., "Thixotropic Colloidal Suspension and Flow curves with Minimum: Identification of Flow regimes and rheometrical consequences," *J. of Rheol.*, published in the July/august issue (1996).
- Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.M., Cabane, B., Lindner, P., Diat, O., "A yield Stress Thixotropic Clay Suspension: Investigations of Structure by Light, Neutron and X-ray Scattering," *Langmuir*, (soumis à publication).
- Ramsay, J.D.F., Swanton, S.W. et Bunce, J., "Swelling and Dispersion of Smectite Clay Colloids: Determination of Structure by Neutron and Small-angle Neutron Scattering," *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **86** (23) 3919 (1990).

- Ramsay, J.D.F et P. Lindner, " Small-angle Neutron Scattering Investigations of the Structure of Thixotropic Dispersions of Smectite Clay Colloids," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (23) 4207-4214 (1993).
- Rosta, L. et H.R. Von Gunten, " Light Scattering Characterization of Laponite Sols," *J. Colloid Interface Sci.* **134** (2) 397-406 (1990).
- Thomson, D.W. et Butterworth, J.T., "The Nature of Laponite and Its Aqueous Dispersions," *Journal of Colloid and Interface Science* **151**(1) 236 (1992).
- Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry," Wiley, New York, (1977).

VISCOELASTIC PROPERTIES OF PAVING GRADE BITUMENS

Didier LESUEUR, Jean-François GERARD,  
*Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires*  
UMR CNRS 5627 - INSA Bat. 403 - 69621 Villeurbanne Cedex

Pierre CLAUDY, Jean-Marie LETOFFE,  
*Laboratoire de Thermochimie Minérale*  
UPRESA CNRS 5670 - INSA Bat. 401 - 69621 Villeurbanne Cedex

Jean-Pascal PLANCHE and Didier MARTIN  
*Centre de Recherche ELF Solaize*  
BP22 - 69360 St- Symphorien d'Ozon

**SUMMARY**

Rheological properties of different paving grades of bitumens from the same non-paraffinic crude oil were investigated. They were interpreted in the framework of the colloidal model of bitumen. Two viscoelastic regions were highlighted : at high temperature, an  $\alpha$ -relaxation arising from the brownian motion of the insoluble asphaltene particles was found. At low temperature, a  $\beta$ -relaxation, due to the vitrification of the matrix, was observed. This study shows that the colloidal picture is indeed in excellent agreement with the viscoelastic properties of bitumens.

**RESUME**

Les propriétés rhéologiques de divers grades de bitumes routiers, issus du même brut non-paraffinique, ont été étudiées. Les résultats ont été interprétés d'après le modèle colloïdal du bitume. Deux domaines viscoélastiques apparaissent : à haute température, une relaxation  $\alpha$  associée au mouvement brownien des particules d'asphaltènes insolubles a été décrite. A plus basse température, une relaxation  $\beta$ , due à la vitrification de la matrice a été observée. Cette étude montre que le modèle colloïdal est en excellent accord avec la réponse viscoélastique des bitumes.

**key-words** : bitumen; viscoelasticity; colloid; asphaltene; brownian motion



## INTRODUCTION

Although different manufacturing processes exist, bitumen is usually produced by vacuum distillation of petroleum crude oils. This vacuum residue is mainly used as a binder for mineral aggregates to form asphalt mixes in paving applications. Understanding bitumen rheology is of major concern since the mechanical properties of binders are closely linked to the in-service behavior of pavements.

Bitumen is a complex mixture of chemicals differing by their molar masses, aromaticity and polarity, which can be separated by their solubility in some appropriate solvents. In particular, the so-called asphaltenes, are insoluble in n-heptane by definition. The asphaltenes molecules are believed to be insoluble in bitumen, forming thus colloidal particles. Since the late sixties, several models have been proposed to recalculate bitumen master curves (Dobson, 1969 - Jongepier-Kuilman, 1969 - Dickinson-Witt, 1974 - Christensen-Anderson, 1992). None of these works relates to the structure of bitumen.

However, other studies suggest that the Time-Temperature Superposition Principle (TTSP) is not likely to apply to bitumen at high temperatures, at least in some extreme cases such as high crystallized fractions content and high asphaltene content (Ramond-Such, 1990 - Lesueur et al., 1996).

This paper presents a structure-related model for bitumen viscoelasticity, in agreement with the colloidal nature of bitumen.

## EXPERIMENTAL

Five bitumens from the same non-paraffinic crude oil (as evaluated by DSC - Claudy et al., 1991) with different penetration grades (35/50 to 180/220, see Table 1) and referred to as A1-A5, were studied. Non-paraffinic products were chosen to separate the rheological consequences of asphaltene structuration from wax crystallization. Grades were determined from the penetrability measured under a 100 g load, after 5 s loading time, at 25°C. A conventional test, the Ring & Ball softening point, was also performed (Table 1). It is barely an equiviscous temperature where the viscosity equals 1.3 kPa.s (Van der Poel, 1954).

## Bitumen Chemical Characterization

Bitumen is a continuum made of chemical species differing by their molar masses, aromatic and aliphatic structures and polarity. Bitumen components can be separated into Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes (SARA fractions). Asphaltenes are defined as the precipitates in n-heptane as opposed to maltenes which are soluble in this solvent. Liquid chromatography on silica can then separate the maltene components into Saturates, Aromatics and Resins, by choosing eluents of different aromaticity and polarity (typically, and respectively : n-heptane, toluene and a mixture of toluene/methanol 50/50).

Some physical and chemical properties of the studied bitumens are gathered in Table 1.

Bitumen	Pene 1/10 mm	R&B °C	Asphalt enes ‡	Tg DSC °C	T <sub>β</sub> °C	log G <sub>y</sub> log Pa	R
A1	40	56	15	-15	-11	9.0	1.4
A2	60	51	13	-14	-14	9.1	1.5
A3	71	48	12	-16	-16	9.1	1.5
A4	182	39	8	-20	-22	9.2	1.8
A5	-	-	6	-24	-30	9.0	1.0

**Table 1** : Characteristics of the studied bitumens (see text for details).

All samples were tested by DSC on a METTLER TA 2000 B computer-controlled by a HEWLETT-PACKARD HP 85, using the procedure developed by Claudy et al. (1991) : samples were stored for 24 hours at room temperature to complete thermal equilibrium, then rapidly cooled down to -100°C and then tested upon heating at 5°C/mn.

All samples were tested on a Dynamic Shear Rheometer RHEOMETRICS RDA II equipped with parallel plates. Frequency sweeps from 0.1 to 100 rad/s were performed upon cooling, at temperatures ranging from -20 to 15°C with 8 mm diameter plates, and from 35 to 75°C with 25 mm diameter plates. A specific strain level was determined at each testing temperature for each sample by running a strain sweep at 100 rad/s prior to any frequency sweep ; the strain level was chosen low enough so that the non-linearity never exceeded 5 % (i.e., the complex modulus remained within 95 % of its zero-strain extrapolated value). Each sample was heated up to 100°C for 20 minutes and then slowly cooled down at 2°C/mn to either 75°C or 15°C, depending on the temperature range to

## Bitumen Chemical Characterization

Bitumen is a continuum made of chemical species differing by their molar masses, aromatic and aliphatic structures and polarity. Bitumen components can be separated into Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes (SARA fractions). Asphaltenes are defined as the precipitates in n-heptane as opposed to maltenes which are soluble in this solvent. Liquid chromatography on silica can then separate the maltene components into Saturates, Aromatics and Resins, by choosing eluents of different aromaticity and polarity (typically, and respectively : n-heptane, toluene and a mixture of toluene/methanol 50/50).

Some physical and chemical properties of the studied bitumens are gathered in Table 1.

Bitumen	Pene 1/10 mm	R&B °C	Asphalt enes %	Tg DSC °C	T <sub>β</sub> °C	log G <sub>g</sub> log Pa	R
A1	40	56	15	-15	-11	9.0	1.4
A2	60	51	13	-14	-14	9.1	1.5
A3	71	48	12	-16	-16	9.1	1.5
A4	182	39	8	-20	-22	9.2	1.8
A5	-	-	6	-24	-30	9.0	1.0

**Table 1** : Characteristics of the studied bitumens (see text for details).

All samples were tested by DSC on a METTLER TA 2000 B computer-controlled by a HEWLETT-PACKARD HP 85, using the procedure developed by Claudy et al. (1991) : samples were stored for 24 hours at room temperature to complete thermal equilibrium, then rapidly cooled down to -100°C and then tested upon heating at 5°C/mn.

All samples were tested on a Dynamic Shear Rheometer RHEOMETRICS RDA II equipped with parallel plates. Frequency sweeps from 0.1 to 100 rad/s were performed upon cooling, at temperatures ranging from -20 to 15°C with 8 mm diameter plates, and from 35 to 75°C with 25 mm diameter plates. A specific strain level was determined at each testing temperature for each sample by running a strain sweep at 100 rad/s prior to any frequency sweep ; the strain level was chosen low enough so that the non-linearity never exceeded 5 % (i.e., the complex modulus remained within 95 % of its zero-strain extrapolated value). Each sample was heated up to 100°C for 20 minutes and then slowly cooled down at 2°C/mn to either 75°C or 15°C, depending on the temperature range to

investigate. This conditioning was intended to dissolve the remaining crystallites and reach a comparable thermomechanical equilibrium reference state for every sample.

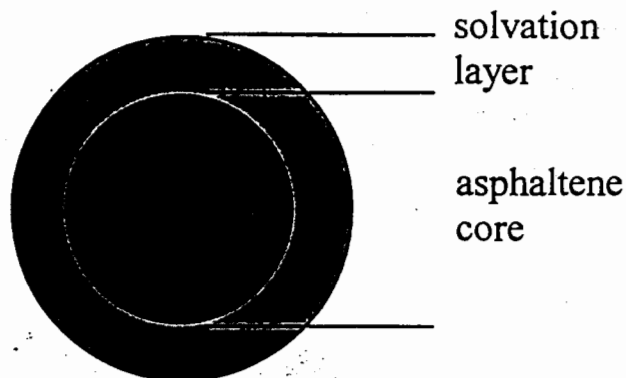
## BITUMEN STRUCTURE

In 1923, Nellensteyn proposed a colloidal structure for bitumen. This idea was later developed by Pfeiffer and coworkers to explain the difference in rheological properties between what they called "sol" and "gel" bitumens (Pfeiffer-Saal, 1939 - Saal-Labout, 1940). Sol bitumens exhibited Newtonian behavior, whereas gel bitumens were highly non-Newtonian. Bitumen was then described as a colloidal dispersion of asphaltene micelles peptized by the resin molecules. A gel structure was believed to form within bitumen when the asphaltene and resin contents were sufficient, resulting in non-Newtonian flow. This gel picture is then similar to what physicists call a percolation threshold.

In the colloidal picture, a solvation shell made of resins surrounds the asphaltene core of the dispersed particles; so, the resins are either liquid (dissolved in the maltene matrix) or solid (peptizing the asphaltenes). This equilibrium is of course temperature dependent and the amount of total solid phase (asphaltenes + solid resins) is also temperature dependent.

SAXS experiments were ran on bitumen A1 (details on the experimental procedure are given elsewhere - Lesueur, 1996). Diffusive particles of radius 2 nm were observed. Accordingly, Storm et al. (1991) found that the radii of asphaltene particles range from 2,5 to 6 nm. They reported that the particle size is crude oil dependent but is rather similar for different paving grades from a given crude source. Moreover, only the asphaltene core is supposed to diffuse, since it gathers most of the heavy atoms present in bitumen.

Besides, the liquid phase can undergo a glass transition. As shown by Claudy et al. (1991), separation of bitumen components into SARA fractions shows that all chemical species involved in this transition are either saturates or aromatics. Then, the dispersed solid particles do not participate in the glass transition and  $T_g$ , the glass transition temperature, characterizes only the liquid matrix.



*Figure 1 : The colloidal structure of bitumen : a solvation layer made of resins surrounds the asphaltene core.*

## RESULTS AND DISCUSSION

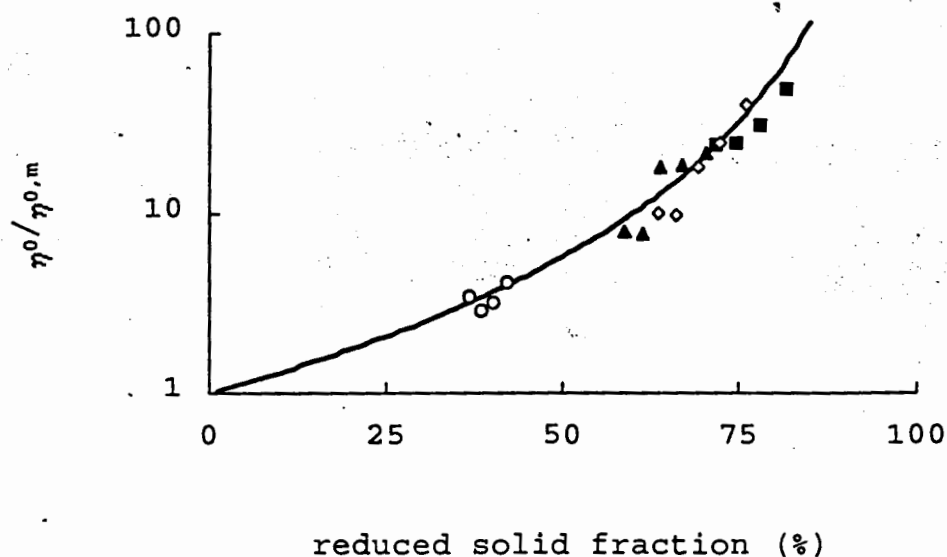
### *High Temperature Rheology*

At temperatures above 60°C, bitumen is expected to flow as a Newtonian fluid. Thus, the zero-shear viscosity and its temperature dependency fully describe the rheological properties of bitumen in this region.

Recently, Storm et al. (1991) proposed a colloidal model to explain the temperature dependence of bitumen zero-shear viscosity. Based on experimental results from 40 to 300°C, they calculated the zero-shear viscosity of an bitumen  $\eta_0$  knowing that of the maltene phase  $\eta_{0,m}$ , the asphaltene content ( $x_{asph}$ , mass fraction) and a solvation parameter  $K$ . This latter parameter describes the thickness of the solvation shell (peptized resins) around the dispersed asphaltene particles as described in Figure 1. Due to a temperature dependent peptization equilibrium,  $K$  is also temperature dependent and follows an Arrhenius rule with an activation energy of a few kiloJoules per mole. They used a modified Roscoe-Brinkman law (1952) :

$$\eta_0 = \eta_0^m \left( 1 - \frac{Kx_{asph}}{\phi_m} \right)^{-2.5} \quad (1)$$

with  $\phi_m$  being the maximum packing fraction. Individual evaluation of  $K$  and  $\phi_m$  is complicated in our case and rheological data directly measure the ratio  $K/\phi_m$ . Storm et al. (1995) proposed that  $\phi_m = 0.57$ . It must be pointed out that  $\phi_m$  is highly sensitive to polydispersity, making theoretical predictions difficult for this parameter (Metzner, 1985). Figure 2 illustrates the validity of equation 1 for bitumens A1-5 at temperatures above 35°C. In this case,  $K/\phi_m$  followed an Arrhenius rule with an activation energy of 4 kJ/mol, while that calculated for the maltene zero-shear viscosity  $\eta_{0,m}$  was 120 kJ/mol.



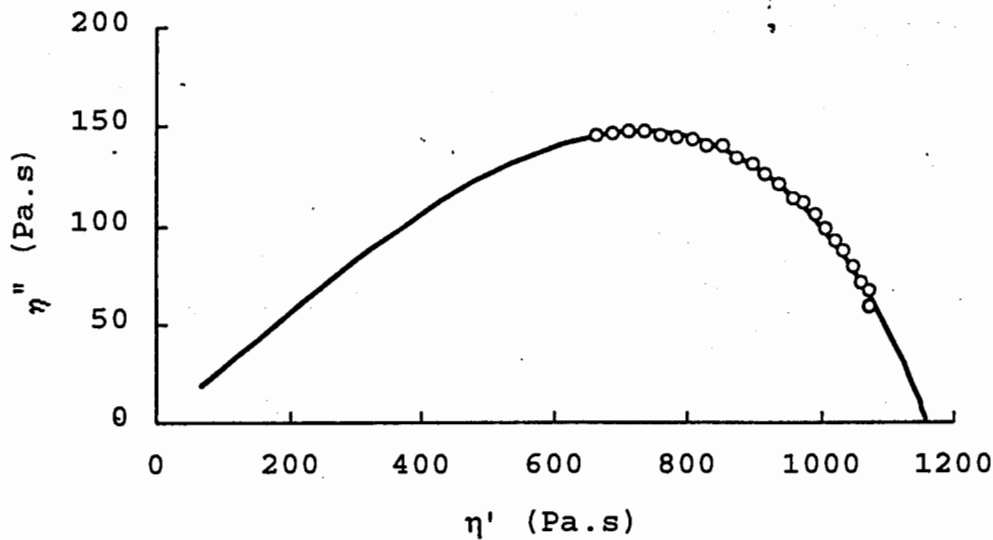
**Figure 2** : reduced viscosity ( $\eta_0/\eta_{0,m}$ ) versus reduced solid fraction ( $Kx_{asph}/\phi_m$ ) for bitumens A1 (solid squares), A2 (open diamonds), A3 (solid triangles) and A4 (open circles). The bold line corresponds to a Roscoe-Brinkman law (equation 1).

It should be noted that direct measurements of  $\eta_{0,m}$  are not needed since it can be calculated using equation 1, providing high temperature viscosity data and asphaltene contents are available for several grades of bitumen from the same crude source.

At intermediate temperatures (between 10 and 75°C), viscoelastic effects appear ( $\alpha$ -relaxation). As shown in Figure 3, the complex viscosity versus frequency follows the phenomenological law proposed by Havriliak and Negami (1966) to model the dielectrical relaxation of many polymers :

$$\eta^*(\omega) = \eta_0 [1 + (j\omega\tau_\alpha)^\alpha]^{-\beta} \quad (2)$$

where  $\eta_0$  is the zero-shear viscosity as calculated by equation 1,  $\omega$  is the testing frequency,  $j^2 = -1$ ,  $\tau_\alpha$ , the high temperature mean relaxation time and  $\alpha$ ,  $\beta$ , two exponents with  $0 < \alpha$  and  $\beta < 1$ . Using equation 2, four parameters can be extracted from the frequency sweep performed at each temperature.



**Figure 3** : Cole-Cole plot ( $\eta''$  versus  $\eta'$ ) for bitumen A2 at 55°C. The bold line corresponds to the Havriliak-Negami law (equation 2) with  $\eta_0 = 1.16$  kPa.s,  $\tau_\alpha = 0.12$  s,  $\alpha = 0.48$  and  $\beta = 0.36$ .

Colloids are known to consist in brownian particles dispersed in a fluid. Investigations of their rheological behavior revealed non-Newtonian effects in the vicinity of the characteristic time for brownian motion, which is given by the Stokes-Einstein formula (Krieger, 1972 - Imhof et al., 1994) :

$$\tau_\alpha = \frac{6\pi\eta_0 K a_0^3}{k_B T} \quad (3)$$

where  $a_0$  is the asphaltene core size (measured by SAXS),  $k_B T$  is the thermal energy and other symbols as above.

The value of  $\phi_m$  was taken as 0.64, typical of monodispersed colloids (Krieger, 1972). Figure 4 shows the correlation between calculated and measured relaxation times : equation 3 holds for the  $\alpha$ -relaxation, indicating that the low frequency Newtonian behavior corresponds to brownian asphaltene particles, whereas the high frequency viscoelasticity arises when the dispersed particles are not brownian anymore. Unlike previously postulated by Nellensteyn (1923) and Pfeiffer and Saal (1939), the high temperature relaxation is not due to a gel structure but is rather due to the brownian motion of the asphaltene particles.

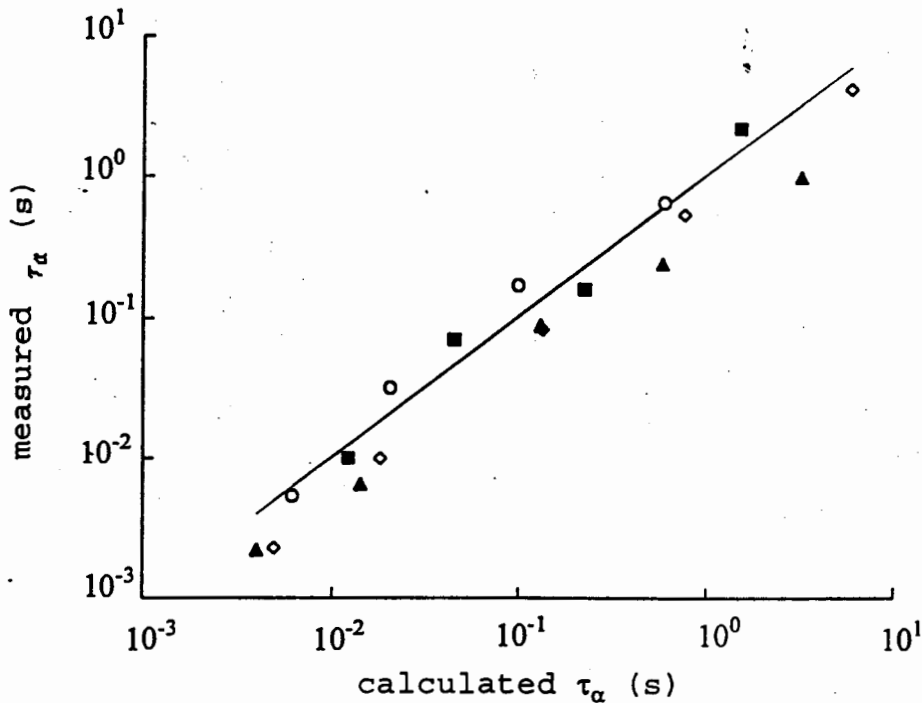


Figure 4 : Measured versus calculated high temperature relaxation times for bitumens A1 (solid squares), A2 (open diamonds), A3 (solid triangles) and A4 (open circles). The line corresponds to equality.

#### Low Temperature Rheology

At low temperatures, vitrification of the matrix occurs and the material reaches the glassy plateau (elastic behavior). The complex modulus versus frequency curve can be modelled using the Christensen-Anderson equations (1992) :



$$G^*(\omega) = G_g \left\{ 1 + \left[ \omega \tau_\beta \right]^{-\frac{\log 2}{R}} \right\}^{-\frac{R}{\log 2}} \quad (4a)$$

$$\delta(\omega) = \frac{\pi}{2} \left\{ 1 + \left[ \omega \tau_\beta \right]^{-\frac{\log 2}{R}} \right\}^{-1} \quad (4b)$$

with  $\tau_\beta$ , the low temperature relaxation time,  $G_g$ , the glassy modulus and  $R$ , the so-called rheological index. Following Van der Poel (1954), Ramond-Such (1990) and Christensen-Anderson (1992), the glassy moduli were considered to be constant regardless of bitumen composition, (Table 1).

The mean relaxation time was found to follow a WLF law with coefficients  $C_1 = -21.3$  et  $C_2 = 98^\circ$  at  $T_\beta$  (Williams-Landel-Ferry, 1955).  $T_\beta$  was highly correlated to  $T_g$  as measured by DSC with a relaxation time  $\tau_\beta$  at  $T_g$  equal to 1,000 s (Table 1).

The rheological indices were found to be proportional to the asphaltene content :

$$R = 0.071x_{asph} + 0.64 \quad (5)$$

On a physical standpoint, it would be better to correlate  $R$  with the total solid fraction  $Kx_{asph}$ . However and unfortunately, direct measurements of this parameter are not available at the present time. So, only the asphaltene content was used instead. If materials from different crude sources were to be compared, it would be better to use  $Kx_{asph}$  at a reference temperature (room temperature, for example) instead of  $x_{asph}$ , so that differences in solvation parameters would be accounted for.

## CONCLUSION

Bitumen is believed to be a dispersion of asphaltene particles peptized by the resins. Due to a thermoreversible equilibrium, a solid phase with temperature dependent volume fraction exists within the maltene liquid phase.

The rheological consequences were studied leading to the development of a bimodal model combining a Roscoe-Brinkman viscosity law to a Havriliak-Negami equation at high temperatures and an Anderson model at low temperatures. The high temperature relaxation is associated to the brownian motion of the asphaltene particles, while the low temperature

relaxation is due to the vitrification of the maltenes. The structure parameters needed to predict bitumen viscoelastic behavior are the asphaltene content, the solvation parameter, the asphaltene core size and the glass transition temperature.

The relation between the two models needs to be further investigated. It is nevertheless a good basis for future work on paraffinic and polymer-modified bitumens.

### Acknowledgement

Part of the tests presented in this paper have been performed at KOCH Materials Laboratory in Terre Haute, IN. So, we would like to thank the KOCH people for their kind hospitality, especially G. N. King, M. L. Hines and Pr. D. L. Dekker at Rose-Hulman Institute of Technology. Also, we are grateful to G. Vigier at GEMPPM, INSA Lyon, for running the SAXS experiments.

### References

- Brinkman H. C., "The viscosity of concentrated suspensions and solutions", *J. Chem. Phys.*, 20, p. 571 (1952).
- Christensen D. W. and D. A. Anderson, "Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements", *J. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 61, pp. 67-98 (1992).
- Claudy P., J.-M. Létouffé, G. N. King, J.-P. Planche and B. Brûlé, "Characterization of paving asphalts by differential scanning calorimetry", *Fuel Sci. Techn. Int.*, 9, pp. 71-92 (1991).
- Dickinson E. J. and H. P. Witt, "The dynamic shear modulus of paving asphalts as a function of frequency", *Trans. Soc. Rheol.*, 18, pp. 591-606 (1974).
- Dobson G. R., "The dynamic mechanical properties of bitumen", *J. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 38, pp. 123-135 (1969).
- Havriliak S. and S. Negami, "A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems", *J. Polym. Sci. - Part C*, 14, pp. 99-117 (1966).
- Imhof A., A. Van Blaaderen, G. Maret et al., "A comparison between the long-time self-diffusion and low shear viscosity of concentrated dispersions of charged colloidal silica spheres", *J. Chem. Phys.*, 100, pp. 2170-2181 (1994).

- Jongepier R. and B. Kuilman, "Characteristics of the rheology of bitumens", *J. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 38, pp. 98-122 (1969).
- Krieger I. M., "Rheology of monodisperse latices", *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 3, pp. 111-136 (1972).
- Lesueur D., *Propriétés Mécaniques des Liants Routiers - Relations Structure/Propriétés*, Ph. D. Thesis : INSA Lyon (1996).
- Lesueur D., J.-F. Gérard, P. Claudy et al., "A structure-related model to describe asphalt viscoelastic properties", *J. Rheol.*, 40, pp. 813-836 (1996).
- Metzner A. B., "Rheology of suspensions in polymeric liquids", *J. Rheol.*, 29, pp. 739-775 (1985).
- Nellensteyn F. J., *Bereiding en Constitutie van Asphalt*, Ph. D. Thesis : Delft (1923).
- Pfeiffer J. H. and R. N. J. Saal, "Asphaltic bitumen as colloid systems", *J. Phys. Chem.*, 43, pp. 139-149 (1939).
- Ramond G. and C. Such, "Bitumes et bitumes modifiés - Relations structures, propriétés, composition", *Bull. Liaison LCPC*, 168, pp. 65-87 (1990).
- Roscoe R., "The viscosity of suspensions of rigid spheres", *Brit. J. Appl. Phys.*, 3, pp. 267-269 (1952).
- Saal R. N. J. and J. W. A. Labout, "Rheological properties of asphaltic bitumens", *J. Phys. Chem.*, 44, pp. 149-165 (1940).
- Sawatzky H., B. Farnand, J. Houde Jr. and I. Clelland, "Temperature dependence of complexation processes in asphalt and relevance to rheological temperature susceptibility", *Proceedings ACS Symposium on Chemistry of Asphalt and Asphalt-Aggregate Mixes*, pp. 1427-1436 (Washington, D.C., 1992).
- Storm D. A., E. Y. Sheu, R. J. Barresi and M. M. Detar, "Colloidal properties of asphaltenes in vacuum residue", *Proceedings Chemistry of Bitumen*, 2, pp. 813-841 (Rome, 1991).
- Storm D. A., R. J. Barresi and E. Y. Sheu, "Rheological study of Ratawi vacuum residue in the 298-673 K temperature range", *Energy and Fuels*, 9, pp. 168-176 (1995).
- Van Der Poel C., "A general system describing the viscoelastic properties of bitumens and its relation to routine test data", *J. Appl. Chem.*, 4, pp. 221-236 (1954).
- Williams M. L., R. F. Landel and J. D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids", *J. Am. Chem. Soc.*, 77, pp. 3701-3707 (1955).

## RHEOLOGICAL CHARACTERISATION OF BITUMEN - EVA BINDERS

A. DURAND<sup>(1,2)</sup>, O. SUTTON<sup>(2)</sup>, J. MOREL<sup>(3)</sup>, G. MULLER<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> URA 500 (CNRS) Université de Rouen 76821 Mt St Aignan Cedex

<sup>(2)</sup> Mobil oil française, Centre de Recherche, BP 37, 76330 ND de Gravenchon

<sup>(3)</sup> Université du Havre, 76600 Le Havre

### Abstract:

Adding polymer to bitumen has become more and more common with a view to achieving better performance in road applications. In order to find a new way of selecting bitumen for the manufacturing of bitumen - EVA binders, two different kinds of rheological tests are carried out : oscillatory rheology (DSR Bohlin) and tensile strength measurements (Instron) for bitumens from various origin. A relationship between the bitumen composition and the rheological properties is established, therefore leading to a better monitoring of bitumen selection.

### Résumé:

L'ajout de polymère au bitume permet d'obtenir de meilleures performances du liant en application routière. En vue de trouver un nouveau moyen de sélectionner les bitumes pour la fabrication de mélanges bitume - EVA, deux tests rhéologiques différents ont été effectués sur des bitumes d'origine variée : un test de rhéologie oscillatoire (DSR Bohlin) et un test de traction directe (Instron). Les résultats obtenus mettent en évidence la relation directe existant entre la composition du bitume et les propriétés rhéologiques du liant conduisant ainsi à améliorer la sélection des bitumes.

### INTRODUCTION

Bitumen is a heavy product from the petroleum distillation. The manufacturing process depends on the composition of the base crude. Bitumens from heavy crudes can be made directly after the atmospheric distillation tower and the vacuum distillation tower, whereas bitumens from lighter crudes have also to go through additional units such as a desasphalting unit and/or an air blowing unit adjusted in order to obtain the appropriate paving bitumen grades.

### Key words:

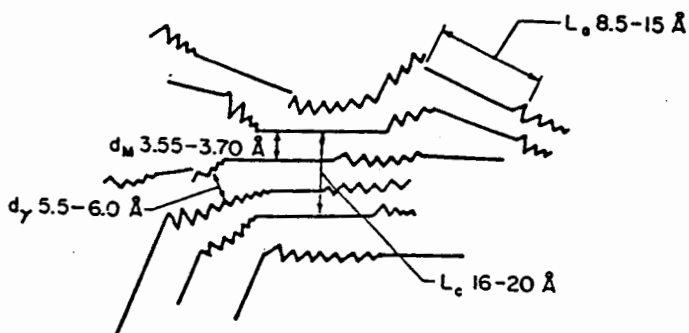
Ethylene and vinyl acetate copolymers - Bitumen - Thin film chromatography - Tensile strength rheology - Oscillatory rheology

Bitumen is a very complex mixture composed of four components constituting a "chemical continuum": saturated oils, aromatic oils, resins and asphaltenes which are separated by means of thin film chromatography.

Another technic consists in separating the asphaltenes from the maltenes first by n-heptane precipitation and then the maltenes into three components : saturated oils, aromatic oils and resins by means of thin film chromatography (Ramond, Such (1)).

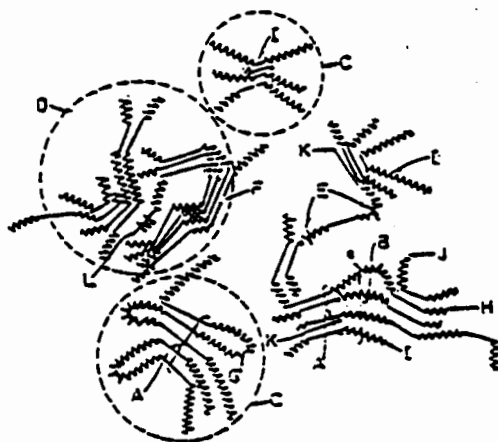
Many references exist on bitumen structure. Among them, Yen considers the way asphaltenes molecules associate in microstructure and macrostructure. The microstructure is represented by several layers connected by  $\pi$  bonds as shown below: (2).

**Figure 1** : Microstructure of asphaltenes (Yen, (2))



Asphaltene particles can also join together to constitute a macrostructure peptised by resins in an oil based medium : (3).

**Figure 2** : Macrostructure of asphaltenes (Dickie and Yen, (3))



The bitumen composition determined by thin film chromatography will depend on the crude origin (North Sea, Middle East and Central America) and the manufacturing process, both influencing on the bitumen properties. Moreover, the addition of polymer into bitumen - in our case a copolymer of ethylene and vinyl acetate - will modify the equilibrium of the colloidal structure and therefore the rheological properties of the polymer modified bitumen (PmB). Loeber et al. (4) and (5) have shown that atomic force-, electronic- and fluorescence microscopies allow to observe the binder structure depending on the bitumen composition and also the changes in structure occurring with the addition of polymer.

The addition of polymer improves both low and high temperatures properties of bitumen. At low temperatures, the material is less rigid and less crackings occur and at high temperatures, the binder shows a better resistance against creep and rutting, as described in the following text.

## MATERIALS AND METHODS

Three different bitumens of the same penetration grade (70/100) from various crude origin and characterized by different colloidal indices (Iatroscan chromatography), are selected for this study. The quantity of polymer EVA added to the bitumen ranges from 3% to 15% wt. The pure bitumens are mixed with polymer at 180°C for 3 hours to form an homogeneous binder.

The aim of **Iatroscan Thin Film Chromatography** is to separate the different constituents of bitumen by a succession of elutions in solvents of increasing polarity followed by a flame ionisation detection. The amount of the different components can then be measured and the colloidal index calculated as follows :

$$CI = \text{Colloidal Index} = \frac{\text{flocculated constituents}}{\text{dispersed constituents}} = \frac{\text{Saturates} + \text{Asphaltenes}}{\text{Aromatics} + \text{Resins}}$$

This ratio is considered as being the compositional criterion for our study. The different bitumens will be referred to as the value of their colloidal indices.

**Tensile strength experiments** are carried out with an Instron apparatus. Dumb shape samples are elongated at a given temperature and a selected elongation speed. The different tests are undertaken at 5°C and 250 mm/min up to 400 % maximum elongation. The stress applied and the resulting strain measured are recorded for the different modified bitumens. The maximum elongation and the maximum stress obtained are reported as well as the cohesion energy given by the area under the curve stress vs strain.

In addition to the tensile strength measurements, the PmBs rheological characteristics are assessed by means of **oscillation stress measurements**. The oscillation tests are carried out using a Bohlin rheometer with a parallel plate geometry (20 mm diameter and 1 mm gap). The sample is immersed in a liquid for temperature control. The temperature of the tests is set between 0°C and 60°C and the frequency ranges from 0.01 Hz to 10 Hz.

The liquid is heated up to 90°C ; the sample, previously heated up to 150°C, is poured on the lower plate and the surplus is removed. Then the liquid is cooled down at 1°C/min from 90°C to the test temperature.

Before any experiment, a stress sweep has to be carried out in order to determine the region of linear response of the material. Oscillatory shear stress can then be applied for different frequencies at a given temperature and the resulting sinusoidal strain measured.

## RESULTS AND DISCUSSION:

### Thin Film Chromatography

*Table 1* gives the composition of the three bitumens A, B and C. The main component is the aromatic oils. Bitumen C comes out with the greatest asphaltene concentration - highest CI - , bitumen A the smallest asphaltene concentration whereas bitumen B is intermediate.

As far as resins are concerned, the greatest amount is obtained with bitumen A thus giving the smallest CI. The colloidal index is representative of the colloidal behaviour of the bitumen and a smaller CI means that the asphaltenes are more peptised in the oil based medium.

*Table 1* : Bitumens composition

	Saturated Oils	Aromatic Oils	Resins	Asphaltenes	Colloidal Index
Bitumen A	5 %	59.5 %	25 %	10.5 %	0.18
Bitumen B	4.5 %	67 %	13.5 %	15 %	0.24
Bitumen C	9 %	52 %	18.5 %	20.5 %	0.42

### Tensile strength rheology

*Table 2* gives all the measured values on the selected bitumen mixtures with EVA polymer at 7% and 15% at 5°C and 250 mm/min.

These results show the great influence of the composition on the tensile strength measurements, representative of the PmB's cohesiveness. Cohesion can be expressed as the energy required to elongate the binder until breakage occurs. Irrespective of the bitumen considered, the cohesion energy increases with the concentration of polymer in the binder. Therefore, the amount of polymer has to be adjusted to reach a sufficient cohesion level required for PmBs. The binders cohesion depends on the bitumen's origin and therefore of its colloidal index and increases from C < B < A for a same amount of polymer. This corresponds to an increase of the cohesion energy when the colloidal index of the bitumen decreases.

Table 2 : Tensile strength measurements

Binder with polymer EVA	Maximum elongation (%)	Maximum stress (MPa)	Cohesion Energy at break (J)
A + 7 %	> 400	2.8	> 2.8
A + 15 %	> 400	1.6	> 3.3
B + 7 %	180	1.6	1
B + 15 %	> 400	0.9	> 1.5
C + 7 %	10	1.4	< 0.1
C + 15 %	> 400	0.8	> 1.3

The curves shown on *Figures 3 and 4* represent the stress against strain for bitumens A, B and C with respectively 7 % EVA and 15 % EVA at 5°C and for an elongation of 250 mm/min.

Figure 3 : Tensile strength measurements, bitumen + 7 % EVA, 5°C, 250 mm/min

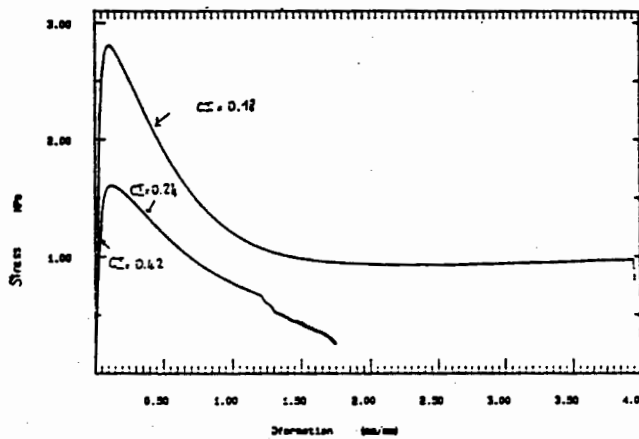
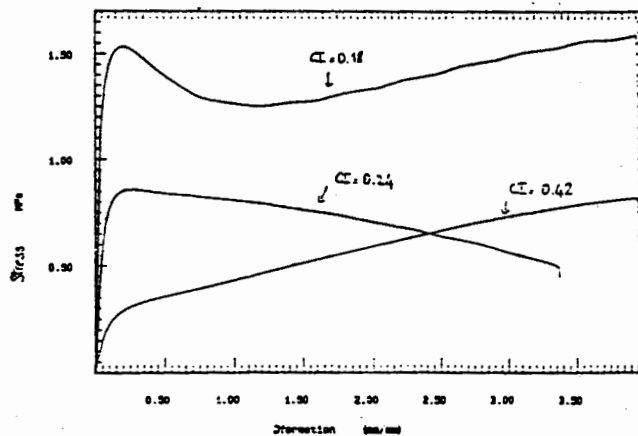


Figure 4 : Tensile strength measurements, bitumen + 15 % EVA, 5°C, 250 mm/min





## Oscillatory rheology

The oscillation tests enable the calculation of the complex modulus  $G^*$ , the storage modulus  $G'$ , the loss modulus  $G''$ , the phase angle and the viscosity. This study will focus on the properties at low and high temperatures.

### • Properties at low temperatures

#### \* Pure bitumens

The Black representation ( $\log G^*$  vs phase angle) enables to show the binder characteristics for all the different temperatures and frequencies screened.

For pure bitumen a single curve is obtained expressing a time - temperature equivalence (*Figure 5*). This enables us to draw a master curve of  $G'$  and  $G''$  at a given temperature (in our case  $20^\circ\text{C}$ ) using shifting factors  $a_T$ . The rheological characteristics can then be extended to a very wide frequency range. It can be considered that these shifting factors follow an Arrhenius law over the temperature range studied (*Durand (6)*).

As frequency increases on the master curve,  $G''$  passes through a maximum, characteristic of a glass transition occurring in the maltenes (*Claudy et al. (7)*). The criterion retained here is the frequency at which this maximum occurs. *Table 3* gives the values of frequencies for the maximum of  $G''$  for bitumens A, B and C. For a given temperature, the higher the CI, the higher the frequency for the maximum of  $G''$ .

*Table 3* : Frequencies for the maximum of  $G''$  ( $G''$  vs frequency)  $T^\circ = 20^\circ\text{C}$

Bitumens	CI	Frequency (Hz)
A	0.18	6
B	0.24	8
C	0.42	20

As temperature increases, the frequency corresponding to the maximum of  $G''$  increases for a given CI. Thus, for a given frequency, the lowest glass transition temperature is obtained for a bitumen with the greatest CI.

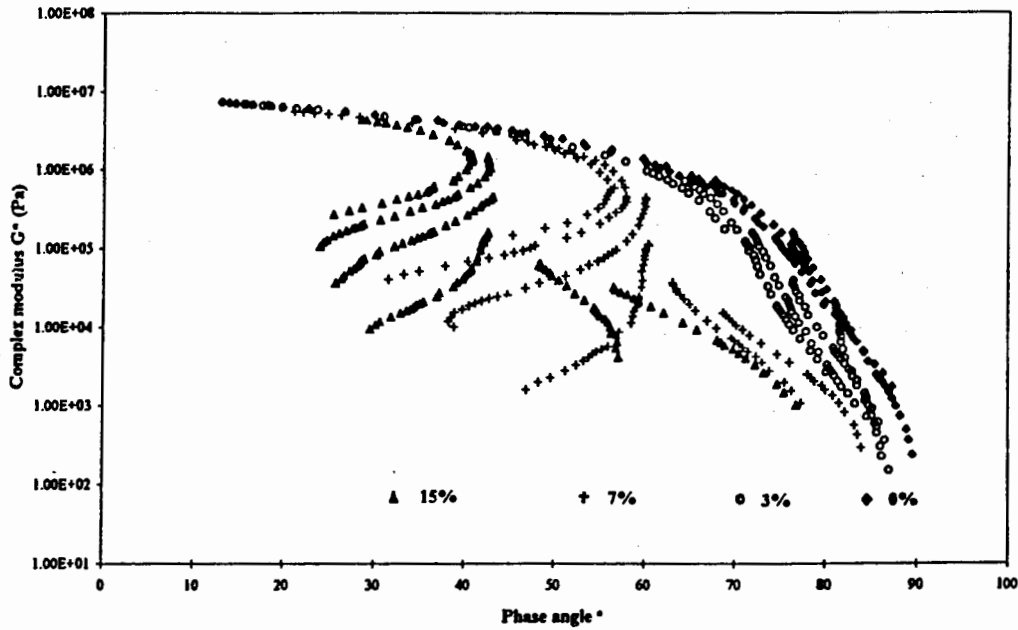
#### \* Polymer modified bitumens

For modified bitumens the Black representation no longer shows a time - temperature equivalence : different curves are recorded for different temperatures, representative of a change in structure due to a gradual fusion of the polymer (*Figure 5*).

Regardless of the origin of the bitumen, once a critical amount of polymer is reached, a new phenomenon characteristic of the polymer is observed. For a given temperature, as the loading time increases or frequency decreases, the phase angle passes through a maximum, characteristic of a glass transition due to the polymer dispersed in the maltenes.

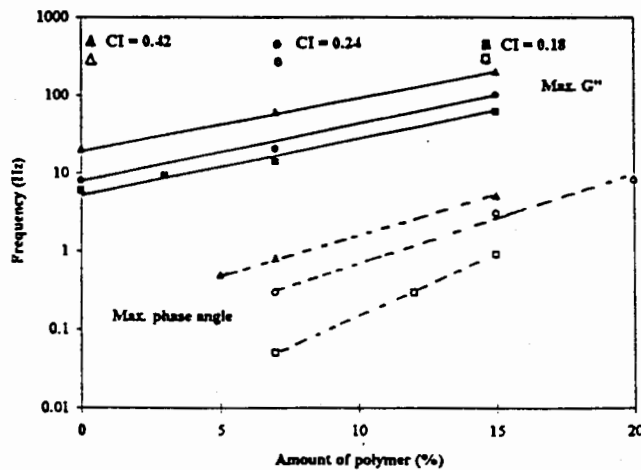
However, as the fusion of the polymer progresses, the behaviour of the PmBs tends towards a classical viscoelastic model : the phase angle increases with loading time and the curves tend to overlap.

**Figure 5** : Black representation of pure and modified bitumens (3, 7 and 15% EVA, CI = 0.42)



The maximum phase angle can be related to the maximum of  $G''$ . If the maximum phase angle only appears for bitumens sufficiently modified, as regards the maximum of  $G''$ , it can always be observed. It should be noted that a difference exists between the two frequencies corresponding to the maxima, at a given temperature. However the trend remains the same : the frequency corresponding to the maximum of  $G''$  being always higher than the one corresponding to the maximum phase angle (*Figure 6*). As far as the bitumen composition is concerned, the greater the colloidal index, the lower the maximum phase angle and the higher the corresponding frequency at a given temperature.

**Figure 6** : Frequencies corresponding to the maximums of  $G''$  and phase angle at 20°C depending on the bitumen composition and on the amount of polymer added



For a given frequency, the higher the colloidal index, the lower the temperature for the maximum phase angle. Indeed, as the temperature increases, the frequency corresponding to the maximum phase angle increases at the same time. The glass transition temperature is then lower for a bitumen of higher colloidal index, thus imparting better low temperature properties, less crackings for binders made with bitumens of high colloidal indices.

The following *table 4* compares the differences in temperature for the maxima of  $G''$  and phase angle at 1.5 Hz in the case of PMBs with 15 % EVA.

*Table 4* : Temperatures corresponding to the maximum of phase angle and  $G''$  at 1.5 Hz depending on the bitumen composition

Colloidal index	Maximum phase angle (°)	Temperature for max phase angle (°C)	Maximum $G''$ (MPa)	Temperature for max $G''$ (°C)
0.18	41.8	14.3	2.03	2.7
0.24	45.6	17.0	2.09	5.7
0.42	49.7	21.6	2.14	8.0

• **Properties at high temperatures**

At high temperatures, a better rutting resistance is obtained for a material with

\* *high complex modulus  $G^*$* , the binder is more rigid and less deformations occur

\* *low phase angles*, the binder is more elastic and the material recovers more easily after deformation.

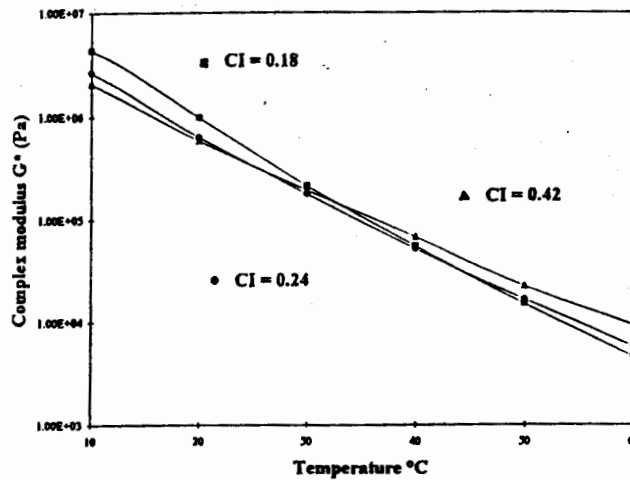
A criterion for bitumen selection at high temperatures, stemming from the Strategic Highway Research Program (SHRP) takes into account these two points :

the temperature at which  $\frac{G^*}{\sin \delta}$  is equal to 1 kPa at 1.5 Hz represents the upper limit of use.

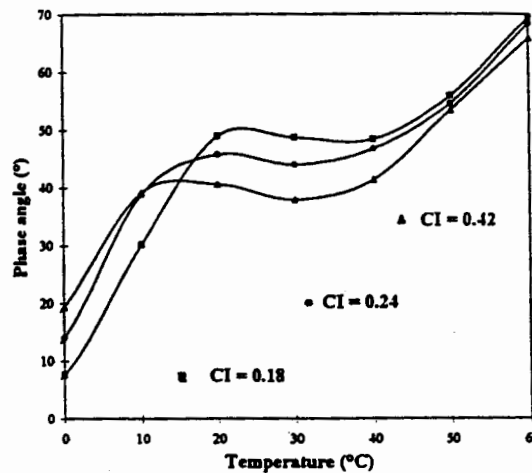
\* Influence of the bitumen composition

Isochrone curves are drawn for the complex modulus and the phase angle at a frequency of 1.5 Hz for the three different bitumens mixed with 15 % EVA (*Figures 7 and 8*). These curves show at high temperatures, a higher complex modulus and at the same time a lower phase angle for binders made with bitumens of high colloidal indices. Taken as a whole, it corresponds to a lower thermal susceptibility for bitumens with high colloidal indices. If the SHRP criterion is considered,  $\frac{G^*}{\sin \delta}$  will be equal to 1kPa at higher temperatures for bitumens of high colloidal indices, the binder is likely to behave better against permanent deformation and thus this ensures a better prevention against pavement rutting (**Durand (8)**).

**Figure 7 :** Isochrone curve of  $G^*$  at 1.5 Hz for binders with 15 % EVA depending on the bitumen composition



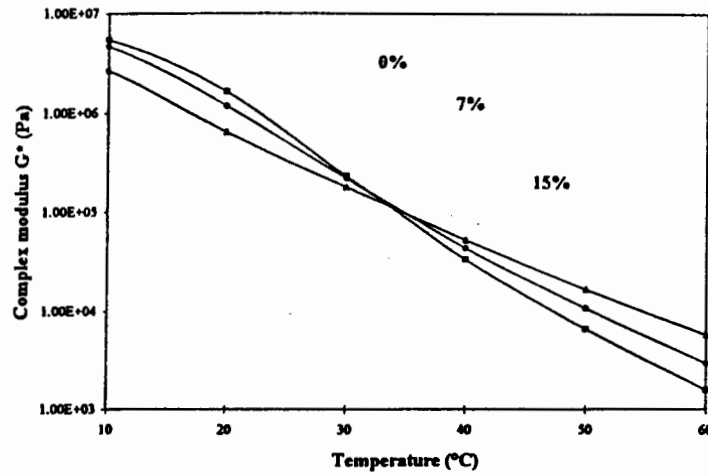
**Figure 8 :** Isochrone curve of the phase angle at 1.5 Hz for binders with 15 % of EVA depending on the bitumen composition



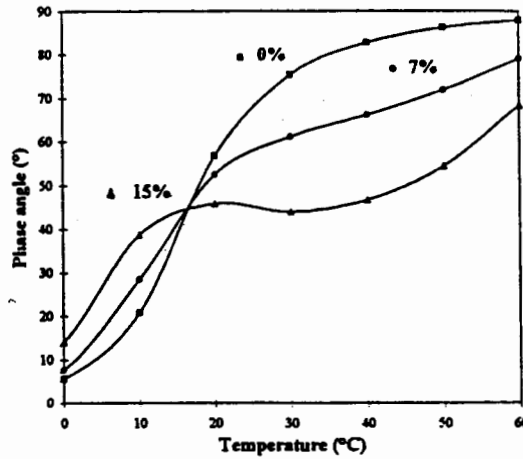
**\* Influence of the polymer**

Isochrone curves with pure bitumen and different amounts of polymer are drawn at 1.5 Hz for the bitumens A, B and C. *Figures 9 and 10* show isochrone curves of  $G^*$  and the phase angle for bitumen B (CI = 0.24). The other bitumens behave in the same way (Durand, (8)). As the amount of polymer increases the thermal susceptibility of the binder decreases, therefore, at high temperatures,  $G^*$  is higher for a greater content of EVA polymer and the phase angle is at the same time lower. The SHRP criterion at high temperatures shows an increase of the upper limit temperature with the addition of EVA polymer : the addition of polymer improves the rutting resistance of the material.

*Figure 9* : Isochrone curve of  $G^*$  at 1.5 Hz for a bitumen with a CI = 0.24 depending on the amount of EVA added



*Figure 10* : Isochrone curve of phase angle at 1.5 Hz for a bitumen with a CI = 0.24 depending on the amount of EVA added



**CONCLUSION :**

Oscillatory rheology enables to conclude that either at high or low temperatures, high colloidal indices bitumens, being modified or not; present better properties : the addition of polymer leads to an enhanced modification.

For equal oscillatory rheology performance, their use allows then to decrease the amount of polymer added, which is very interesting from the economical point of view.

As far as the tensile strength measurements are concerned, the best behaviour is obtained for low colloidal indices bitumens.

They indeed show a greater resistance to deformation and an enhanced ductility, thus leading to a higher cohesion energy. This is fundamental to ensure sufficient cohesiveness of hot mixes. In conclusion, high colloidal indices bitumens possess a low cohesivity but tend to be highly modified by the addition of polymer. On the contrary, low colloidal indices bitumens possess a high cohesivity but are less modified by the addition of polymer. Ideal bitumens for the manufacture of PmBs are then intermediate colloidal indices bitumens, result of a compromise between two crucial properties.

Further studies will be carried out to assess the impact of bitumen/PmB composition on hot mixes performance. This complementary work should valid this binder selection approach.

#### ACKNOWLEDGMENTS :

The authors are indebted to Mobil Oil Française and Région Haute Normandie for the financial support of this study.

#### REFERENCES:

- (1) Ramond G. and Such C. "Bitumes et bitumes modifiés - Relations structures, propriétés, composition", Bull. liaison Labo P. et Ch. 168, 65, ref. 3485 (1990)
- (2) Yen T.F., Erdman J.G. and Pollack S.S. "Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by x-ray diffraction" Anal. Chem., 33 (11), 1587-94, (1961)
- (3) Dickie J.P. and Yen T.F. "Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods" Anal. Chem., 39 (14), 1847-52, (1967)
- (4) Loeber L., Durand A., Muller G., Morel J., Sutton O. and Bargiacchi M. "New investigations on the mechanism of polymer - bitumen interaction and their practical application for binder formulation" Eurobitume, Eurasphalt Congress Strasbourg (May 1996)
- (5) Loeber L., Sutton O., Morel J., Valleton J.-M. and Muller G. "New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy" Journal of Microscopy, Vol.182, Pt 1, pp 32-39 (April 1996)
- (6) Durand A. Rapport interne MOBIL/CNRS (Dec. 1995)
- (7) Claudy P., Létoffé J.-M., King G.N., Brûlé B. and Planche J.-P. "Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle" Bull. liaison Labo P. et Ch. 165 ref 3445 (janv.-févr. 1990)
- (8) Durand A. Rapport interne MOBIL/CNRS (Mai 1996)

## VALIDATION D'UN ANALYSEUR DE TEXTURE POUR LA CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES POUDRES.

P. Carmona\*\*, P. Michaud\*, J.F. Cordoliani\*\*, D. Chulia\*\*\*, F. Rodriguez\*.

\* : Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques, Toulouse III.

\*\* : Laboratoires UPSA, rue du Docteur BRU, 47000 AGEN.

\*\*\* : Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté de Pharmacie, Limoges.

### RESUME :

L'objectif de cette étude a été l'élaboration d'une méthodologie propre à mettre en évidence quelques caractéristiques rhéologiques de poudres à usage pharmaceutique et de permettre leur différenciation à l'aide d'un analyseur de texture.

En un premier temps, les études ont porté sur des poudres utilisées comme substances auxiliaires pour la fabrication des comprimés, tels que lactose et celluloses microcristallines.

Des essais de fluage ont permis de différencier le comportement de ces poudres dès les plus basses contraintes.

### ABSTRACT :

The aim of this study was the elaboration of a methodology allowing to display some rheological characteristics of pharmaceutical powders and to achieve their differentiation by the mean of a texture analyser.

Initially, the studies were carried out on some powders used as auxiliary substances for making tablets, such as lactose and microcrystallin celluloses.

Creep tests allowed to characterize the specific behaviours of these powders under the low stresses.

### I) INTRODUCTION :

L'industrie pharmaceutique est confrontée à certains problèmes de transposition lors de la fabrication des formes solides (poudres, granulés, comprimés,...). En effet, une formulation satisfaisante au stade du développement, peut très bien ne pas être adaptée aux conditions de fabrication industrielle. L'origine de ces problèmes est souvent reliée aux caractéristiques physiques (telles que la surface spécifique, la granulométrie,... (1)) des matières premières. En effet, chaque substance bien que conforme aux spécifications de la Pharmacopée (2), donc de qualité pharmaceutique « apparemment » identique, peut présenter des différences parmi les divers fournisseurs, ou varier d'un lot à l'autre chez un même fournisseur.

Pour ces raisons, des études rhéologiques et mécaniques sur ces poudres se développent de plus en plus fréquemment, en complément des méthodes préconisées par la Pharmacopée (2), qui prévoit des mesures d'écoulement, de granulométrie, de densité apparente, insuffisantes à elles seules pour décrire tous les aspects d'une poudre. Ces études sont réalisées la plupart du temps sur des presses alternatives instrumentées (en force et en déplacement). Le but recherché est d'étudier le comportement des substances auxiliaires, et

### Mots clés :

méthodologie, analyseur de texture, fluage, poudres, caractérisation.

de mettre en évidence les « comportements critiques » permettant de les différencier.

L'originalité de notre démarche réside dans l'emploi d'un analyseur de texture conçu à l'origine pour des études de pénétrométrie dans l'industrie agro-alimentaire ou pétrolière par exemple. Cet appareil suppose une étude du comportement des poudres dans une zone de contrainte (de l'ordre de 100 kg/cm<sup>2</sup>), habituellement inexplorée par les presses classiques (qui travaillent dans une zone de contraintes comprises entre 500 et 3000 kg/cm<sup>2</sup>) avec l'avantage d'une mise en œuvre facile, rapide et consommant peu de produit.

Les objectifs de cette étude sont donc :

- mise au point d'une méthodologie d'étude des poudres à l'aide d'un analyseur de texture.
- recherche de caractéristiques rhéologiques de poudres pertinentes et discriminantes.
- compréhension des mécanismes impliqués dans la densification.

## II) MATERIEL ET METHODE :

Le principe de la mesure consiste en une densification uniaxiale d'un échantillon de poudre réparti dans une matrice. On enregistre en fonction de la force, le déplacement du poinçon dans le lit de poudre.

L'appareillage comprend deux parties.

### 1) L'analyseur de texture :

L'analyseur de texture utilisé est un appareil de marque STABLE MICRO SYSTEM-RHEO, modèle TA-XT2. Les caractéristiques de fonctionnement de l'appareil sont résumées dans le tableau 1.

Force	25000 gf max. à + ou - 5 gf.
Vitesse	0,1 à 10 mm/s
Déplacement	> 200 mm à +/- 0,01 mm
Durée	selon le protocole choisi
Période d'Echantillonnage	50 à 400 points par seconde
Mode de Sollicitation	Cycles de Charge-Décharge
	Fluage (Maintient de la Force constante)
	Relaxation (Maintient de la Déformation constante)

Tableau 1 : Principales caractéristiques de l'analyseur de texture TA-XT2.

Il est composé d'un support fixe horizontal et plan, muni d'un axe vertical principal fixe. Ce dernier sert de support à un axe horizontal mobile, sur lequel est fixé, parallèlement à l'axe principal, le mobile, un poinçon de presse rotative de 5 mm de diamètre, que nous avons adapté à l'appareillage. Il s'enfonce dans une matrice de presse rotative (pièces appariées), de 25 mm de hauteur, placée sur le socle de l'appareil. La poudre à étudier est disposée dans la matrice.

La méthode de remplissage de la matrice avec la poudre s'effectue par arasage. Cette méthode a été validée par l'étude statistique des masses des « compacts » formés qui ne sont pas statistiquement différentes au sein d'un même groupe de mesures. La méthode statistique utilisée, pour la validation de ces résultats ainsi que les suivants, est une analyse de variance à une voie (ANOVA), complétée par un test de la plus petite différence significative (PPDS), et après avoir vérifié l'homogénéité des variances par un test de Cochran. Les résultats sont donnés à un seuil de signification de 0,5 à 5 % selon les mesures.

La méthode de positionnement de la matrice par rapport au poinçon, a été validée (notamment par rapport aux frottements résiduels).



Cet analyseur de texture permet, outre des cycles charge-décharge (utilisés essentiellement pour les corps pâteux (3,4)), d'effectuer des mesures de fluage et de relaxation. Pour contrôler les déplacements et les mesures de l'analyseur de texture, celui-ci est relié à un pupitre de contrôle et à un micro-ordinateur.

2) Le pupitre de contrôle et le micro-ordinateur :

Le pupitre de contrôle et le micro-ordinateur servent à l'acquisition, au traitement, et à la sauvegarde des données, par l'intermédiaire du logiciel XT-RAD (Stable Micro System).

### III) CHOIX DES POUDRES :

Un des objectifs de l'étude étant de répondre aux problèmes de l'industrie, le choix de poudres d'usage classique en pharmacie s'est rapidement imposé. Les liants les plus couramment utilisées en compression sont les lactoses, et les celluloses microcristallines. Leurs propriétés mécaniques sont largement décrites (1). Nous avons donc choisi d'étudier des excipients de compression directe : un lactose  $\alpha$  monohydraté ( Lactose FAST-FLO \*), ainsi que trois types de celluloses microcristallines différentes (AVICEL PH 101 \*\*, AVICEL PH 102 \*\*\*, et VIVACEL PH 101 \*\*\*\*) (1). Ces produits diffèrent par certaines de leurs propriétés physiques (principalement par leur granulométrie moyenne et leur densité apparente) et par leur qualités d'usage, notamment le comportement sur des presses à comprimer. Tous ces produits sont conformes à la Pharmacopée Française Xème édition (2), et parfaitement identifiés par leur numéro de lot.

Les principales propriétés connues de ces produits, sont résumées dans le tableau 2.

	Temps d'écoulement (s)	Masse volumique apparente (mg/ml)	Aptitude au tassement (ml)	Humidité résiduelle (%). Perte en eau par dessiccation.	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) Méthode B.E.T. (N <sup>2</sup> )
	Ph. Xème	Ph. Xème	Ph. Xème		
Lactose FAST-FLO lot 15 005	4,5	0,66	11	1,97	0,77
AVICEL PH 101 lot 12 154	11,3	0,37	47	5,03	1,15
AVICEL PH 101 lot 12 155	13,4	0,36	50	3,45	1,27
VIVACEL PH 101 lot 920 503	11,4	0,36	58	2,10	1,58
AVICEL PH 102 lot 14 125	9,0	0,50	18	3,32	0,93
AVICEL PH 102 lot 15 495	9,8	0,44	21	3,96	0,86
AVICEL PH 102 lot 14 166	8,0	0,40	16	5,70	1,13

Tableau 2 : Principales propriétés des substances étudiées (1).

\* : distribué par SEPPIC, numéro de lot : 15 005. Lactose obtenu par atomisation.

\*\* : distribué par SEPPIC, numéros de lot : 12 154 , 12 155.

\*\*\* : distribué par SEPPIC, numéros de lot : 14 125 , 14 166 , 15 495.

\*\*\*\* : distribué par RETTENMAIER, numéro de lot : 920 503. Présenté comme équivalent à l'AVICEL PH 101.

Toutes ces analyses sont longues et coûteuses à réaliser, et ne permettent pas toujours de différencier les produits présentés entre eux en termes de comportement. Le choix d'un analyseur de texture, comme méthode rapide, simple et peu onéreuse, peut donc s'avérer judicieux pour différencier ces produits.

#### IV) RESULTATS ET DISCUSSION :

##### 1) Choix des Conditions Opératoires :

Des essais préliminaires ont été effectués sur chacun des quatre types de produits définis plus haut. Le but de ces essais est de définir les meilleures conditions expérimentales. Le critère prioritaire de choix de ces conditions est la reproductibilité des mesures. Chaque produit a donc été soumis à des essais de fluage, et cela dans 3 conditions de lubrification : sans lubrification ; avec lubrification externe (c'est à dire lubrification de la matrice, à l'aide d'huile de vaseline fluide) ; avec lubrification interne (à l'aide d'un agent de lubrification, le stéarate de magnésium mélangé à un taux de 1 %), et quatre conditions de vitesse (0,2 mm/s, 1 mm/s, 5 mm/s, et 10 mm/s).

D'après l'ensemble des résultats, les meilleures conditions expérimentales sont :

- poinçon de 5 mm de diamètre, pour obtenir une contrainte proche de 100 kg/cm<sup>2</sup>,
- lubrification externe (de la matrice), pour s'affranchir au maximum des frottements à la paroi, et permettre une étude la plus fine possible du comportement de la poudre,
- remplissage de la matrice par arasage validé,
- vitesse d'enfoncement 5 mm/s,
- enfoncement jusqu'à une force de 20000 gf,
- fluage fixé à 20000gf pendant 3 s.

Les mesures suivantes seront effectuées dans ces conditions.

##### 2) Modes d'Expression des Résultats :

Six essais consécutifs sur un même produit ont été effectués. A titre d'exemple, les résultats de l'AVICEL PH 101 lot 12155 sont présentés sous forme de trois graphes différents :

- évolution de la force en fonction du temps (Figure 1). Cette représentation des résultats permet de visualiser la phase de consolidation pendant l'enfoncement du poinçon, la période de fluage de 3 secondes, ainsi que la phase de retrait du poinçon. On constate que les six essais sont parfaitement confondus.
- évolution du déplacement en fonction du temps (Figure 2). On peut noter sur cette représentation la distance d'enfoncement du poinçon pour obtenir 20000 g (de l'ordre de 16 mm), l'évolution de la distance d'enfoncement au cours du fluage de 3 secondes, ainsi que la bonne reproductibilité des mesures.
- évolution de la force en fonction du déplacement (Figure 3). Sur cette représentation, on note que la phase de consolidation est bien représentée. En revanche, le fluage n'est pas très visible. On visualise par contre très bien le retour élastique de la poudre. Comme précédemment, les six essais sont confondus, d'où la bonne reproductibilité.

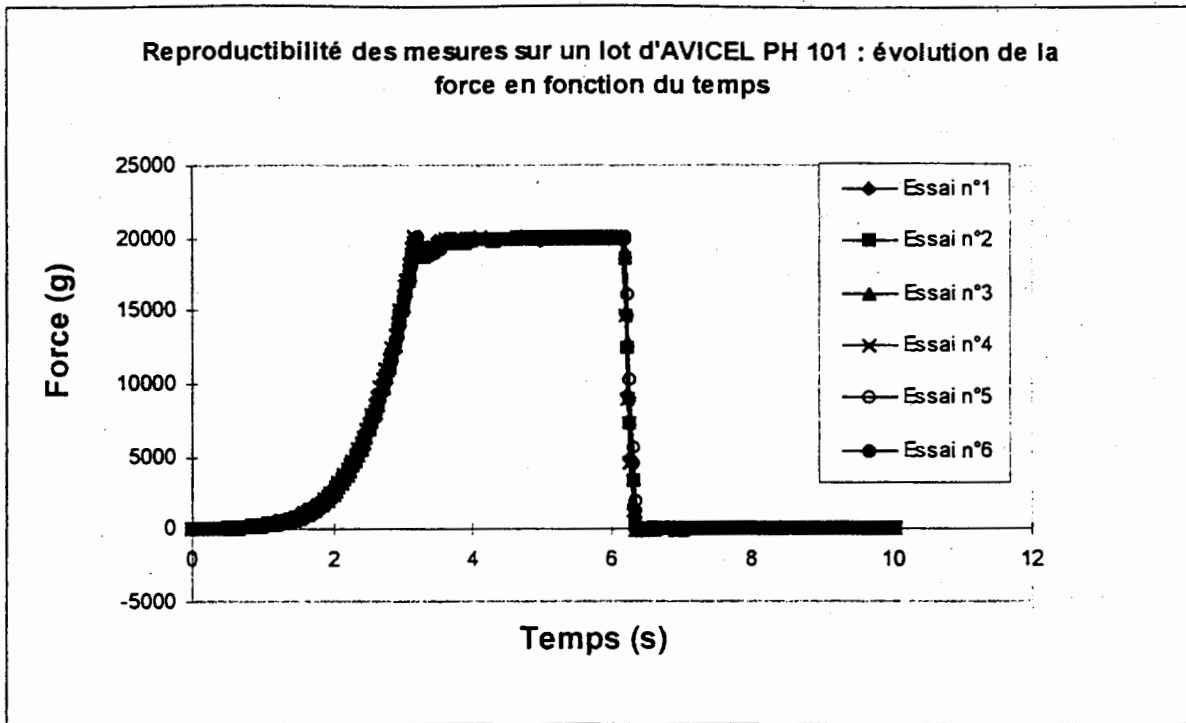


Figure 1 : Evolution de la force en fonction du temps

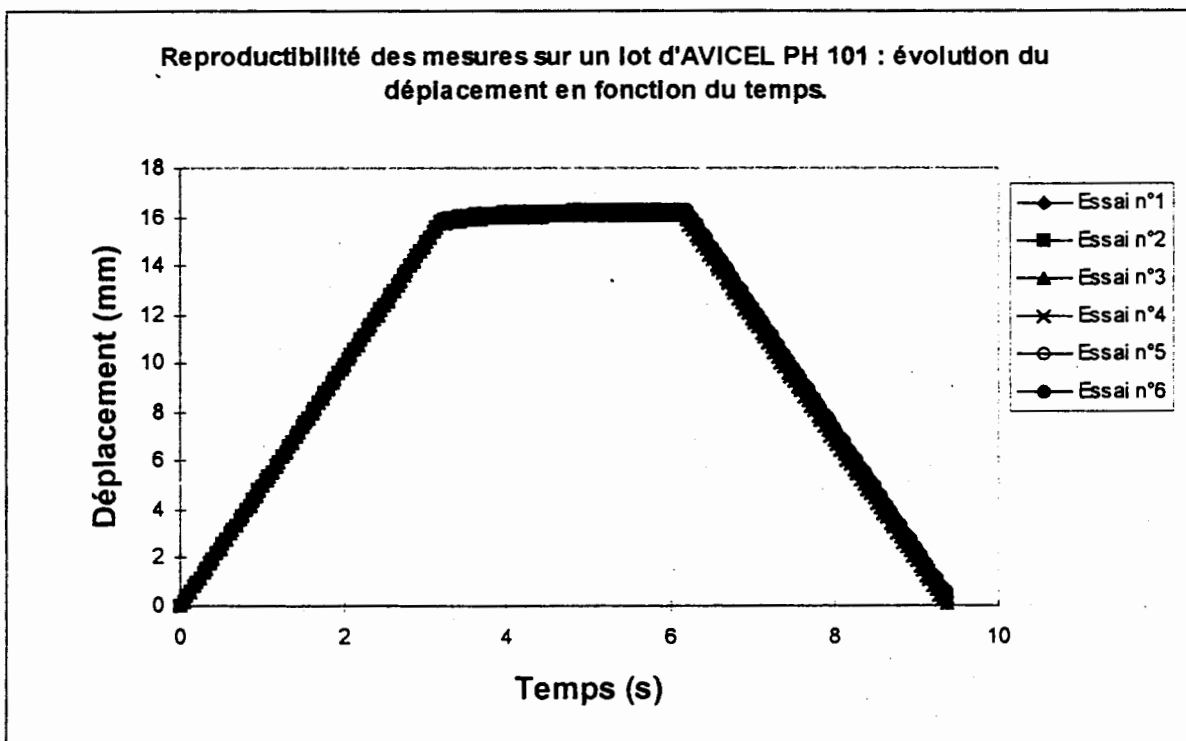


Figure 2 : Evolution du déplacement en fonction du temps

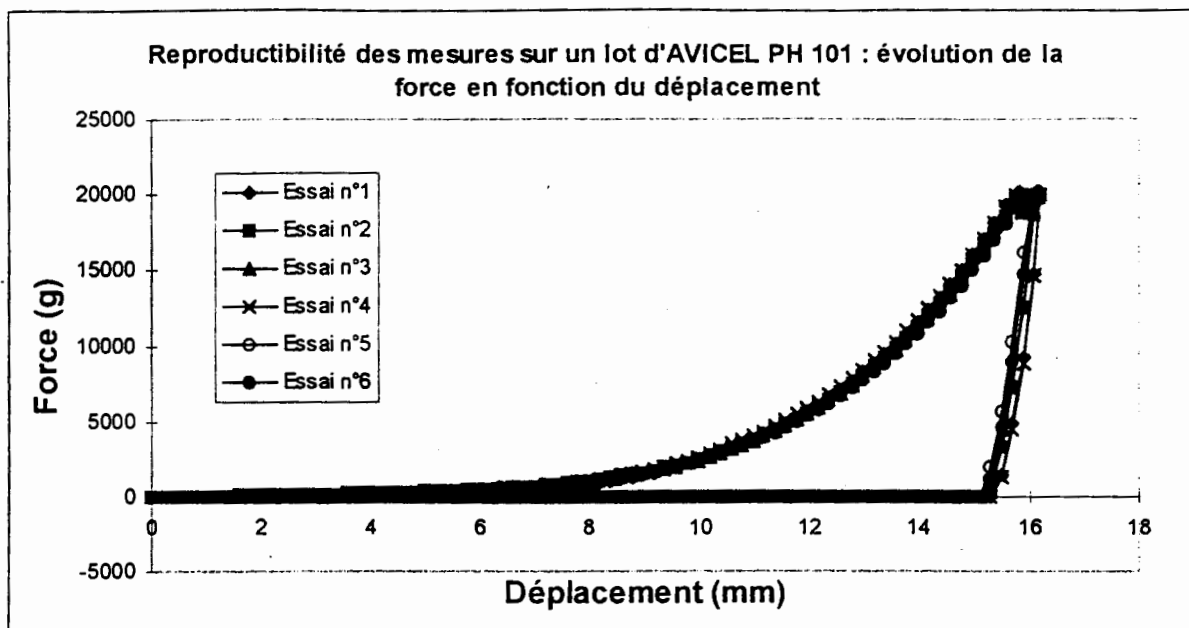


Figure 3 : Evolution de la force en fonction du déplacement

Les résultats font apparaître la très bonne reproductibilité des mesures, et ceci sous les trois représentations.

### 3) Comparaison de produits de natures différentes :

Ces essais ont consisté à vérifier le pouvoir discriminant de la méthode sur des produits de nature différente (un lactose et une cellulose). Cette séparation est dans un premier temps qualitative, la modélisation n'étant pas un objectif prioritaire. Nous avons comparé les comportements, dans les conditions expérimentales définies par les essais préliminaires, du Lactose FAST-FLO\* et de l'AVICEL PH 101\*\* lot 12 155. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures 4 et 5.

L'analyse de la Figure 4 permet de constater que les distances de tassement relatives de l'AVICEL et du Lactose sont très nettement différenciées. De même, les phases de consolidation se démarquent entre les deux produits comparés.

La Figure 5 montre que les distances d'enfoncement du poinçon sont très différentes pour les deux produits (10 et 16 mm). Les variations de distances d'enfoncement au cours du fluage sont également différentes (voir Figure 9).

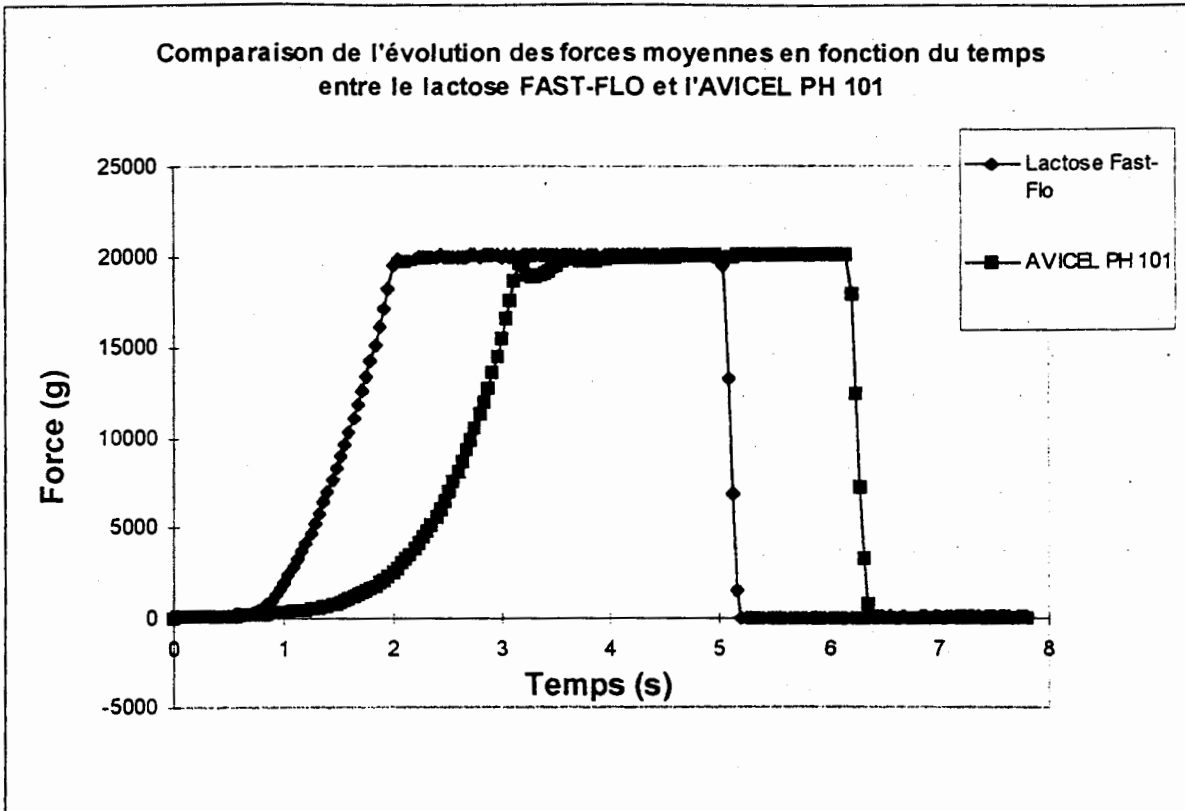


Figure 4 : Comparaison des évolutions des forces en fonction du temps pour le lactose et la cellulose.

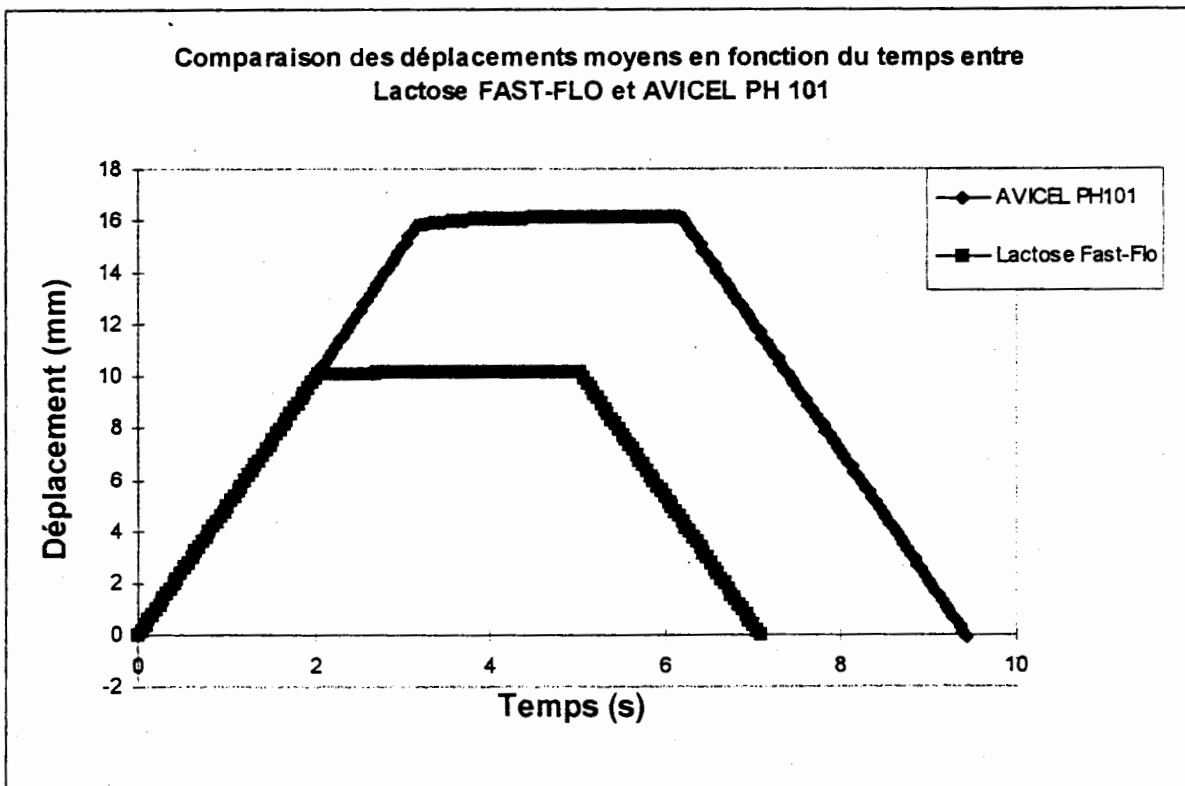


Figure 5 : Comparaison des déplacements en fonction du temps pour le lactose et la cellulose.

Les résultats font apparaître des différences de comportement très nettes entre les deux produits.

4) Comparaison de produits de même nature mais d'origine ou de lots différents.

Ces essais ont consisté à vérifier le pouvoir discriminant de la méthode sur des produits de même nature, mais d'origine, de granulométrie, ou de numéro de lot différents. Les produits choisis sont l'AVICEL PH 101\*\*, l'AVICEL PH 102\*\*\*, et le VIVACEL PH 101\*\*\*\*. Six produits ont donc été comparés.

Trois modes de représentation des résultats sont retenus :

- déplacement du poinçon, en fonction du temps (fluage) (Figure 6). Cette représentation ne permet de séparer que trois groupes de produits. Le VIVACEL est nettement distinct des autres (graphe supérieur). Le graphe intermédiaire correspond aux AVICEL PH 101 et à l'AVICEL PH 102 lot 15 495. Enfin, le graphe inférieur correspond aux AVICEL PH 102 lots 14 125 et 14 166. Il faut donc envisager une autre représentation pour améliorer la séparation des produits.

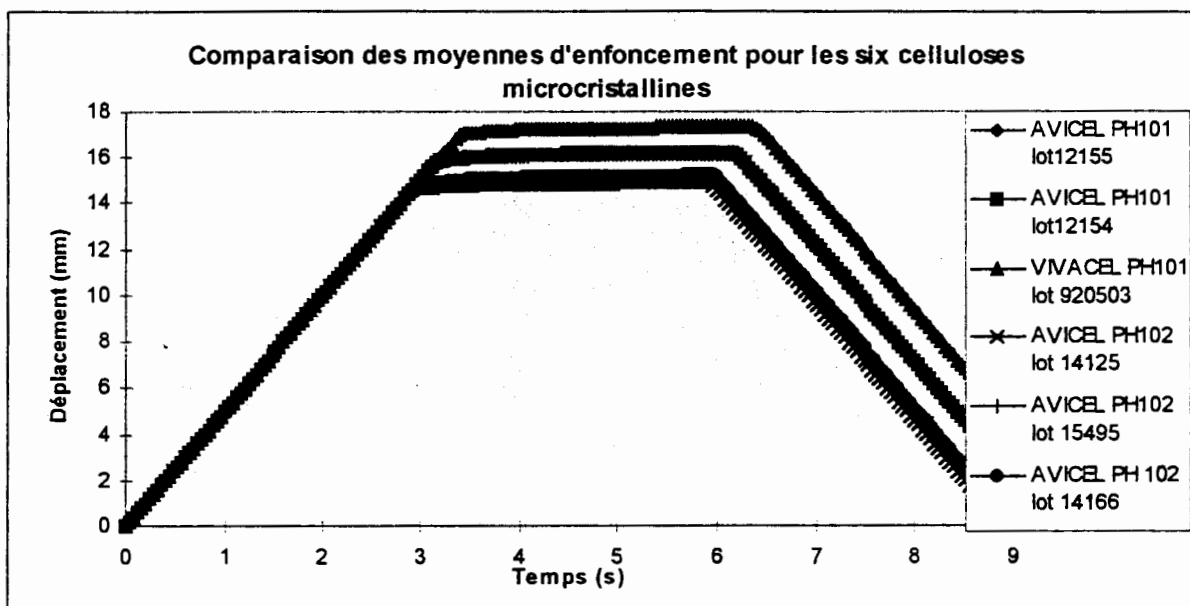


Figure 6 : Evolution du déplacement en fonction du temps

- évolution de la force, en fonction du temps (Figure 7). L'étude des phases de tassement et des phases de consolidation, permet de séparer les différents produits, et d'observer leurs caractères relatifs. Les six produits sont tous séparés. On retrouve néanmoins les observations faites à la Figure 6, à savoir que l'AVICEL PH 102 lot 15 495 est proche des AVICEL PH 101.
- évolution de la force, en fonction du déplacement du poinçon (Figure 8). Cette représentation permet de séparer très nettement tous les produits. De plus, on visualise le retour élastique, ainsi que l'obtention, dans certains cas, de la force maximale avant le déplacement maximal. On accède aussi par cette représentation au travail de consolidation (aire sous la courbe, entre l'origine et le point d'enfoncement maximum) (voir Figure 10). On retrouve encore une fois les groupes précédents.

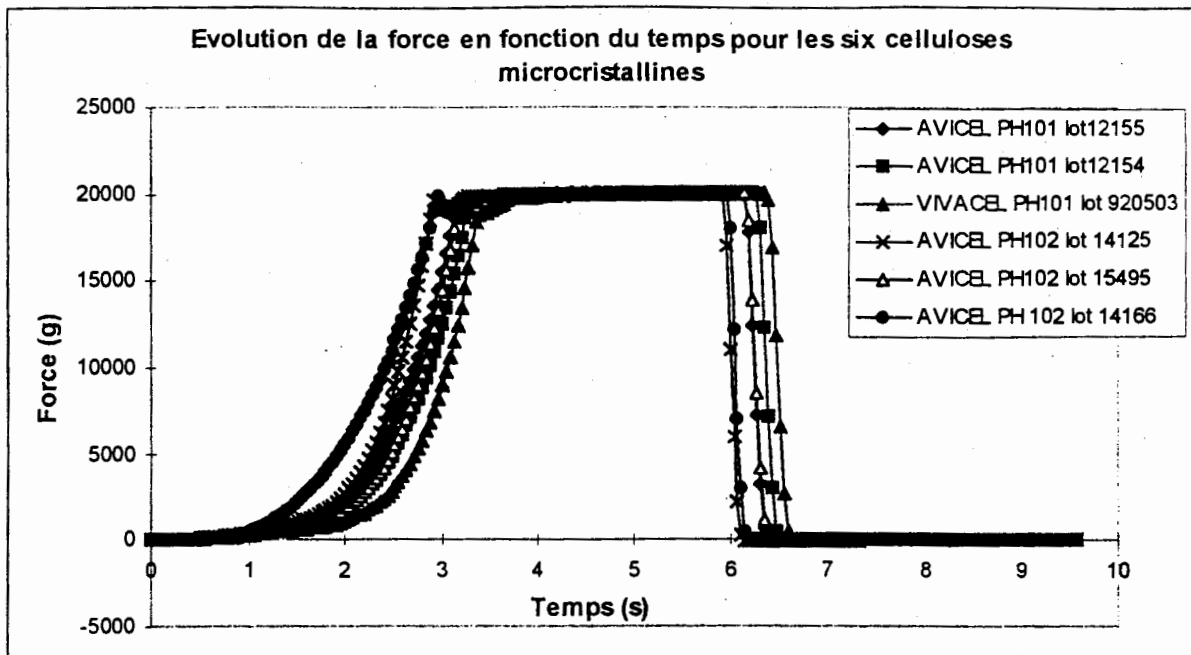


Figure 7 : Evolution de la force en fonction du temps.

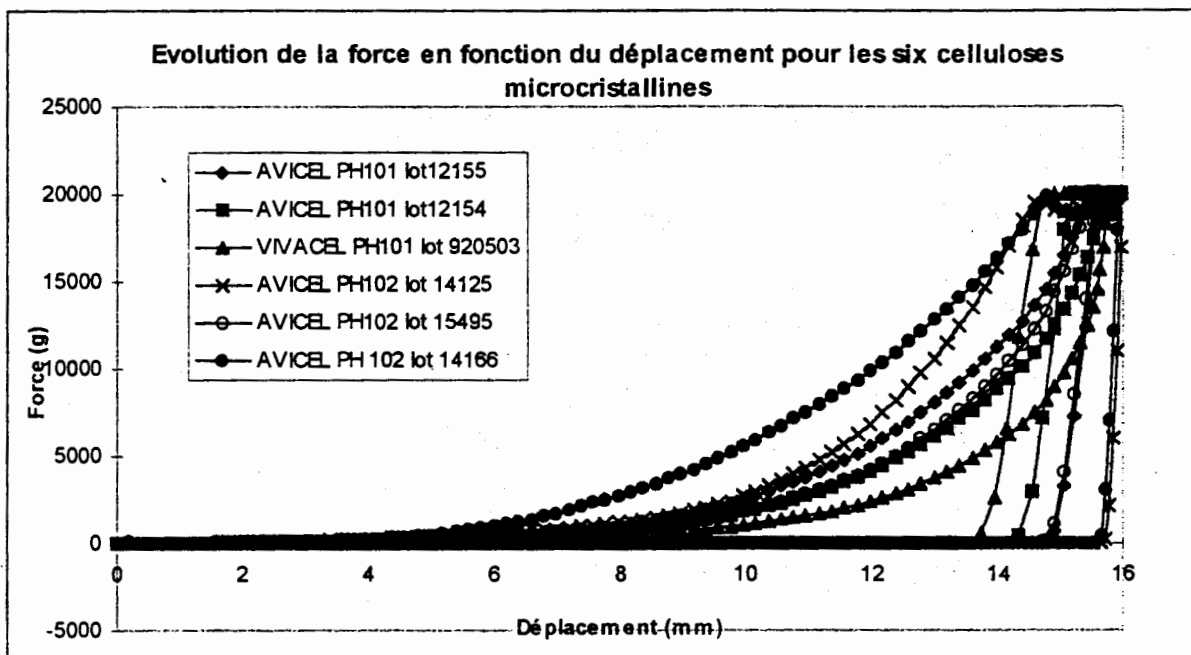


Figure 8 : Evolution de la force en fonction du déplacement.

Les résultats font apparaître une bonne à très bonne différenciation des six produits. De plus, l'analyse de la variation de la distance d'enfoncement au cours des trois secondes de fluage ( $\Delta H$ ), rapportée à l'enfoncement initial à 20000 gf ( $H$ ), a permis de représenter et de séparer chaque produits. Le caractère plus plastique des celluloses par rapport au lactose a donc pu être mis en évidence (Figure 9).

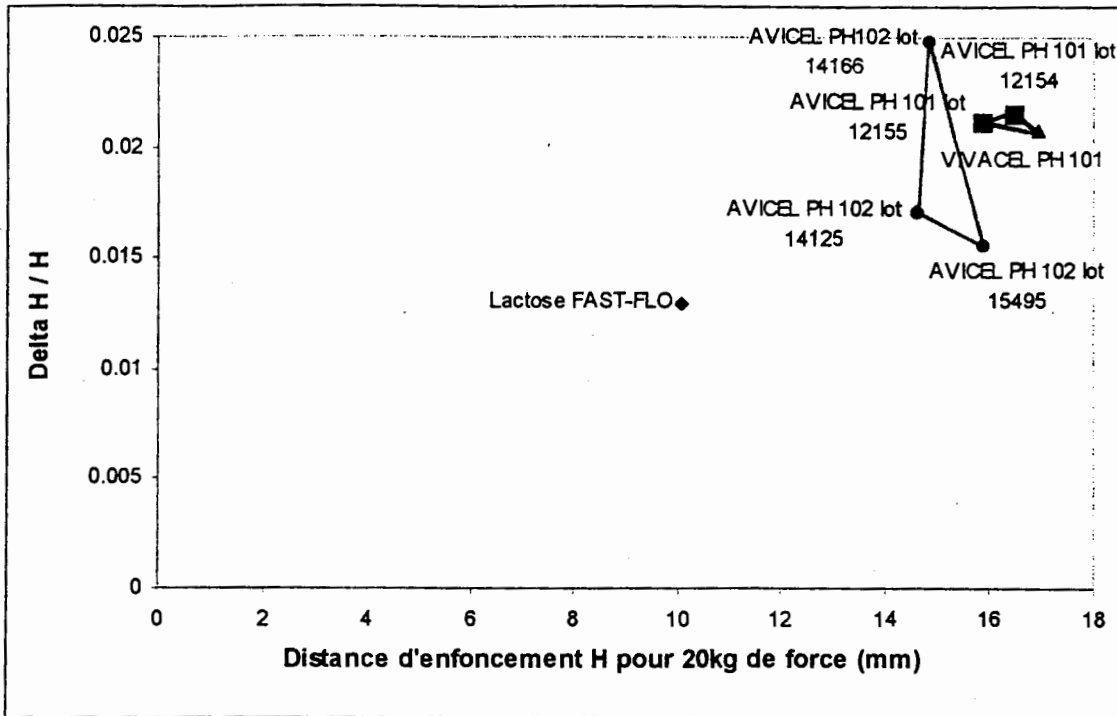


Figure 9 : Séparation des produits grâce à leur évolution pendant le fluage  
 (◆ = Lactose, ■ = AVICEL PH 101, ▲ = VIVACEL, ● = AVICEL PH102, pour les Figures 9 et 10).

On peut également exprimer le travail de consolidation en fonction de la distance d'enfoncement nécessaire pour obtenir 20000 gf (H) (Figure 10). On retrouve l'AVICEL PH 102 lot 15 495 regroupé avec les AVICEL PH 101 (voir Figures 6,7,8). La séparation lactose-celluloses est aussi très bonne.

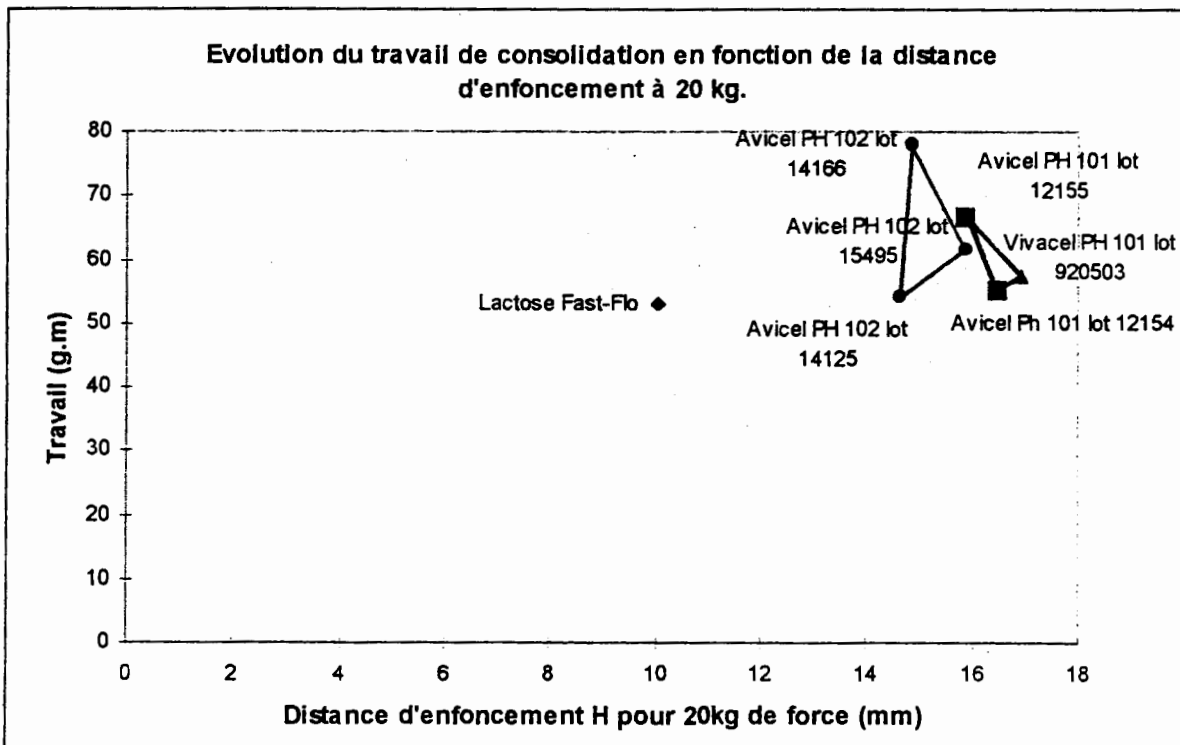


Figure 10 : Expression du travail de consolidation en fonction de la distance d'enfoncement.



## V) CONCLUSION :

Les résultats obtenus lors de cette étude, démontrent que les objectifs de l'étude, à savoir :

- mise au point d'une méthodologie d'étude des poudres à l'aide d'un analyseur de texture.
  - recherche de caractéristiques rhéologiques de poudres pertinentes et discriminantes.
  - compréhension des mécanismes impliqués dans la densification.
- sont atteints, comme nous l'avons démontré précédemment, et validés.

Cette méthode trouve donc sa place dans des études fondamentales.

Mais elle peut également s'inscrire dans un cadre analytique, pour discriminer des produits voisins, ou affiner les exigences du cahier des charges des fournisseurs.

## Références Bibliographiques :

1 - NAJID M.: « Caractérisation de lactoses et de celluloses pour compression », Thèse 96 / TOU 3 / 2005 .

2 - Pharmacopée Française Xème édition

V.5.5.4. : densité apparente

V.5.5.5. : écoulement

V.5.5. : taille des particules

3 - D. BORDI, J. BOUTON, A. COOLEN, F. LAURENÇON-COURTEILLE, P. MICHAUD, F. RODRIGUEZ, JL. GROSSIORD.

« Essais d'adaptation de méthodes rhéologiques au contrôle de substances auxiliaires ».

Nouv. Dermatol. 1995 ; 14 : 530-533.

4 - M. TOBYN, J. JOHNSON et S. GIBSON.

« Utilisation de l'Analyseur de Texture TA.XT2 en recherche mucoadhésive ».

International Labmate, 1993, XVII, 35-37.

**COMPORTEMENT MICRO-MACROSCOPIQUE D'UN ASSEMBLAGE COLLE  
DE TYPE ESCALIER SIMPLE.  
CARACTERISATION ET MODELISATION DE L'INTERPHASE  
ADHESIF/SUBSTRAT. \***

**F. BOUNYAVONG<sup>1</sup>, Y. GILIBERT<sup>2</sup>, B. FARGETTE<sup>3</sup>.**

*Université de Reims Champagne-Ardenne*

*Equipe de Recherche en Comportement Mécanique des Matériaux et des Structures  
(ER-CM2S), Laboratoire de Science des Matériaux (LSM/GM2S).*

**Résumé:** Les propriétés mécaniques des structures collées dépendent en particulier de la rugosité des subjectiles engendrée lors de leur élaboration. Nous étudions l'influence des dimensions des aspérités de la rugosité, sur le comportement mécanique fin des assemblages collés, du type escalier simple, sollicités en traction monotone. Notre méthodologie scientifique, basée sur l'extensométrie et l'émission acoustique simultanées, permet de déterminer les différentes phases de celui-ci (**domaine élastique global, amorçage, croissance et propagation des microfissures au sein du joint, propagation rapide des criques et rupture ultime**). Nos résultats expérimentaux sont confrontés aux théories déjà existantes afin d'en définir leur domaine d'adéquation avec le comportement réel.

**Abstract:** Mechanical properties of adhesive joints are dependent on the geometry of surface defects caused during manufacture of adherends. We study the influence of surface roughness of the adherends, on the fine mechanical behaviour of stepped single lap joints subjected to a uniaxial tensile load. **The elastic limit, the beginning of microcracks and their propagation up to failure** are determined by experimental methods based on strain gauges measurements and acoustic emission. The agreement between experimental results and theoretical strain fields solutions is discussed.

**Mots clés:** Assemblages collés. Expérimentation, extensométrie et émission acoustique simultanées. Influence de la rugosité. Amorçage et propagation des microfissures en régime stable. Amorçage du régime instable et rupture.

---

<sup>1</sup> Doctorant conférencier, <sup>2</sup> Professeur, responsable de ER-CM2S, <sup>3</sup> Maître de Conférences.

\* Communication prononcée lors des « Premières Journées Jeunes Rhéologues », AUTRANS, les 6-7 Juin 1996.

## Introduction.

Le but de notre recherche est d'étudier la corrélation entre la microstructure de l'interphase adhésif/substrat et les performances mécaniques des assemblages collés du type escalier simple, sollicités en traction monotone. Les caractéristiques des subjectiles (surfaces élaborées par un procédé reproductible sur lesquelles on applique l'adhésif) jouent un rôle prépondérant dans le développement de l'adhésivité. Les aspérités de la surface recevant la colle doivent être élaborées avec précision afin d'obtenir une rugosité adaptée à la granulométrie des charges minérales (ou élastomères) contenues dans l'adhésif [2,3,7]. Cette situation confère aux différentes phases qui entrent en contact au moment du collage, une meilleure affinité chimique; ce qui se traduit par un mouillage optimal des subjectiles par l'adhésif.

Nous faisons varier la morphologie de l'interphase par voie mécanique (traitement par sablage). L'élaboration d'une méthodologie expérimentale scientifique fondée sur l'extensométrie à jauges électriques et l'émission acoustique en simultanément permet de confronter la modélisation (élaborée dans le domaine élastique global) avec le comportement mécanique fin réel [3,4,5] et de déterminer l'état de surface optimal qui confère à l'assemblage la résistance mécanique maximale [2,5,6,7].

### 1. Elaboration des corps d'épreuve.

Les substrats, en alliage d'aluminium (AU4G) sont usinés dans des barreaux identiques (section 10×10 mm) par électroérosion afin d'obtenir la longueur de recouvrement et l'épaisseur de joint adéquates ( Figure 1). Leurs propriétés mécaniques sont les suivantes:

- Module d' YOUNG:  $E_T=72000$  MPa
- Coefficient de POISSON:  $\nu_T=0.31$

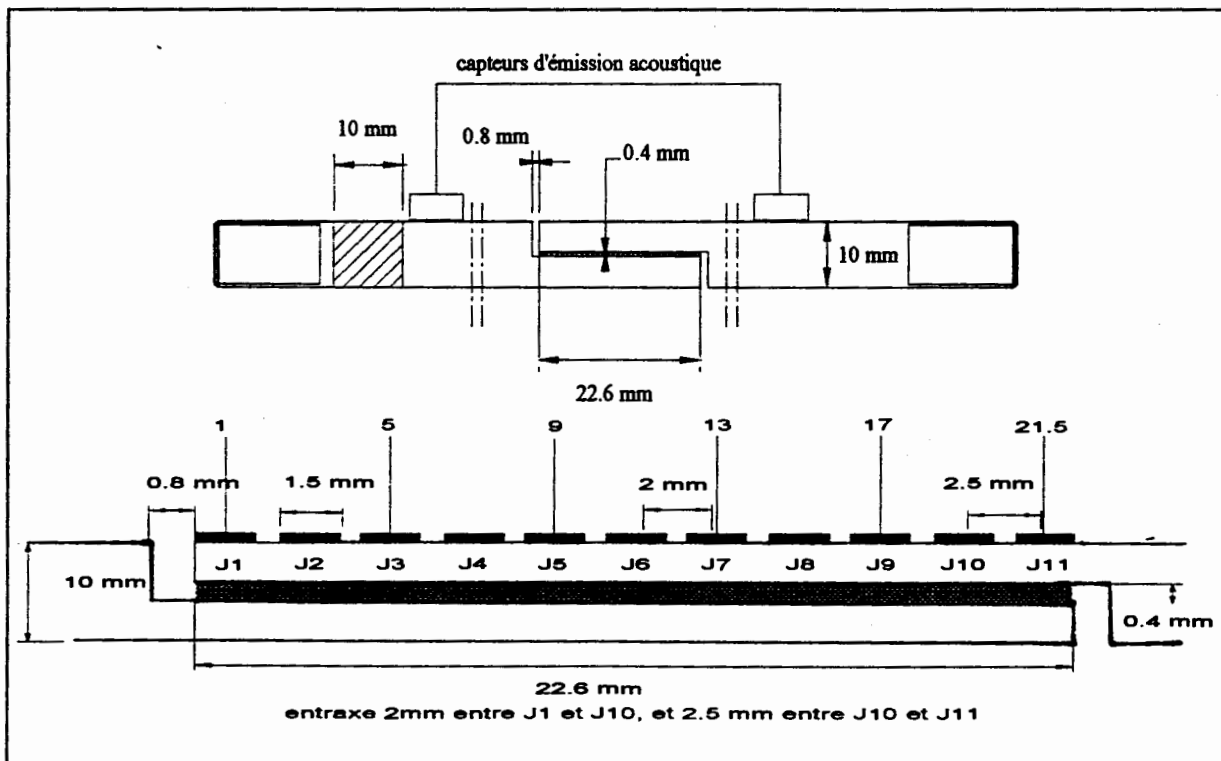


Figure 1: Assemblage collé du type « escalier simple ». Dimensionnement du corps d'épreuve. Localisation des capteurs d'émission acoustique. Localisation des jauges électriques d'extensométrie  $J_n$  ( $n = 1$  à 11).

L'adhésif utilisé (Eponal 317) est une résine époxyde bicomposant chargée, polymérisant à température ambiante ( $20 \pm 1^\circ \text{C}$ ). Son comportement mécanique est du type fragile à viscoélasticité peu marquée. Le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'adhésif durci sont déterminés à l'aide d'éprouvettes de traction normalisées (NF.A03151); ils ont pour valeurs respectives  $E_J=5800 \text{ MPa}$  et  $\nu_J=0.33$ .

Après la découpe par électroérosion, les subjectiles des supports à assembler subissent successivement deux traitements mécaniques de surface, reproductibles. Ils consistent en un polissage au papier abrasif de grade 800, suivi d'un sablage effectué à l'aide de particules de corindon dont le diamètre moyen est différent pour chaque cas analysé. Les différentes granulométries des sables utilisées AVB 400, AVB 220, AVB 150 et AVB 90 (valeurs en meshes) correspondent respectivement à des diamètres moyens de  $64 \mu\text{m}$ ,  $115 \mu\text{m}$ ,  $169 \mu\text{m}$  et  $282 \mu\text{m}$ ; elles permettent d'obtenir ainsi des surfaces dont la rugosité totale varie de 3 à  $16 \mu\text{m}$ .

## **2. Méthodologie scientifique expérimentale.**

### **2.1. Principe de la technique d'extensométrie à jauges électriques.**

Dans le cas des assemblages collés, il est délicat d'évaluer les déformations à l'interface métal/adhésif par des capteurs à jauges électriques sans perturber le développement des liaisons qui se forment au sein de l'interphase de la structure collée. La technique consiste alors à mesurer, à l'aide de jauges électriques installées par collage sur la surface libre des substrats, les déformations superficielles. Cette méthode permet de déterminer d'une manière indirecte et avec une grande précision, la variation des déformations et des contraintes du joint de colle. En effet, les substrats, dans le cas de l'assemblage collé à supports rigides, restent généralement dans le domaine des déformations élastiques. Par conséquent, tout changement d'état au sein du joint se traduit par une perturbation (perte de linéarité, changement de signe) sur la courbe de l'effort appliqué en fonction de la microdéformation superficielle enregistrée au droit de la zone du joint considéré [2]. L'extensométrie permet donc de localiser les zones où s'amorcent les premières fissures et le seuil à partir duquel elles se propagent. Cette étude est réalisée à partir des courbes ( $F=f(\epsilon)$ ) obtenues pour chaque jauge électrique. L'amorçage d'une fissure est caractérisé, sur la courbe ( $F=f(\epsilon)$ ), par le premier changement de pente et la propagation des criques par le changement de signe de  $\frac{dF}{d\epsilon}$ . [2,3,4,5].

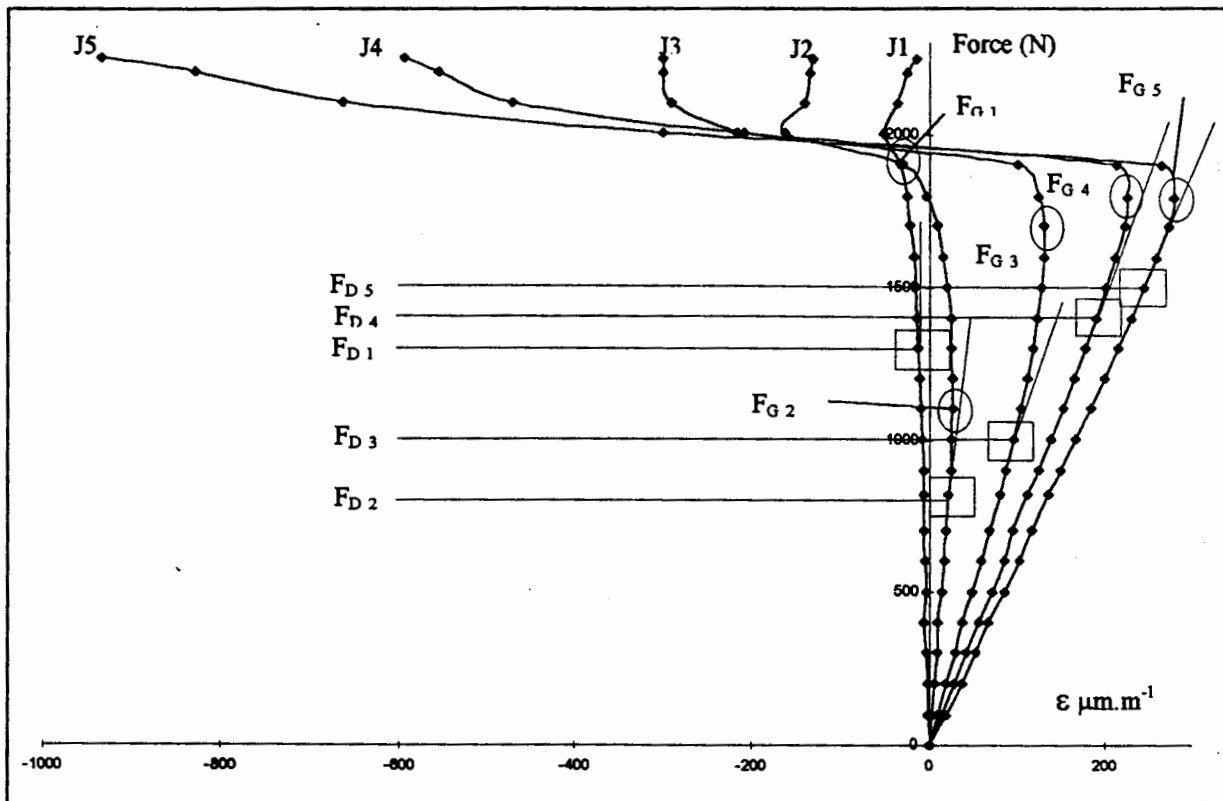
### **2.2. Analyse expérimentale.**

Afin de déterminer avec précision l'évolution des microdéformations le long du recouvrement, nos éprouvettes sont instrumentées d'une chaînette d'onze jauges longitudinales de type 2/120 KY.13 H.B.M de pas 2 mm. L'emplacement de celles-ci est noté sur la figure 1.

L'ensemble des capteurs est relié à un système d'acquisition et d'analyse des données VISHAY 4000. Ainsi instrumentés, les corps d'épreuve sont soumis à l'essai de traction monotone à température ambiante ( $20 \pm 1^\circ \text{C}$ ), à une vitesse de montée en charge constante de  $300 \text{ N/min}$  ( $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ). D'autre part, l'endommagement du joint en cours de traction s'accompagne d'une émission acoustique (E.A). Nous l'analysons à l'aide de capteurs (E.A) disposés sur la surface externe de la structure collée, de part et d'autre du joint (Figure 1). Ainsi, quand l'effort de traction croît au delà du domaine élastique, l'amorçage progressif et la croissance des microfissures produisent une activité acoustique qui va en s'intensifiant jusqu'à l'apparition du régime instable. Celle-ci devient alors très importante jusqu'à la rupture ultime de l'éprouvette sollicitée.

### 3. Résultats expérimentaux.

Les figures 2a et 2b représentent les variations de la déformation superficielle mesurées par les jauges  $J_n$  ( $n=1$  à 11) en fonction de l'effort appliqué au corps d'épreuve, dans le cas d'une surface électroérodée, polie et sablée avec le sable du type AVB 220. Nous noterons  $F_{Dn}$  et  $F_{Gn}$ , respectivement les seuils d'amorçage des microfissures en régime stable et d'apparition du régime instable ( seuil à partir duquel les microfissures se rejoignent pour former des criques qui se développent rapidement au voisinage de la rupture ultime de l'assemblage) au niveau de la jauge  $J_n$ .

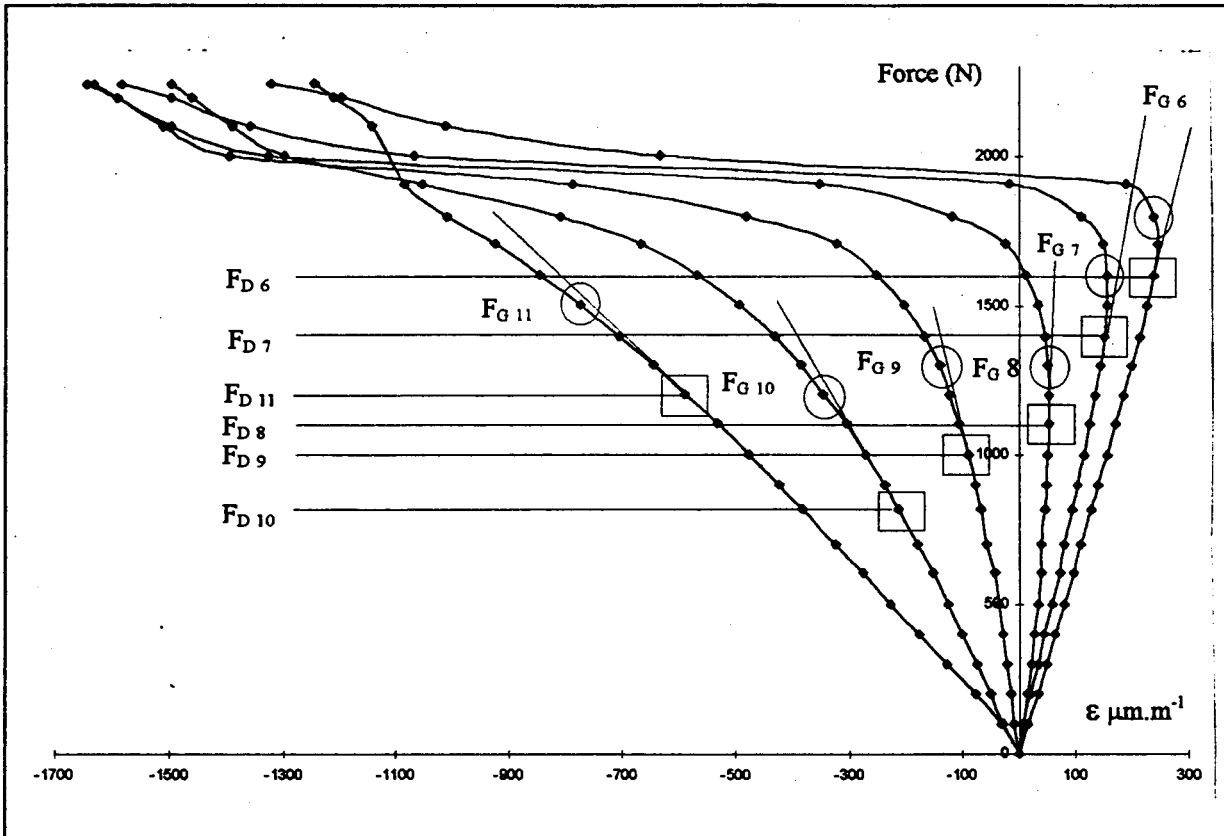


**Figure 2a:** Microdéformations superficielles  $\epsilon$  pour les jauges  $J_1$  ( $x_1=1$  mm) à  $J_5$  ( $x_5=9$  mm). Détermination des seuils caractéristiques  $F_{Dn}$ ,  $F_{Gn}$  et  $F_R$ .

Lorsque l'effort de traction croît de 0 à 800 N, les jauges  $J_1$  à  $J_{11}$  ( $x_1=1$  mm à  $x_{11}=21.5$  mm) indiquent un comportement élastique linéaire sur la plus grande partie du recouvrement de l'assemblage collé. A partir de 800 N, la perte de linéarité de la courbe ( $F=f(\epsilon)$ ), décelée au niveau de la jauge  $J_2$  ( $x_2=3$  mm) située au voisinage de l'extrémité du bord libre, indique l'amorçage d'une microfissure ( $F_{D2}=800$  N,  $x_2=3$  mm). Pour une charge appliquée variant de 1000 à 1600 N, les jauges  $J_3$  à  $J_5$  ( $x_3=5$  mm à  $x_5=9$  mm) et  $J_9$  à  $J_6$  ( $x_9=17$  mm à  $x_6=11$  mm) présentent des courbes possédant des seuils  $F_{Dn}$  (Figure 2.a et 2.b) dont le niveau augmente lorsque  $x_n$  ( $J_n$  pour  $n=3$  à 5 et  $n=9$  à 6) tend vers l'abscisse du centre de l'éprouvette,  $x=11.3$  mm. Nous notons le premier changement de signe de  $\frac{dF}{d\epsilon}$  au niveau de la jauge  $J_2$ , soit  $F_{G2}$ .

Ce seuil caractérise l'apparition dans cette zone ( $x_2=3$  mm). de la propagation rapide des criques conduisant à la rupture finale.

Quand la charge appliquée croît de 1600 à 1850 N, les jauges  $J_3$  à  $J_5$  et  $J_9$  à  $J_6$  indiquent des seuils  $F_{Gn}$  dont les valeurs augmentent de manière progressive, au fur et à mesure que l'on se rapproche du centre de l'éprouvette.



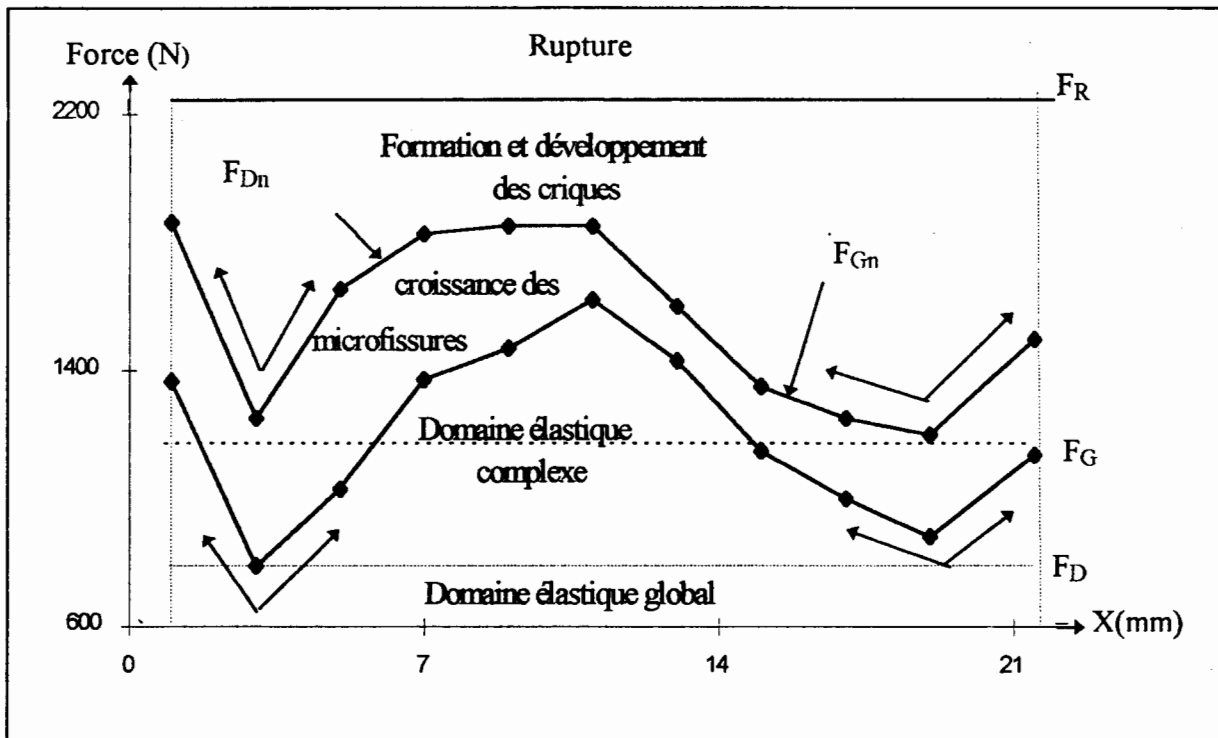
**Figure 2b.:** Microdéformations superficielles  $\epsilon$  pour les jauges  $J_9$  ( $x_9=17$  mm) à  $J_6$  ( $x_6=11$  mm). situées du bord chargé vers le centre de l'éprouvette. Détermination des seuils caractéristiques  $F_{Dn}$ ,  $F_{Gn}$  et  $F_R$ .

La détermination des seuils d'apparition des microfissures  $F_{Dn}$  et de propagation des criques  $F_{Gn}$  pour chaque jauge  $J_n$  ( $n=1$  à 11) située le long du recouvrement permet de définir les différentes phases de l'endommagement du joint de la structure collée lorsque la charge appliquée varie de 0 à la charge de rupture,  $F_R=2250$  N. Ces différents domaines sont représentés sur la figure 3.

En notant la position des jauges le long du recouvrement en abscisse et la valeur de l'effort de traction, en ordonnée, nous avons représenté pour chacune d'elles, d'une part la valeur  $F_{Dn}$  de la force d'amorçage des microfissures dans le joint et, d'autre part, la valeur  $F_{Gn}$  de la force au début de la propagation des criques. Les zones situées en dessous de la courbe ( $F_{Dn}$ ), ont un comportement élastique. Dans la partie délimitée par les courbes ( $F_{Dn}$ ) et ( $F_{Gn}$ ), les premières microfissures en régime stable, apparaissent préférentiellement au voisinage des extrémités du recouvrement et se propagent (en régime stable) plus rapidement vers le centre de

l'éprouvette. Ce domaine est celui de l'amorçage des microfissures qui se développent progressivement jusqu'à leur taille critique. Au delà de ( $F_{Gn}$ ), apparaît le régime instable; celui au cours duquel les microfissures se rejoignent pour former des criques, qui se propagent rapidement et entraînent la ruine de l'assemblage collé.

D'autre part, au cours de l'essai de traction, l'émission acoustique débute pour un effort égal à 800 N. Cette valeur correspond bien à l'amorçage des premières microfissures au niveau de la jauge 2 ( $x_2=3$  mm),  $F_{D2}= 800$  N.



**Figure 3:** Détermination des différents domaines du comportement micro-macroscopique de l'assemblage collé du type escalier simple.

#### 4. Influence de la rugosité sur les seuils d'amorçage et de propagation des microfissures.

La méthodologie précédemment décrite est appliquée à l'étude de l'influence de la rugosité des subjectiles sur les différents seuils d'amorçage et de propagation des microfissures au sein de l'adhésif. Chaque sable appliqué ( avec un processus bien déterminé [2] et reproductible) sur les subjectiles électroérodés et polis, crée une rugosité reproductible différente en fonction de son diamètre moyen. Par conséquent, les interphases adhésif/métal, déterminées par la forme et les dimensions des aspérités de la rugosité sont différentes; elles confèrent aux structures, qui ne diffèrent que par leur interphase, des propriétés mécaniques différentes. Nous caractérisons chacun des corps d'épreuves par l'apparition des premiers seuils  $F_D$ ,  $F_G$  et la force de rupture  $F_R$ . Nous avons reporté ceux-ci sur la figure 4a pour l'ensemble des cinq états de surface considéré ( $d=0$  correspond à l'état électroérodé, poli et non sablé). L'éprouvette possédant le subjectile, électroérodé, poli et sablé avec le sable du type AVB 220 (diamètre moyen 115  $\mu$ m) possède la meilleure résistance à l'amorçage des microfissures ( $F_D=800$  N au niveau de la jauge  $J_2$ ,  $x_2=3$  mm). Celle-ci est le siège de l'apparition du régime instable la plus tardive ( $F_G=1150$  N au niveau de la jauge  $J_2$  ( $x_2=3$  mm)). Elle possède aussi la meilleure

résistance à la rupture. D'une façon générale, dans tous les cas, les seuils d'apparition des microfissures, de début de propagation des criques et la rupture ultime des échantillons analysés sont très bien corrélés. Il est remarquable que l'on obtienne la résistance maximale à l'amorçage des microfissures lorsque la rugosité totale du subjectile a pour valeur  $R_t = 7 \mu\text{m}$ ; c'est à dire celle de la dimension du diamètre moyen des charges minérales contenues dans l'adhésif (figure 4b). Ce résultat est important, en effet Y. GILIBERT [2] d'une part, et S. HALFAOUI [7] d'autre part, ont déterminé le même type de propriété avec le même adhésif (EPONAL 317) pour respectivement, la structure à double recouvrement et l'assemblage en sifflet.

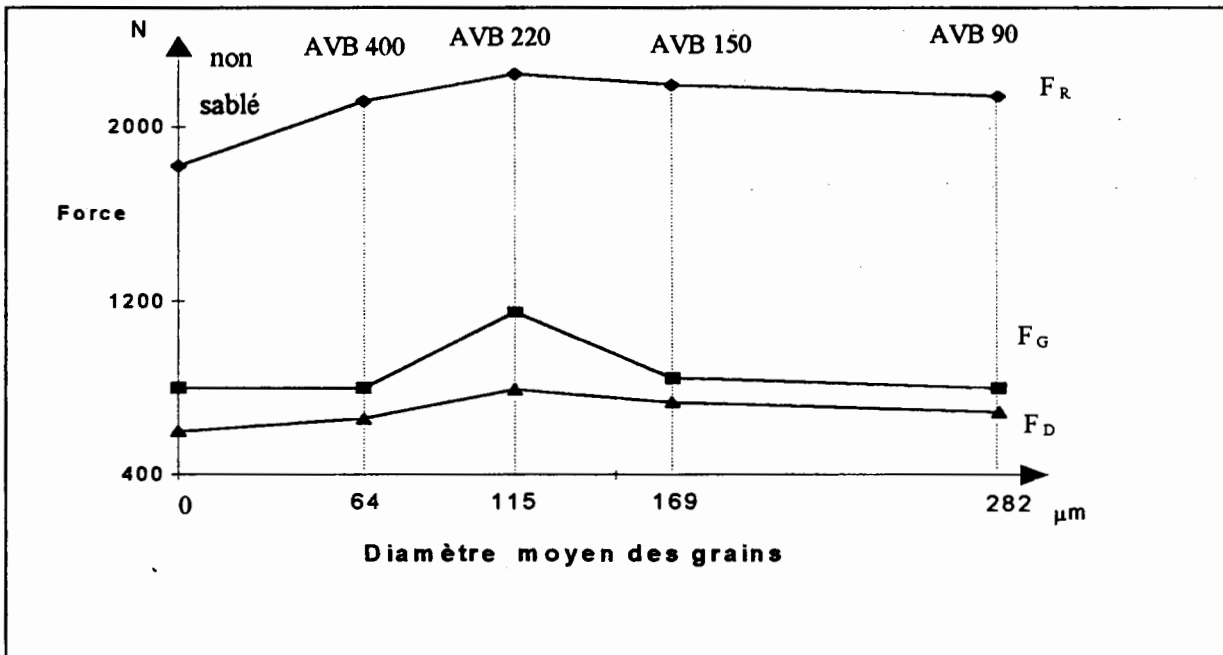


Figure 4.a: Influence de la granulométrie du sable utilisé pour l'élaboration des subjectiles, sur les seuils d'amorçage, de propagation et de rupture des corps d'épreuve analysés.

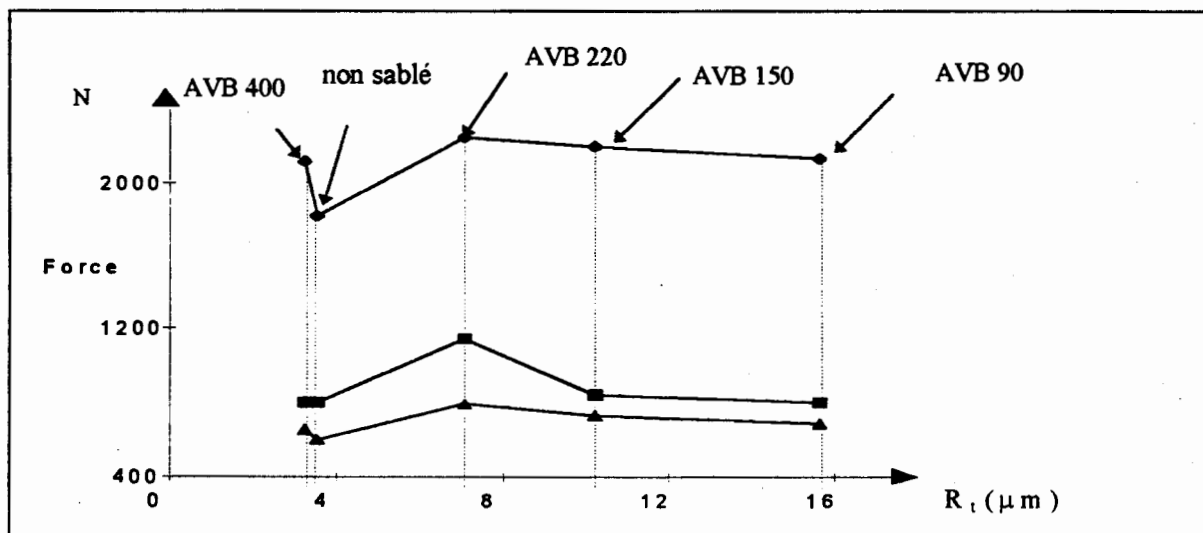
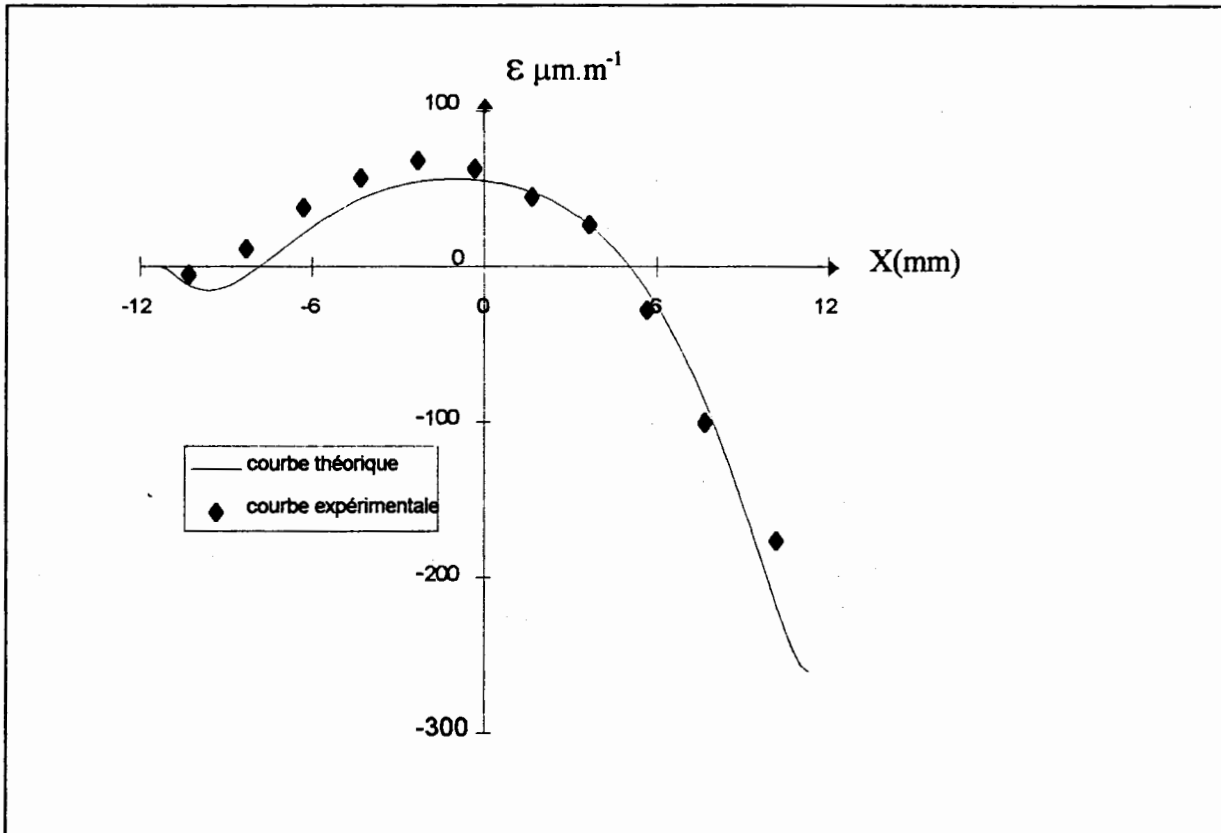


Figure 4.b.: Evolution des seuils d'amorçage, de propagation et de rupture en fonction de la rugosité totale des subjectiles.



### 5. Confrontation théorie-expérience.

Dans le domaine élastique, les études antérieures [1,5,6] ont permis de déterminer le champ de contraintes au sein du joint et plus particulièrement au voisinage des extrémités du recouvrement. Si la plupart des solutions analytiques présentent l'inconvénient de ne pas vérifier toutes les conditions aux limites (notamment l'annulation de la contrainte de cisaillement aux bords libres du joint); elles mettent toutes en évidence, pour ce type d'assemblage, le phénomène de concentrations de contraintes au voisinage des extrémités. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus (pour l'état électroérodé, poli et sablé avec le sable du type AVB 220) et relatifs aux microdéformations déterminées le long du recouvrement dans le domaine élastique global (par exemple pour un effort appliqué  $F=400$  N), sont reportés sur la figure 5.



**Figure 5.:** Confrontation de la théorie[6] avec le comportement réel de la structure du type escalier simple. Courbe  $\epsilon=f(X)$ . Microdéformations superficielles en fonction de l'abscisse le long du recouvrement pour  $F=400$  N ( domaine élastique global).

La confrontation de la théorie [6] avec nos résultats expérimentaux, confirme une adéquation satisfaisante des calculs avec le comportement réel sur une très grande partie de la longueur de recouvrement. Il apparaît que ceux-ci ne sont pas adaptés au comportement réel complexe des extrémités (effets de bords et angulaires) qui semblent très difficiles à modéliser. Notre analyse montre aussi que le calcul n'est pas adapté pour prendre en compte les différentes rugosités de l'interphase adhésif/ AU4G obtenues à l'aide de différents sables. En effet, nous observons pour chaque éprouvette, des déformations superficielles et des résistances à l'amorçage aux microfissures, différentes.

## 6. Conclusion

Les résultats de nos recherches ont permis de mettre en évidence les relations qui existent entre l'état microstructural des substrats et de l'adhésif, la rugosité des subjectiles et la taille des charges minérales contenues dans l'adhésif. En particulier, il existe une rugosité optimale ( $R_a = 7 \mu\text{m}$ ), de l'ordre de grandeur du diamètre moyen des charges minérales ( $d=10 \mu\text{m}$ ), qui confère à l'assemblage la résistance maximale à l'amorçage des microfissures dans l'adhésif. Celle-ci est corrélée aux seuils d'apparition du régime instable et de rupture ultime de la structure collée. Notre méthodologie scientifique permet donc de caractériser la liaison interfaciale adhésif/substrat et de déterminer le traitement mécanique de surface le mieux adapté aux dimensions des charges contenues dans l'adhésif.

## Références bibliographiques.

- [1] Hart-smith L.J. : *Adhesive-bonded single lap joints*, NASA CR 112236, January 1973.
- [2] Gilibert Y. : *Contribution à l'étude de l'adhésivité de matériaux collés par l'intermédiaire de résines époxydiques*, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de l'Université de REIMS, 1978.
- [3] Gilibert Y, Verchery. G.: *Influence of Surface Roughness on Mechanical Properties of Joints*, Book: *Adhesive Joints, Formation Characteristics and Testings*, Edited by K.L.Mittal, IBM Corporation, *Plenum Press* (New York) pp 69-84,1984.
- [4] Fargette B., Gilibert Y., Rimlinger L. : *Comparison between experimental and theoretical analysis for stress distribution in adhesive bonded joints, tenon and mortise joints and single lap joints examples*, International Adhesion Symposium in JAPAN, 6-10 November 1994.
- [5] Berdah C., Gilibert Y., Rigolot A. : *Single lap adhesive bonded joint with axial and transverse symmetries. A theoretical and experimental analysis*, Mechanics Colloquium 227, SAINT-ETIENNE, 31aug-2 sept, 1987.
- [6] Bensaïd A., Gilibert Y., Klein M.L.L. : *EUROMECH*, 1st European Solids Mechanics Conference, 9th-13th sept, Munchen, Allemagne, 1991.
- [7] Gilibert Y., Halfaoui S., Klein M.L.L. : *XX<sup>e</sup> Congrès FATIPEC organisé par l'A.F.T.P.V.A*, revue « Double Liaison », tome XXXVII, n° 417-418, pp.48/202 à 203/49, 1990.